

TESIS DE LA UNIVERSIDAD
DE ZARAGOZA

2023

80

Daniel Joven Sancho

Trifluorometil Derivados de Ag(III)

Director/es

Baya García, Miguel
Menjón Ruíz, Babil

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

ISSN 2254-7606



Premsas de la Universidad
Universidad Zaragoza



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

TRIFLUOROMETIL DERIVADOS DE AG(III)

Autor

Daniel Joven Sancho

Director/es

Baya García, Miguel
Menjón Ruíz, Babil

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2021

Tesis Doctoral

TRIFLUOROMETIL DERIVADOS DE Ag^{III}

Daniel Joven Sancho

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica (Universidad de Zaragoza)

Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH-CSIC)



**Departamento de
Química Inorgánica
Universidad Zaragoza**



Trifluorometil derivados de Ag^{III}

Memoria presentada por Daniel Joven Sancho, graduado en Química y Máster Universitario en Química Molecular y Catálisis Homogénea por la Universidad de Zaragoza, para optar al título de Doctor en Química Inorgánica.

Esta Tesis Doctoral se presenta en la modalidad de Tesis por compendio de publicaciones, e incluye cinco artículos publicados en revistas científicas internacionales que se encuentran indexadas en el Journal Citations Reports.

Las publicaciones incluidas en la Tesis se pueden consultar a continuación. Adicionalmente en el apéndice se encuentra la lista completa de publicaciones, así como el factor de impacto de cada una y la contribución del candidato a Doctor.

1. Homoleptic Trifluoromethyl Derivatives of Ag^I and Ag^{III}

D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, B. Menjón. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 13098-13101.

DOI: 10.1002/chem.201802960

2. M–C Bond Homolysis in Coinage-Metal [M(CF₃)₄]⁻ Derivatives

M. Baya, D. Joven-Sancho, P. J. Alonso, J. Orduna and B. Menjón. *Angewandte Chemie International Edition*. **2019**, *58*, 9954-9958.

DOI: 10.1002/anie.201903496

3. The First Organosilver(III) Fluoride: [PPh₄][(CF₃)₃AgF]

D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, J. Orduna and B. Menjón. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *26*, 4471- 4475.

DOI: 10.1002/chem.201905771

4. Stability of Ag^{III} towards Halides in Organosilver(III) Complexes

D. Joven-Sancho, M. Baya, L. R. Falvello, A. Martín, J. Orduna and B. Menjón. *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 12796-12806.

DOI: 10.1002/chem.202101859

5. The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III).

D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, J. Orduna, B. Menjón, *Angewandte Chemie International Edition*. Just Accepted.

DOI: 10.1002/anie.202112449

A mis abuelos

Agradecimientos

Se suele decir que: *el que da, no debe acordarse; pero el que recibe, nunca debe olvidar*. De este modo quiero acordarme de las personas que me han acompañado durante estos años, y que han contribuido de diferentes maneras a que este periodo de mi vida sea inolvidable.

En primer lugar, agradeceré, como es costumbre, a mis directores: Miguel Baya y Babil Menjón. De ellos recordaré las largas charlas, no siempre de ámbito científico y las grandes frases como: *si es que yo de oro no sé nada, de plata es que no tengo ni puta idea*. También quiero acordarme de todas las personas del grupo de investigación, y en especial de mis compañeros de cafés, vermut, congresos y viajes: David Campillo, Alberto Pérez, Antonio y Lorenzo.

Quizás lo que más agradezco de la Tesis es haber conocido a algunos de mis mejores amigos: Jaime, Bea, Juan Carlos y Antonio Martínez. Nuestras visitas post trabajo al Lago Ness han sido, desde luego, parte fundamental y necesaria para poder terminar. Desgraciadamente no podremos cumplir la promesa de volvernos a reencontrar todos el día de la lectura de esta Tesis, pero no te quepa duda que ese día estarás presente Antonio, así como a lo largo de todas nuestras vidas.

Mención especial merecen mis amigos de la carrera, que siempre me han apoyado, alegrándose más por mí que yo mismo. Alberto Larraz, Nicolás, Pablo Giménez, Cesar, Raquel, Carmen, Marta y Tere. Además de por todo esto, quiero agradecer a Pablo Falcon su inestimable ayuda con el material gráfico de esta Tesis.

Por último, el agradecimiento más especial se lo quiero dar a mi familia, a mi novia Pamela y a Pope, sin su apoyo y comprensión totalmente incondicional seguramente no estaría aquí.

A todos, Gracias

Resumen

Se ha llevado a cabo un amplio estudio de la química de los trifluorometil complejos de plata(III). A tal fin se ha sintetizado el complejo homoléptico de Ag^I: [PPh₄][Ag^I(CF₃)₂], para utilizarlo como producto de partida. Por reacción de este con diferentes oxidantes se han preparado tanto el derivado homoléptico [PPh₄][Ag^{III}(CF₃)₄], como los derivados heterolépticos [PPh₄][(CF₃)₃Ag^{III}Cl] y [PPh₄][*trans*-(CF₃)₂Ag^{III}X₂] (X = Cl, Br). A su vez, el complejo [PPh₄][(CF₃)₃Ag^{III}Cl] reacciona con AgF para formar [PPh₄][(CF₃)₃Ag^{III}F], que constituye el primer ejemplo de un fluoruro organometálico de Ag^{III}. Asimismo, sirve como puerta de entrada a los derivados [PPh₄][(CF₃)₃Ag^{III}X] (X = Br, I, CN, N₃) al reaccionar rápidamente con Me₃SiX. Además, el compuesto [PPh₄][(CF₃)₃Ag^{III}F] reacciona con diferentes tioles HSR, dando lugar a los derivados [PPh₄][(CF₃)₃Ag^{III}(SR)], que se descomponen fácilmente liberando los correspondientes trifluorometiltioéteres CF₃SR.

La descomposición mayoritaria en fase gas de los complejos [(CF₃)₃Ag^{III}X]⁻ consiste en la pérdida consecutiva de dos radicales CF₃[•], formando los aniones mixtos lineales [(CF₃)Ag^IX]⁻. A su vez, éstos sufren un proceso de extrusión de CF₂, dando lugar a la formación de las especies triatómicas de fórmula [FAg^IX].

Se ha observado también que los complejos [PPh₄][*trans*-(CF₃)₂Ag^{III}X₂] (X = Cl, Br) muestran una cierta tendencia a asociar un ligando adicional X⁻, poniendo de manifiesto un claro carácter electrófilo del metal. Este proceso asociativo está gobernado por un delicado equilibrio termodinámico. En el caso de X = Br dicho equilibrio está comparativamente más desplazado hacia la formación de un producto pentacoordinado. La determinación estructural por difracción de rayos X del complejo [PPh₄]₂[(CF₃)₂Ag^{III}Br₃] ha puesto de manifiesto que posee una estructura de pirámide trigonal, sin precedentes en la química de Ag^{III}.

Las estructuras electrónicas de todos los compuestos estudiados por métodos teóricos presentan inversión del campo ligando (ICL). Es el caso también de la serie completa de derivados homolépticos: [M^{III}(CF₃)₄]⁻ (M = Cu, Ag, Au). Al excitar con luz UV estos complejos se produce la ruptura heterolítica de los enlaces M–C y se generan radicales CF₃[•]. Ello constituye una prueba de la covalencia del enlace M–CF₃. Cabe destacar finalmente que el complejo [PPh₄]₂[(CF₃)₂Ag^{III}Br₃] es el primer derivado pentacoordinado para el que se ha descrito una estructura electrónica con ICL.

Lista de abreviaturas

α HF	Fluoruro de Hidrógeno anhidro
CID	Disociación Inducida por colisión
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DTA	Análisis Térmico Diferencial
δ	Desplazamiento químico en RMN
EPR	Espectroscopía Paramagnética Electrónica
ERMS	Espectrometría de Masas con Resolución Energética
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular ocupado más alto)
HRMS	Espectrometría de Masas de Alta Resolución
ICL	Inversión Campo Ligando
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento en RMN
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular desocupado más bajo)
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization
MeCN	Acetonitrilo
MS	Espectrometría de Masas
MS ⁿ	Espectrometría de Masas en Tándem
m/z	Relación masa-carga en espectrometría de masas
OA	Orbital Atómico

OAc ^F	Trifluoroacetato
OM	Orbital Molecular
ppm	Partes por millón (unidades de desplazamiento químico)
Q-ToF	Cuadrupolo-Tiempo de Vuelo
TGA	Análisis TermoGravimétrico
UV	Ultravioleta
WCA	<i>Weakly Coordinating Anion</i> (Anion Poco Coordinante)
ν	Numero de onda en IR
χ	Electronegatividad

Lista de Compuestos

1_{Cu}	[PPh ₄][Cu(CF ₃) ₂]
1_{Ag}	[PPh ₄][Ag(CF ₃) ₂]
1_{Au}	[PPh ₄][Au(CF ₃) ₂]
2_{Cu}	[PPh ₄][Cu(CF ₃) ₄]
2_{Ag}	[PPh ₄][Ag(CF ₃) ₄]
2_{Au}	[PPh ₄][Au(CF ₃) ₄]
3	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ AgF]
4	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ AgCl]
5	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ AgBr]
6	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ AgI]
7	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ AgCN]
8	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ AgN ₃]
9	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ Ag(S(<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁)))]
10	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ Ag(S(CH ₂ C ₆ H ₅)))]
11	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ Ag(S(C ₆ H ₅)))]
12	[PPh ₄][(CF ₃) ₃ Ag(S(C ₆ F ₅)))]
13	[PPh ₄][<i>trans</i> -(CF ₃) ₂ AgCl ₂]
14	[PPh ₄][<i>trans</i> -(CF ₃) ₂ AgBr ₂]
15	[PPh ₄] ₂ [CF ₃] ₂ AgBr ₃]

Índice

Introducción	1
1. Breve aproximación a la química de plata	3
2. Compuestos de plata en estado de oxidación I	5
3. Compuestos de plata en estado de oxidación II	10
4. Compuestos de plata en estado de oxidación III	12
5. El ligando trifluorometilo	33
6. Temática de la Tesis y estructura	43
7. Referencias	45
Objetivos	59
Metodología	63
Capítulo 1. Trifluorometil complejos homolépticos de Ag ^I / Ag ^{III} . Inversión de campo ligando en sistemas $[M(CF_3)_4]^-$ (M = Cu, Ag, Au)	73
1. Introducción	75
2. Síntesis y caracterización de los complejos $[PPh_4][Ag^I(CF_3)_2]$ y $[PPh_4][Ag^{III}(CF_3)_4]$	76
3. Comportamiento en fase gas de los iones $[M(CF_3)_4]^-$ (M = Cu, Ag, Au)	79
4. Modelización teórica de las descomposiciones unimoleculares.	80
5. Modelización teórica de las estructuras electrónicas	83
6. Experimentos de irradiación fotoquímica	85
7. Transferencia radicalaria fotoinducida de grupos CF ₃ a moléculas orgánicas	86
8. Conclusiones	88
9. Referencias	89
Capítulo 2. Estudio de los complejos tris(trifluorometil) haluro y pseudohaluro de plata(III): $[(CF_3)_3AgX]^-$ (X = F, Cl, Br, I, CN, N ₃)	91
1. Introducción	93
2. Síntesis de los compuestos $[PPh_4][(CF_3)_3AgX]^-$ (X = F, Cl, Br, I, CN, N ₃)	94

3.	Caracterización de los compuestos $[PPh_4][(CF_3)_3AgX]$ ($X = F, Cl, Br, I, CN, N_3$)	96
4.	Modelización teórica de las estructuras electrónicas	103
5.	Estabilidad de los aniones $[(CF_3)_3AgX]^-$ ($X = F, Cl, Br, I, CN, N_3$) en fase gas. Experimentos de masas en tándem y modelización teórico.	107
6.	Estabilidad de los aniones $[(CF_3)_3AgX]^-$ ($X = F, Cl, Br, I, CN, N_3$) en fase condensada. Experimentos de TGA/DTA y termólisis.	111
7.	Comportamiento del complejo $[PPh_4][(CF_3)_3AgF]$ en disolución. Trifluorometilación de tioles	113
8.	Conclusiones	117
9.	Referencias	118
Capítulo 3. Ampliación de la coordinación en sistemas de Ag^{III} . El primer compuesto pentacoordinado con inversión de campo ligando		121
1.	Introducción	123
2.	Síntesis y caracterización de los compuestos $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$	124
3.	Estabilidad de los compuestos $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$	126
4.	Modelización teórica de los isómeros $[cis/trans-(CF_3)_2AgX_2]^-$ ($X = F, Cl, Br, I$)	128
5.	Ampliación de coordinación en derivados $[(CF_3)_2AgX_2]^-$. Formación de las especies pentacoordinadas: $[PPh_4]_2[(CF_3)_2AgX_3]$	130
6.	Conclusiones	136
7.	Referencias	137
Conclusiones Generales		139
Publicaciones		143
Apéndice		

INTRODUCCIÓN

1. BREVE APROXIMACIÓN A LA QUÍMICA DE PLATA

La plata es un metal noble conocido desde la antigüedad. Como todos los metales de acuñar es resistente a la corrosión y bastante dúctil y maleable. Además, posee un característico color metálico ^[1] y el mayor índice de reflexión de los metales, lo que ha hecho que históricamente haya sido muy apreciado en joyería y en la fabricación de monedas. No se trata de un elemento especialmente abundante en la corteza terrestre, aunque si está más ampliamente distribuido que el resto de los metales nobles. Generalmente se encuentra en estado nativo o en forma de AgCl o Ag₂S asociado a menas de cobre.^[2]

La plata metálica no es tóxica, aunque la mayoría de sus sales sí lo son. Su conocido efecto germicida se ha venido usando con asiduidad hasta la aparición de los antibióticos. Hoy en día se emplea como recubrimiento antimicrobiano en industria textil y en material médico. También se está estudiando extensamente el uso de nanopartículas de plata con fines médicos. Este metal también es conocido por la alta fotosensibilidad de muchos de sus compuestos, que tienden a reducirse a plata metálica por acción de luz. Dicho proceso ha sido explotado industrialmente en la preparación de *films* fotográficos basados en halogenuros de plata. Además, posee la mayor conductividad eléctrica y térmica de todos los metales, de ahí su empleo en electrónica, aunque su escasez y precio dificultan su implantación a gran escala. Algunos compuestos de plata también se han usado como agentes de nucleación en el control de la pluviometría, mediante la siembra de lluvia.^[3]

La química molecular de plata está fundamentalmente representada por compuestos en estado de oxidación I, aunque no es raro encontrar derivados de Ag^{II} y se han descrito algunos ejemplos de Ag^{III}. Esto contrasta con el comportamiento del resto de metales del grupo 11. En el caso de cobre el estado de oxidación II es el más estable generalmente, aunque también se encuentran muchos ejemplos de compuestos de Cu^I. Se ha descrito, además, un cierto número de compuestos de Cu^{III}, siendo el Cu^{IV} el mayor estado de oxidación reportado hasta la fecha. Por su parte, la mayoría de los compuestos de Au^I se pueden oxidar a Au^{III}. Con oro se puede llegar a alcanzar el estado de oxidación V, mientras que, el estado de oxidación II queda reducido a unos pocos ejemplos.^[4]

Una prueba bastante clara de las estabilidades relativas de los estados de oxidación en el grupo 11 es el comportamiento en medio acuoso. Mientras que el ion Ag⁺ es perfectamente estable en agua, los iones Cu⁺ y Au⁺, tienden a desproporcionar al metal y a Cu²⁺ y Au³⁺ respectivamente.^[5] Este comportamiento se entiende fácilmente si se tienen en cuenta los datos de entalpías de ionización (EI). Así, el primer potencial de ionización es algo menor para plata que para cobre (Tabla 1), por lo que resulta más fácil oxidar a M^I a Ag que a Cu. Ocurre lo contrario con el segundo potencial de ionización (Tabla 1), lo que hace que la plata sea más difícil de oxidar a Ag^{II}. Esta tendencia es aún más marcada en el caso del oro, de modo que resulta más costoso oxidarlo a Au^I, siendo el más noble de los tres metales. Sin embargo, la oxidación a Au^{III} requiere menos energía. Esta tendencia es habitual en todos los metales de la tercera serie de transición (5d) y parece estar especialmente marcada en oro debido a un máximo en los efectos relativistas.^[6]

Tabla 1. Entalpías de los potenciales de ionización para la serie de los metales de acuñar. Todos los datos se encuentran expresados en kcal mol⁻¹.

	Cu	Ag	Au
<i>1º PI</i>	178.03	174.57	212.62
<i>2º PI</i>	467.09	495.34	471.58
<i>3º PI</i>	855.08	802.96	703.34
<i>Suma 1º y 2º PI</i>	645.92	669.91	684.20
<i>Suma 2º y 3º PI</i>	1322.17	1298.30	1174.92

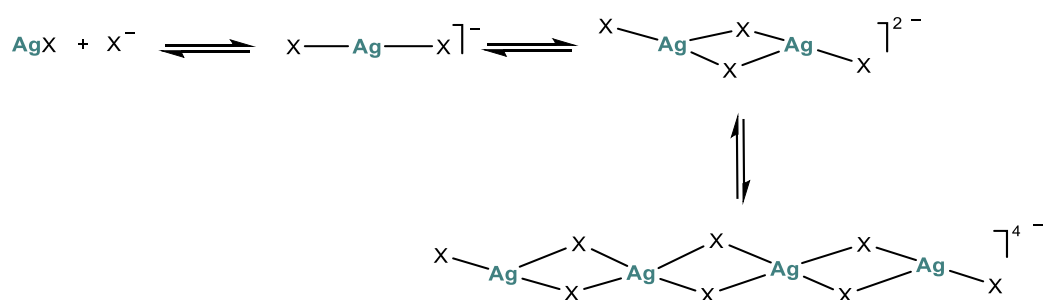
Vamos a hacer una breve introducción a la química molecular de plata categorizada en función del estado de oxidación del centro metálico siguiendo las normas de asignación de la IUPAC.^[7] Nos centraremos especialmente en revisar los compuestos de plata en estado de oxidación III.

2. COMPUESTOS DE PLATA EN ESTADO DE OXIDACIÓN I

El estado de oxidación I es el estado más representado y en general más estable para la plata. Como en el caso del Au^I existen numerosos complejos geometría lineal. Esta disposición, se da gracias a que en los metales del grupo 11 los orbitales d_{z^2} y los s y los p_z se encuentran suficientemente cercanos en energía como para poder hibridarse fácilmente formando dos orbitales con carácter sigma de simetría adecuada. A pesar de que es una geometría bastante habitual, en la química de Ag^I podemos encontrar una gran variedad de geometrías e índices de coordinación.^[4]

La plata forma numerosas sales binarias sencillas, algunas de las cuales se encuentran en la naturaleza. Las sales de oxoaniones (AgClO₄, AgNO₃...) son marcadamente iónicas, y solubles en agua. Sin embargo, en los haluros de plata (AgCl, AgBr, AgI) se aprecia un cierto carácter covalente que los hace insolubles tanto en agua como en muchos otros disolventes.^[8] Esto ha permitido el uso de sales de plata como agente precipitante de halógenos en multitud de reacciones. En estas sales, la plata se encuentra generalmente en un entorno octaédrico. Por su parte, en las sales análogas AgCN y AgSCN la plata es lineal, y se agrega formando cadenas.^[4] En este grupo encontramos al óxido binario de plata(I), Ag₂O, que también presenta un alto grado de covalencia^[9] y la mayor estabilidad para un óxido de plata.^[10] Este compuesto presenta numerosas aplicaciones como agente bactericida,^[11] en reacciones de *water splitting*^[12] y en reacciones de oxidación.^[13] Además, en los últimos años ha recibido un especial interés su uso como reactivo para la preparación de agentes transferente de ligandos N-heterocíclicos.^[14]

En general los haluros y pseudohaluros de plata, AgX, reaccionan con sales QX para formar halocomplejos de diferente estequiometría dependiendo del catión Q_n[AgX_{n+1}] (n = 1, 2, 3) (Esquema 1).^[15] En estado sólido, los complejos [AgX₂]⁻ presentan estructuras lineales u oligómeras (dímeros, tetrámeros).^[15c, 16] En disolución participan de equilibrios dinámicos con sus sales binarias correspondientes, que parecen ser muy dependientes del disolvente.



Esquema 1. Equilibrios de interconversión de los haluros y halocomplejos de plata(I).

Aunque se han descrito diversos complejos con ligandos O-dadores como éteres corona o carboxilatos, la estabilidad y el número de estos es menor que con ligandos S-dadores. Así, se han descrito numerosos complejos estables con ligandos como tioeteres, ditiocarbamatos o tiolatos.^[17] En este último caso se forman cadenas polímeras {Ag(SR)}_n.^[18] Cabe resaltar la estructura del hexámero [R₂NCS₂Ag]₆, en la que la plata presenta un índice de coordinación de seis y una distancia metal-metal muy corta, similar a la que se encuentra en la plata metálica.^[4, 19]

La afinidad de la plata con el nitrógeno es considerablemente más alta que por el oxígeno y lo mismo ocurre con el resto de los átomos dadores del grupo 15 (P, As).^[4, 20] Se conocen multitud de complejos sencillos de diferentes estequiometrías y geometrías con los ligandos N-dadores más comunes.^[21] La mayoría suelen ser lineales, como el derivado $[\text{Ag}(\text{py})_2]^+$ ^[22] o tetraédricos como el complejo $[\text{Ag}(\text{py})_4]^+$.^[23] Algunos de estos compuestos son susceptibles de oxidación a Ag^{II} . Utilizando fosfinas se obtienen complejos muy estables del tipo $(\text{R}_3\text{P})_n\text{AgX}$. Con $n = 1$ se forma un tetrámero con estructura de tipo cubano^[24] (Figura 2) o de silla^[20a] (Figura 2) dependiendo de los requerimientos estéricos de la fosfina. Cuando $n = 2$ se suelen formar dímeros (Figura 2).^[25] Utilizando fosfinas voluminosas como PMes_3 (Mes = Mesitil) se pueden obtener monómeros lineales $[\text{PR}_3\text{AgPR}_3]\text{X}$ (R = mesitil)^[26] o trigonales $[(\text{PR}_3)_2\text{AgX}]$ ^[25, 27] (Figura 2). En caso de $n = 4$ se observan complejos tetraédricos $[\text{Ag}(\text{PR}_3)_4]\text{X}$.^[26b, 28] De lo que hemos visto, queda claro que la Ag^{I} muestra geometrías e índices de coordinación muy variados. Hay que señalar que muchas de las especies coexisten en disolución, debido a equilibrios rápidos.^[25]

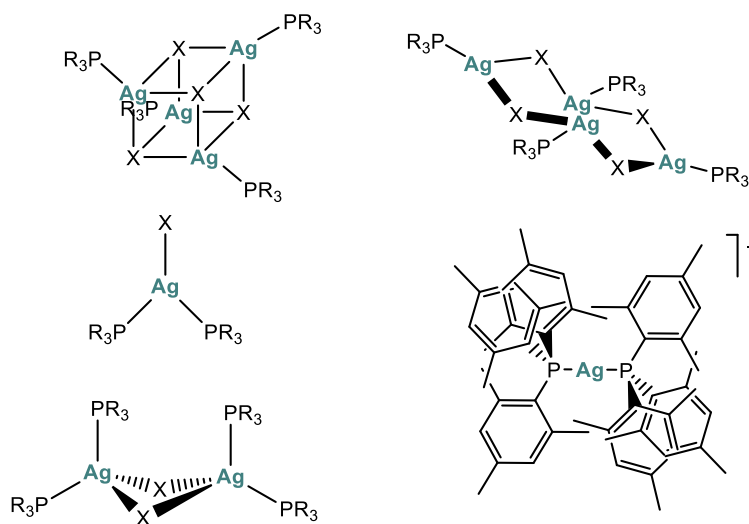


Figura 2. Algunas de las estructuras más habituales para complejos $(\text{R}_3\text{P})_n\text{AgX}$.

También existe un cierto número de complejos organometálicos de Ag^{I} . Mediante el uso de aniones poco coordinantes de fórmula $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_m]^{n-}$ ($n = 1, 2$; $m = 4, 6$) ($\text{M} = \text{Nb, Ti, B, Zn}$) se pueden estabilizar diversos carbonilos de plata(I), $[\text{Ag}(\text{CO})_n]^+$ $n = 1-3$, lo suficiente como para ser caracterizados. En las estructuras obtenidas por difracción de rayos X de estos compuestos se observan interacciones débiles con el anión que estabilizan la estructura (Figura 3). No obstante, la ausencia de retrodonación en el enlace $\text{Ag}-\text{CO}$, limita mucho la estabilidad de estos compuestos. Por ejemplo, en el complejo $[\text{Ag}(\text{CO})_3][\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6]$ la vibración de tensión $\nu(\text{CO})$ aparece a una frecuencia superior a la observada en el CO libre, $\nu(\text{CO}) = 2192 \text{ cm}^{-1}$. Este compuesto resulta ser estable a temperaturas por debajo de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$. El derivado lineal $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$ ($\nu(\text{CO}) = 2204 \text{ cm}^{-1}$), aunque más estable, tiende a descomponerse a temperatura ambiente formando $[\text{Ag}(\text{CO})\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$. Además, se han reportado complejos $\text{Ag}^{\text{I}}-\text{CO}$ estabilizados por ligandos voluminosos como el trispirazolilborato.^[29]

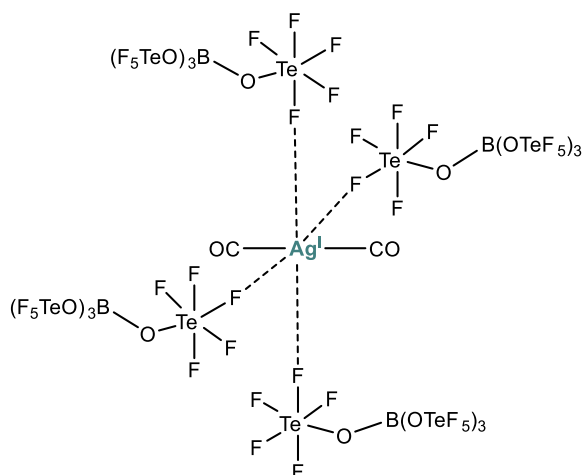


Figura 3. Estructura del complejo $[\text{Ag}(\text{CO})_2][\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$.

Se conocen compuestos en los que sales de plata interactúan con olefinas desde la primera mitad del siglo XX. El debate acerca de la forma de enlace en estos compuestos fue intenso, y estos complejos sirvieron para formular el modelo de Dewar-Chatt-Duncanson para el enlace M-olefina de tipo π . Así, sirviéndose de la estructura cristalina del complejo $\text{Ag}^+(\text{C}_6\text{H}_6)\text{ClO}_4$ como prueba experimental (Figura 4),^[30] se establece que el enlace en estos complejos consiste en la interacción dativa desde la densidad electrónica π del doble enlace hacia el ion Ag^+ , y la retrodonación de densidad electrónica desde los orbitales d llenos del ion metálico a los orbitales π antienlazantes del sistema insaturado.^[31] Desde entonces se han aislado un gran número de complejos con enlace π Ag^+ -olefina.^[20b]

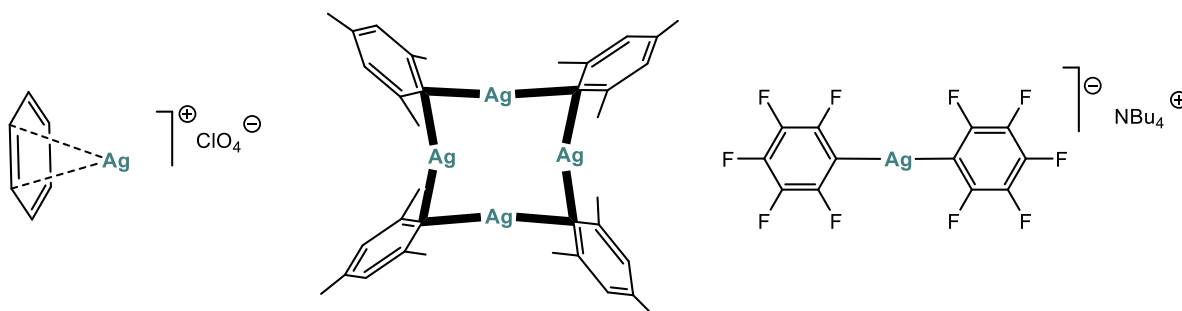


Figura 4. Estructuras de los compuestos $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{ClO}_4$ (izquierda), $\text{Ag}(\text{Mes})$ (centro) y $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (derecha).

Existen también numerosos ejemplos de compuestos organometálicos de Ag^+ con ligandos σ dadores. Especialmente importantes son los aril-derivados de plata(I) como $(\text{Mes})\text{Ag}$ ^[32] o $\text{C}_6\text{X}_5\text{Ag}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) (Figura 4).^[33] Estos compuestos suelen ser sensibles a la luz, al aire y bastante reactivos, pero suficientemente estables térmicamente como para ser aislados en su mayoría. Salvo los complejos con grupos más voluminosos,^[34] en estado sólido forman estructuras polímeras^[32, 35] y en disolución pueden formar aductos con ligandos dadores^[36] entre los que se incluyen los

arenos.^[37] Normalmente se han usado como transferentes es condiciones suaves de los grupos arilo a otros metales.^[36a, 38] También se pueden obtener los complejos homolépticos $[\text{RAgR}]^-$ (Figura 4), que son considerablemente más estables, aunque por la misma razón su aplicabilidad como transferentes es más limitada.^[33] En los últimos años la síntesis de complejos de Ag^{I} con carbenos N-heterocíclicos (NHC)^[39] se ha desarrollado enormemente gracias a la utilidad de estos complejos como transferentes de estos ligandos a otros metales.^[40]

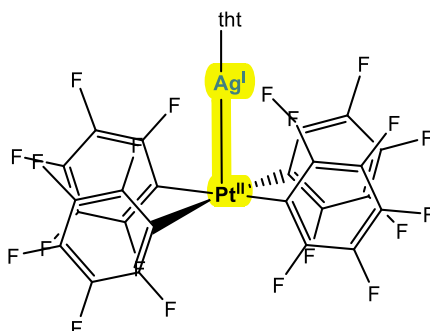
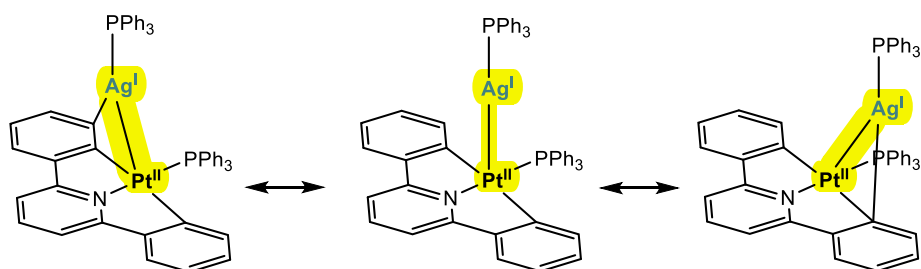


Figura 5. Estructura obtenida por difracción de rayos X del derivado $[\text{NBu}_4][(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pt-Ag}(\text{tht})]$. Se remarca en color verde el enlace dador–aceptor ($\text{Pt} \rightarrow \text{Ag}$).

En general la Ag^{I} se comporta como un ácido de Lewis, lo que se ha aprovechado en la activación de enlaces de alquenos y alquinos promoviendo ataques de nucleófilos sobre la insaturación.^[41] Esta característica ha permitido, también, que la Ag^{I} forme muchos compuestos con enlace dador–aceptor con otros centros metálicos de carácter básico (bases de Lewis), entre los que abundan los complejos plano-cuadrados de configuración electrónica d^8 . En este tipo de compuestos, la interacción dador–aceptor se produce por cesión de densidad electrónica desde el orbital d_{z^2} del centro dador (base de Lewis) y el fragmento de $\text{Ag}(\text{I})$, que actúa como aceptor (ácido de Lewis). Un ejemplo clásico de este tipo de interacción se da en el caso del complejo $[\text{NBu}_4][(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Pt-Ag}(\text{tht})]$ (Figura 5) y en toda la serie de compuestos similares de fórmula: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{S})\text{Pt-Ag}(\text{S})]$;^[42] aunque existen muchos ejemplos que involucran a otros metales.^[43] Estos compuestos son de gran importancia en ingeniería cristalina, por la gran variedad de tipos de estructuras que se generan,^[43c, 44] y, también en el diseño de compuestos luminiscentes por la gran influencia de la interacción M-M en las propiedades fotofísicas y fotoquímicas del compuesto en cuestión.^[45] En los últimos años se ha reconocido que estas especies desempeñan un papel importante en reacciones de catálisis bimetálica, en especial en reacciones de acoplamiento. Así, se ha observado que en los complejos de fórmula $[(\text{CNC})(\text{PPh}_3)\text{PtAg}(\text{PPh}_3)]$ se da una interacción de tipo *metrónimo* entre la plata y los dos ligandos arilo (Esquema 2), pudiendo considerarse estos intermedios en reacciones de intercambio de ligandos arilo que involucran dos metales.^[46]



Esquema 2. Dinámica tipo metrónomo observada en el complejo [(CNC)(PPh₃)PtAg(PPh₃)].

Además, en algunos compuestos de Ag^I se observan interacciones argentófilas. Estas, aunque son de menor intensidad que las aurófilas,^[47] tienen importantes implicaciones en la fotoluminiscencia de algunos compuestos como TI[(CN)₂Ag].^[48]

3. COMPUESTOS DE PLATA EN ESTADO DE OXIDACIÓN II

El potencial de reducción $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ en $\text{HClO}_4(\text{ac})$ es 2.00 V lo que indica que la plata en estado de oxidación II es fuerte agente oxidante.^[49] Aun así, se pueden estabilizar diversos compuestos utilizando los ligandos adecuados. Como es esperable para estos compuestos, un ion d^9 , estos compuestos son paramagnéticos y suelen presentar geometría planocuadrada.^[4] La mayoría se obtienen por oxidación de las sales análogas de Ag^{I} . Así, la fluoración directa de AgF a altas temperaturas lleva a la formación del fluoruro binario AgF_2 , cuyas propiedades magnéticas y estructurales indican que se trata de un verdadero compuesto de Ag^{II} de capa abierta (d^9). El propio AgF_2 actúa a su vez como agente de fluoración, pudiendo oxidar incluso al Xe.^[50] Este compuesto presenta una estructura de cadenas infinitas en las que cada centro de Ag^{II} se encuentra coordinado a cuatro átomos de flúor en un entorno planocuadrado. Además, se establecen interacciones débiles entre cada átomo de plata de una capa y dos átomos de plata de las capas vecinas.^[51] Por el contrario, la oxidación del óxido Ag_2O por ozonización o electrolisis no conduce a la formación de un óxido de Ag^{II} , sino a AgO , que es un compuesto de valencia mixta mejor formulado como $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ (Ver Sección 4.2.1).

Existen otros muchos fluoruros donde se encuentran centros de Ag^{II} .^[52] Las sales $\text{M}[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_4]$, donde cada átomo de plata se encuentran en un entorno planocuadrado y los compuestos $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{MF}_4]$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$)^[53], $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{MF}_6]_2$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$)^[54] y $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{MF}_6]$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti}$)^[55] donde la plata se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado con cuatro enlaces cortos y dos interacciones más débiles. En la Figura 6 se puede ver la estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{SbF}_6]_2$.

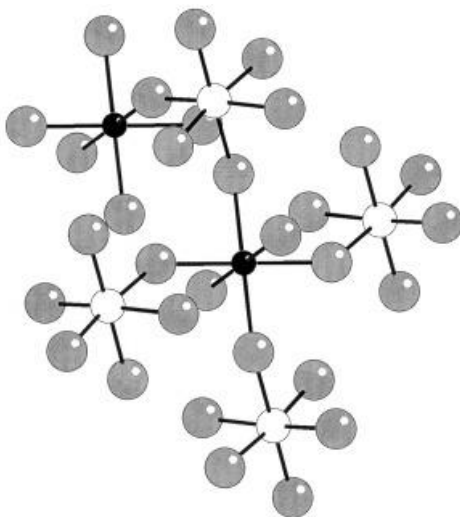


Figura 6. Representación de elipsoides obtenida por difracción de rayos X del compuesto $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{SbF}_6]_2$.^[54c] Las esferas negras representan a átomos de Ag, las grises a átomos de F y las blancas de Sb.

Generalmente, por oxidación con el ion peroxodisulfato (S_2O_8)²⁻ se pueden obtener complejos de Ag^{II} con ligandos N-dadores. Este es el caso del derivado plano cuadrado $[Ag(py)_4]S_2O_8$,^[56] de complejos con ligandos bidentados N–N^[49a, 57] o N–O y de algunos complejos con ligandos macrocíclicos.^[58] Solo en los casos de algunos ligandos tetraazamacrocíclicos se obtiene directamente el producto de Ag^{II} por desproporción de la sal de Ag^I .^[59] Con este tipo de ligandos resulta frecuente que el tamaño del hueco condicione el estado de oxidación del metal que se coordina (Ver sección 4.3.2).^[20b]

4. COMPUESTOS DE PLATA EN ESTADO DE OXIDACIÓN III

El estado de oxidación III es el más alto descrito hasta la fecha para plata, a excepción del derivado de $\text{Ag}^{\text{IV}} \text{Cs}_2\text{AgF}_6$, cuya existencia está en entredicho.^[60] Es todavía el menos abundante y el más difícil de estabilizar para plata, en algunos casos se ha llegado incluso dudar de su existencia, al igual que la de algunos complejos análogos de Cu formalmente en estado de oxidación III.^[61] A diferencia de la enorme variedad de ligandos capaces de estabilizar Ag^{I} , solo unos pocos son capaces de estabilizar Ag^{III} como veremos a continuación.

En la inmensa mayoría de casos estos compuestos son diamagnéticos y tienen geometría planocuadrada, como se espera de un metal de configuración d^8 . Se pueden categorizar en diferentes grupos en función de los ligandos que estabilizan el centro metálico.

4.1. Compuestos de Ag^{III} estabilizados por ligandos Fluoruro

El fluoruro es uno de los ligandos más adecuados para estabilizar altos estados de oxidación, debido a su alta electronegatividad y su pequeño tamaño.^[62] Aun así, en el caso de Ag^{III} solo se han aislado algunas sales inorgánicas simples y algunos compuestos de valencia mixta. En general, estos compuestos son algunos de los oxidantes más fuertes conocidos. Cabe recalcar que no se ha identificado ningún fluoruro organometálico en este estado de oxidación. Además, cálculos teóricos predicen que el resto de halogenuros binarios AgX_3 ($X \neq \text{F}$) son inestables.^[63]

La covalencia de los enlaces $\text{Ag}-\text{F}$ aumenta considerablemente con el estado de oxidación, siendo los enlaces $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{F}$ mayoritariamente covalentes y presentando muchos de estos complejos inversión de campo ligando.^[64] Esta particularidad se comentará con más detalle en el apartado 5.2.2.

El ion tetrafluoroargentato: $[\text{AgF}_4]^-$

En 1957 Hope consiguió sintetizar las primeras sales de este ion por reacción de AgNO_3 y KNO_3 con F_2 en disoluciones de ácido fluorhídrico anhidro (αHF).^[65] Desde entonces se han aislado sales con diferentes cationes: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , O_2^+ y XeF_5^+ .^[65a, 66]

La caracterización de este compuesto ha sido complicada debido a su agresivo carácter oxidante, tardándose más de 40 años en estudiarlo mediante RMN y UV-Vis.^[67] Como era esperable, los estudios de difracción de rayos X indican que las distintas sales de $\text{Q}[\text{AgF}_4]$ son isomorfas con sus análogos de oro(III), $\text{Q}[\text{AuF}_4]$ ^[68], siendo ambos sistemas $[\text{MF}_4]^-$ ($M = \text{Ag}, \text{Au}$) perfectamente planocuatros (Figura 7). Las distancias $\text{Ag}-\text{F}$ varían en todos los casos entre 189 y 191 pm. Además, cada ligando fluoruro establece otra interacción mucho más débil con otro átomo de plata, $\text{Ag}\cdots\text{F} = 290\text{--}300$ pm, por encima y por debajo del plano de coordinación.^[66d, 66e, 66g, 69]

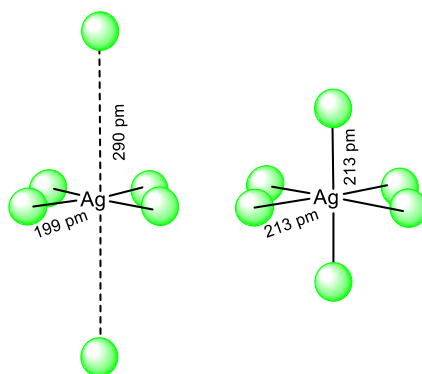


Figura 7. Representación de la estructura de difracción de rayos X de $[\text{AgF}_4]^-$ (izquierda) y de $[\text{AgF}_6]^{3-}$ (derecha). Cada esfera verde simboliza un átomo de flúor. Nótese que las distancias en el caso de $[\text{AgF}_4]^-$ son las obtenidas experimentalmente por difracción de rayos X de monocristal y que las distancias de $[\text{AgF}_6]^{3-}$ se han obtenido como una aproximación por métodos teóricos.

Trifluoruro de plata: AgF_3

La síntesis del fluoruro neutro de plata(III), AgF_3 , fue comunicada en 1983 de forma independiente por los grupos de Bourgon y Kiselev.^[70] Sin embargo, este descubrimiento no estaba suficientemente documentado y tras una posterior evaluación de los resultados se llegó a la conclusión de que el compuesto que realmente habían obtenido estos grupos era el compuesto de valencia mixta Ag_3F_8 , que se comentará posteriormente. No fue hasta 1989 cuando Bartlett publicó un procedimiento sintético correcto para acceder a este compuesto, que consiste en hacer reaccionar el anión complejo $[\text{AgF}_4]^-$ con ácidos de Lewis fuertes (BF_3 o GeF_4). Si se utilizan ácidos más débiles como PF_5 se produce un equilibrio entre los productos finales y los reactivos, debido a la similar acidez del PF_5 y AgF_3 .^[65b, 66g, 71]

La estructura de este compuesto obtenida por difracción de rayos X es análoga a la de AuF_3 ^[72] y se describe como un sistema hexagonal. Todos los centros de plata se encuentran rodeados por cuatro átomos de flúor en un entorno de coordinación planocuadrado (Figura 8). Dos de estos F^- actúan como ligandos terminales ($\text{Ag}-\text{F} = 186 \text{ pm}$) y otros dos actúan de puente entre dos átomos de plata ($\text{Ag}-\text{F} = 199 \text{ pm}$) dando lugar a una estructura catenaria infinita. En este caso también se observan interacciones débiles entre cada centro de Ag y dos átomos de flúor de cadenas contiguas por encima y por debajo del plano de coordinación ($\text{Ag}\cdots\text{F} = 254 \text{ pm}$).^[71a]

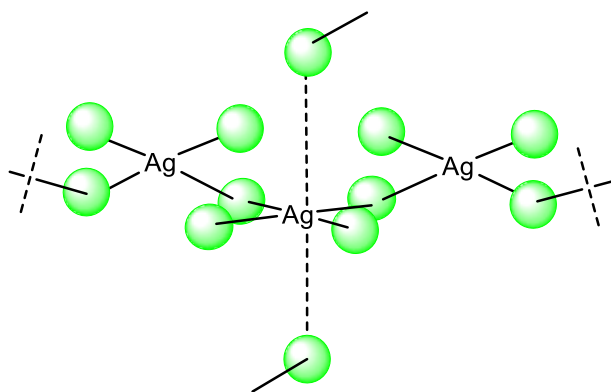


Figura 8. Representación de la estructura de difracción de rayos X de AgF_3 . Cada esfera verde simboliza un átomo de flúor.

Este compuesto es mucho más inestable que su análogo de Au; se descompone a 25°C liberando F_2 , lo que ha sido aprovechado en síntesis orgánica, siendo AgF_3 un conocido agente fluorante, capaz de fluorar el Xe.^[71a]

El ion hexafluoroargentato: $[\text{AgF}_6]^{3-}$

Como en cualquier otro metal de configuración d^8 , la geometría más habitual en Ag^{III} es la planocuadrada. Sin embargo, el complejo Cs_2KAgF_6 es octaédrico.^[73] También se ha comunicado la obtención del derivado Rb_3AgF_6 , pero los datos acerca de este compuesto además de ser escasos parecen en contradicción con algunas observaciones posteriores, por lo que su existencia está en entredicho.^[74] En esta especie la semioocupación de los orbitales antienlazantes $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} de la plata parece ser la causa del marcado elongamiento del enlace $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{F}$, que ronda en este caso los 213 pm según cálculos (Figura 9).^[52] Estos compuestos, al ser iones d^8 de alto spin Octaédricos, son paramagnéticos. La existencia de este inusual sistema se ha atribuido recientemente a la energía de estabilización adicional asociada a la formación de una estructura de perovskita compacta.^[75]

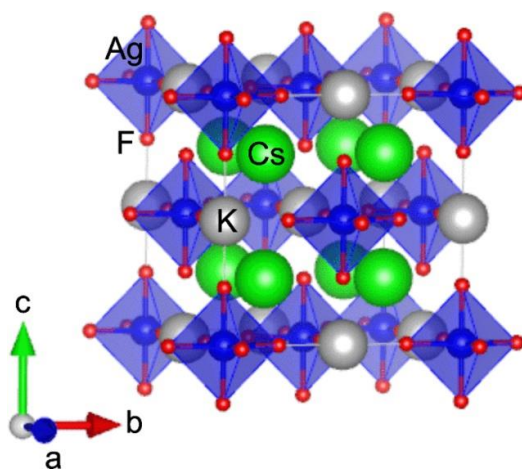
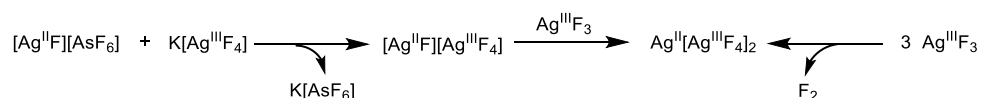


Figura 9. Estructura de doble perovskita de Cs_2KAgF_6 .^[75]

Compuestos de Valencia mixta

Aunque el compuesto AgF_3 es termodinámicamente estable en fase gas,^[63] la presencia de cantidades catalíticas de agua o F^- provocan que se descomponga formando Ag_3F_8 por pérdida de F_2 . Por otro lado, la reacción de $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}][\text{AsF}_6]$ y $[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]^-$ lleva a la formación de un derivado de estequiometría Ag_2F_5 . Ambos son compuestos de valencia mixta y se pueden formular de manera más correcta como: $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]_2$ y $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}][\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]$ respectivamente.^[71a] Estos derivados están relacionados, pues por reacción de $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}][\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]$ con un equivalente de AgF_3 se obtiene $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]_2$ (Esquema 3). Además de estos, existen otros derivados de valencia mixta de mayor complejidad.^[52]



Esquema 3. Procesos de obtención e interconversión de los compuestos de valencia mixta: $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]_2$ y $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}][\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]$

Estos compuestos presentan un cierto grado de paramagnetismo debido a la presencia de $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{d}^9)$. En ambos casos se observa que los centros de Ag^{III} presentan una geometría planocuadrada con distancias $\text{Ag}-\text{F}$ alrededor de 190 pm, similares a las observadas en otros casos para el anión $[\text{AgF}_4]^-$. Los centros de Ag^{II} presentan una geometría octaédrica muy distorsionada por efecto Jahn-Teller, como es esperable para este tipo de iones metálicos de configuración d^9 . Así las distancias $\text{Ag}^{\text{II}}-\text{F}$ son apreciablemente mayores que las observadas en los centros de Ag^{III} . Esta geometría es de gran importancia, ya que eleva la estabilidad de estos compuestos. Así, $\text{Ag}^{\text{II}}[\text{Ag}^{\text{III}}\text{F}_4]_2$ es más estable termodinámicamente que AgF_3 ya que los centros de Ag^{III} son menos ácidos al encontrarse en forma del anión $[\text{AgF}_4]^-$.^[71a, 76]

4.2. Compuestos de Ag^{III} estabilizados por ligandos Oxígeno dadores

El oxígeno comparte con el flúor las características apropiadas para estabilizar altos estados de oxidación: tamaño pequeño y alta electronegatividad. El ion óxido, O^{2-} , tiene además una doble carga que le hace incluso superior al ion F^- en ciertas ocasiones. Así se conocen óxidos de metales de transición en estados de oxidación excepcionalmente altos como: Mn^{VII} , Os^{VIII} o Ir^{IX} .^[77]

4.2.1. Óxidos de Ag^{III}

Tradicionalmente en muchos libros de texto de química se ha considerado que el óxido de plata(I) (Ag₂O) era el óxido en estado de oxidación más alto de plata. Sin embargo, esta afirmación es rotundamente falsa. Existen ejemplos de óxidos que contienen centros de plata en estado de oxidación II y III, si bien es cierto que en general estos óxidos no son termodinámicamente estables y tienden a descomponerse formando Ag₂O.^[78] Estos compuestos son sólidos moleculares y en general se obtienen por electrolisis de sales de Ag^I.^[79] Salvo Ag₂O₃, también se obtienen al ozonizar sales de plata.^[80] Aunque existen indicios de la existencia de otros óxidos con presencia de centros de Ag^{III}, como el óxido de valencia mixta Ag₄O₃,^[81] solo se van a describir los que su caracterización es inequívoca. La caracterización mediante RMN de ¹⁰⁹Ag de estos óxidos de plata ha servido para determinar la región de frecuencias a la que se encuentran los derivados de Ag^{III}, que está claramente diferenciada de la región típica de Ag^I.^[82]

Óxido de plata(III): Ag^{III}₂O₃

Por electrolisis de sales de Ag^I con aniones poco coordinantes como [PF₆]⁻ a potenciales altos se forma un precipitado negro que corresponde al óxido: Ag₂O₃. Este sólido molecular se descompone con el tiempo por encima de -20 °C liberando O₂ y formando Ag₂O. El análisis de difracción de rayos X muestra que cada centro de Ag^{III} se encuentra en un entorno de coordinación planocuadrado.^[83] Adicionalmente cada oxígeno se coordina a otros dos centros de plata de capas contiguas, formando una estructura tridimensional. Este compuesto es isoestructural a su análogo de oro Au₂O₃. Además, las distancias Ag^{III}-O y Au^{III}-O son prácticamente idénticas (201 pm vs 202 pm).^[84]

Óxido de Valencia Mixta Ag^IAg^{III}O₂: AgO

La formulación de este compuesto ha sido muy debatida a lo largo del tiempo, habiéndose considerado un posible óxido de Ag^{II} o incluso un peróxido de Ag^I. Sin embargo, no puede ser Ag^{II}O porque no presenta el paramagnetismo esperable para un ion d⁹. Además, los cálculos sobre la estabilidad de este compuesto indican que su descomposición está energéticamente favorecida. Tampoco se encuentran unidades peróxido (O₂²⁻) en la red de este compuesto.^[10] Así, las medidas magnéticas y los estudios de difracción de rayos X indican que AgO debe considerarse un óxido de valencia mixta: Ag^IAg^{III}O₂.^[78, 85] Este compuesto es diamagnético y en su estructura de difracción de rayos X se observan dos entornos de coordinación para la plata, uno lineal muy similar al que se observa en Ag₂O^[86] y otro planocuadrado, prácticamente idéntico al observado en Ag^{III}₂O₃.^[83]

Gracias en parte a su mayor estabilidad en comparación con el resto de los óxidos de Ag^{III}, empieza a descomponer a 63°C, se han sintetizado *films* y nanopartículas basadas en AgO que han mostrado ser de gran utilidad como componentes de baterías^[87] y como agentes antimicrobianos.^[88]

Óxido de Valencia Mixta $\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}_2^{\text{III}}\text{O}_4$: Ag_3O_4

Si se lleva a cabo la electrolisis de sales de Ag^{I} como AgF en disolución acuosa a potenciales menores que los usados para obtener Ag_2O_3 , se obtiene un compuesto de oxidación intermedia entre este y AgO : Ag_3O_4 . Este óxido de valencia mixta $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ de color plateado se descompone a temperatura ambiente, por lo que es mucho menos estable que AgO y más que Ag_2O_3 . Ello parece indicar que la estabilidad térmica de los óxidos de plata decrece con el estado de oxidación.^[80] En este caso en la celdilla unidad (compuesta formalmente por $\text{Ag}_2^{\text{II}}\text{Ag}_4^{\text{III}}\text{O}_8$) todos los centros de Ag se encuentran en un entorno planoc cuadrado.^[89]

Si se lleva a cabo la electrolisis o la ozonólisis de sales con contraiones como $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$ o $[\text{SO}_4]^{2-}$, se obtienen los compuestos relacionados de fórmula $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{HSO}_4$).^[80] El complejo de $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$ presenta una estructura de difracción de rayos X en la que el esqueleto está formado por una red de átomos de oxígeno cubo-octadodecaédricos (Figura 10). Dentro de ésta se diferencian dos tipos de átomos de plata. El primero rodeado de 8 átomos de oxígeno que forman un cubo con $d(\text{Ag}-\text{O}) = 252 \text{ pm}$. Cada uno de los 6 átomos de Ag restantes se coordinan a los cuatro oxígenos de los cuadrados que componen las caras del poliedro con $d(\text{Ag}-\text{O}) = 205 \text{ pm}$. Las distancias y la disposición geométrica del primer tipo de plata son similares a las observadas en la red de AgClO_4 , lo que nos lleva a pensar que se trata de una estructura de tipo clatrato en la que una red de Ag^{I} se encuentra embebida dentro de la red de “ Ag_6O_8 ”. Como se ha comentado, las otras seis platas se encuentran en el mismo entorno de coordinación y son estructuralmente indistinguibles. Sin embargo, no todas pueden ser Ag^{III} ya que las medidas magnéticas señalan un cierto paramagnetismo con una carga promedio sobre cada átomo de plata de +2.67; así una de cada tres será Ag^{II} . Por lo tanto, este compuesto debe ser considerado como un óxido de valencia mixta de fórmula: $\text{Ag}_2^{\text{II}}\text{Ag}_4^{\text{III}}\text{O}_8 \cdot \text{Ag}^{\text{I}}\text{X}$.^[90]

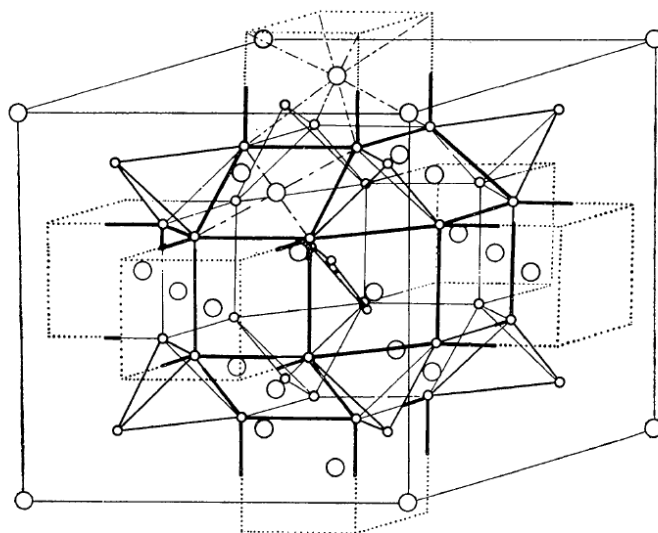


Figura 10. Celdilla unidad de la estructura de difracción de rayos X del compuesto $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{NO}_3$.

Los compuestos $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$ presentan conductividad metálica y superconductividad a bajas temperaturas. Este comportamiento es atribuido a la promoción de dos electrones desde la cara compartida de platas a los orbitales 4d de la plata.^[91]

4.2.2 Hidróxidos de Ag^{III}: [Ag(OH)₄]⁻

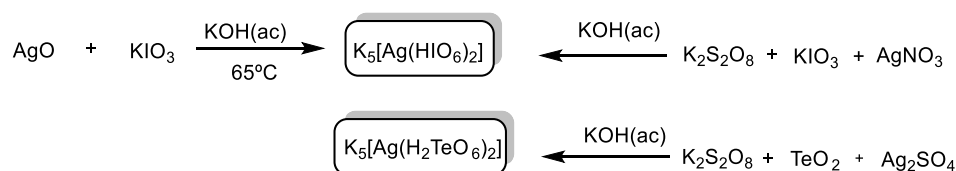
Antes de 1930 ya se sugería en algunos trabajos la idea de que en determinadas reacciones de oxidación catalizadas por Ag^I^[92] o en disoluciones básicas de AgO,^[93] pudiese existir la especie [Ag(OH)₄]⁻. No obstante, no fue hasta el año 1968 cuando se aportó tanto un procedimiento sintético como algunas pruebas acerca de su existencia. Así, por electrolisis de plata metálica en medio fuertemente básico se obtuvo una disolución amarilla que contenía mayoritariamente [Ag(OH)₄]⁻.^[94] Recientemente se ha descubierto el mecanismo de formación de este complejo, en el que la formación de las especies solubles intermedias [Ag(OH)₂]⁻ parece ser de vital importancia.^[95] Sin embargo, los datos acerca de este compuesto son limitados, y no se conoce con certeza ni su estructura ni su formulación exacta.

El complejo [Ag(OH)₄]⁻ es inestable y tiende a reducirse rápidamente cuando el medio no es fuertemente básico, debido a un proceso de protonación de OH. El ligando H₂O resultante se oxidaría y la plata se reduciría. Se puede producir un incremento de estabilidad por reacción con diversos oxoaniones como fosfato, borato o carbonato. En estos casos se produce la sustitución de uno o más ligandos OH y la formación de derivados [Ag(OH)_{4-n}(L)_n]⁻.^[96] Si se utilizan mejores ligandos como algunos N-dadores (ver Sección 4.3.1), teluratos o peryodatos^[94b] (ver abajo) se obtienen productos de Ag^{III} mucho más estables que pueden ser aislados.

Se han llevado a cabo diversos estudios cinéticos de las reacciones de reducción de [Ag(OH)₄]⁻ en presencia de [H₂AsO]⁻, [M(CN)₈]⁴⁻ (M = Mo, W), [Fe(CN)₆]⁴⁻, [MnO₄]²⁻ o N₃⁻. En algunos casos se postula la formación de intermedios pentacoordinados [AgX(OH)₄]²⁻ y en otros la sustitución de un ligando OH⁻ y la formación de una especie tetracoordinada [AgX(OH)₃]⁻ de vida corta.^[97]

4.2.3 Hidrogenoperyodato y dihidrogenotelurato de Ag^{III}: [Ag(HIO₆)₂]⁵⁻ y [Ag(H₂TeO₆)₂]⁵⁻

Los complejos [Ag(HIO₆)₂]⁵⁻ y [Ag(H₂TeO₆)₂]⁵⁻ se conocen desde 1940.^[98] Se pueden preparar o bien mediante métodos químicos a partir de AgO o de ciertas sales de Ag^I,^[99] (ver Esquema 4) o bien por electrolisis,^[100] y se aíslan en forma de sales con diversos cationes alcalinos, lo que ha permitido su caracterización cristalográfica.^[101] La Ag se encuentra en un entorno planocuadrado coordinada a dos ligandos hidrogenoperyodato o dihidrogenotelurato que actúan como ligandos de tipo quelato. Como se puede ver en la Figura 11 el OH de cada grupo hidrogenoperyodato se colocan de manera antiperiplanar, formando además enlaces de hidrógeno con un átomo de oxígeno de otra unidad [Ag(HIO₆)₂]⁵⁻.^[102]



Esquema 4. Dos de las posibles rutas sintéticas para obtener el complejo K₅[Ag(HIO₆)₂] y K₅[Ag(H₂TeO₆)₂].^[99]

A pesar de tener una mayor estabilidad que otros oxo-derivados de Ag^{III} , tienden a reducirse en medios no básicos^[103] o en presencia de otras sustancias en medio básico, formándose Ag_2O . Este comportamiento ha sido aprovechado para llevar a cabo numerosas reacciones de oxidación de diversos compuestos orgánicos como alcoholes^[104] o aldehídos,^[105] o para formar dioles a partir de compuestos α - β insaturados^[106] entre otros.^[103, 106-107] En base a estudios cinéticos y en algunos casos a observaciones en EPR (resonancia paramagnética electrónica) se plantea en algunos casos que estas reacciones siguen un mecanismo de dos pasos con formación de radicales libres, en el que primero el complejo se reduce a Ag^{II} y luego a Ag^{I} . En otros casos parece que estas reacciones tienen lugar mediante un proceso de transferencia directa de 2 electrones del sustrato orgánico al centro metálico. Sin embargo, no se ha aislado o calculado ninguno de los intermedios propuestos, por lo que las evidencias del mecanismo son indirectas y se necesitan más datos para postular un mecanismo concreto. El carácter oxidante de estos compuestos también ha sido explotado en reacciones de oxidación catalizadas por Ru y Os.^[108]

Finalmente se ha estudiado la acción del complejo $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]$ como agente bactericida, siendo más efectivo que otros compuestos de Ag^{I} y muy biocompatible.^[109] Esta observación abre la puerta a explorar el uso de otros compuestos similares de Ag^{III} en farmacología.

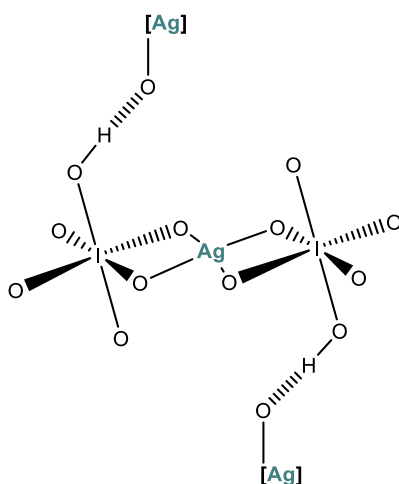


Figura 11. Representación de la estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto $\text{K}_5[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.^[102]

4.3. Compuestos de Ag^{III} estabilizados por ligandos Nitrógeno dadores

La capacidad de algunos ligandos nitrógeno dadores para estabilizar metales en alto estado de oxidación es conocida y, como se ha visto anteriormente, se han descrito diversos ejemplos de compuestos de Ag^{II} con este tipo de ligandos. Sin embargo, solo algunos macrociclos o ligandos polidentados rígidos son capaces de estabilizar el estado de oxidación III en plata. Además de estos ligandos, existen ciertas evidencias de la existencia de complejos de Ag^{III} con piridinas,^[110] diarsinas y difosfinas.^[111]

Como tónica general, la mayoría de estos ligandos son considerados no inocentes desde el punto de vista redox. Por tanto, estos compuestos suelen presentar un rico comportamiento redox, fundamentalmente centrado en el ligando. Asimismo, suelen mostrar interesantes propiedades luminiscentes, que en general suelen estar relacionadas con transferencia de carga ligando-ligando o ligando-metal. Por ser procesos en los que la participación de la plata es secundaria los excluirémos de la discusión.

4.3.1 Compuestos de Ag^{III} con ligandos N-dadores no macrocíclicos

Complejos con ligandos N-dadores tetradentados

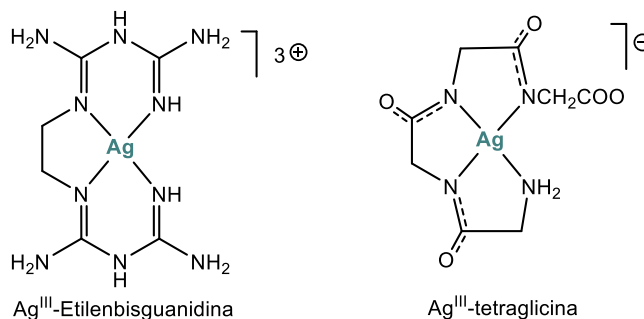


Figura 12. Complejos de Ag^{III} estabilizados por ligandos N-dadores tetradentados.

En 1943 Rây comunicó la síntesis del complejo de Ag^{III} con el ligando etilenbisguanidina (Figura 12, izquierda) por oxidación de la sal análoga de Ag^I con persulfato de sodio.^[112] Este método sirve también para obtener derivados con ligandos relacionados.^[113] El estudio de difracción de rayos X de este compuesto revela una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada con distancias Ag–N que varían entre 198 y 203 pm. Cabe destacar que cuando se utilizan oxoaniones tales como [ClO₄]⁻ y [SO₄]²⁻ se observa una interacción axial débil entre la plata y el oxígeno.^[114]

Este complejo muestra una acusada estabilidad, permanece inalterado durante meses al aire en estado sólido y en disoluciones acuosas, incluso en medios débilmente ácidos.^[115] En disoluciones básicas tiende a descomponerse mediante un proceso de dos pasos. Primero se reduce al complejo análogo de Ag^{II} y luego a sales de Ag^I, liberándose el ligando oxidado.^[116] Este

comportamiento ha sido ampliamente utilizado para desarrollar reacciones catalíticas de oxidación de distintos sustratos orgánicos.^[117]

Por otro lado, los complejos de plata(III) con polipéptidos como tetraglicina o glicina se pueden obtener por reacción directa de estos ligandos con $[Ag(OH)_4]^-$ en medio alcalino (Figura 12, derecha). Estos compuestos se descomponen tanto en medio ácido como en medio básico.^[118]

Complejos con ligandos N-dadores bidentados

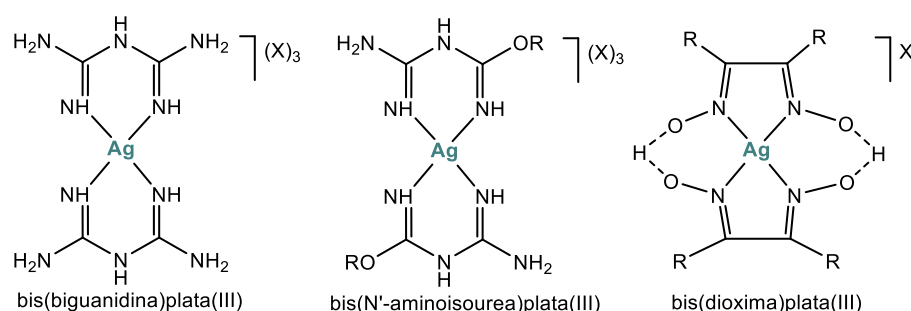


Figura 13. Complejos de Ag^{III} estabilizados por ligandos bidentados N-dadores.

De manera análoga a la síntesis de etilenbisguanidinaplata(III) se pueden sintetizar los complejos con dos ligandos bidentados: biguanidina o N-aminoisourea (Figura 13, izquierda y centro).^[119a, 119b] Sin embargo, la estabilidad de estos complejos es menor, reduciéndose con facilidad a Ag^I en medio ácido.^[120] Por reacción directa de diferentes dioximas con $[Ag(OH)_4]^-$ se obtienen los correspondientes complejos de Ag^{III} (Figura 13, derecha). Curiosamente los grupos OH de los ligandos forman enlaces de H generando una estructura pseudomacrocíclica, a la que se atribuye parte de la estabilidad a estos compuestos.^[121]

Aunque se han explorado las reacciones con ligandos tridentados, en los casos estudiados la coordinación es de forma bidentada.^[113] Así, las especies con ligandos tricoordinados parecen ser mucho más inestables y solo se han podido detectar mediante espectrometría de masas. Especies de este tipo se han postulado como intermedios en reacciones de acoplamiento cruzado.^[122]

4.3.2 Compuestos de Ag^{III} con ligandos macrocíclicos

4.3.2.1 Compuestos con ligandos azamacrocíclicos

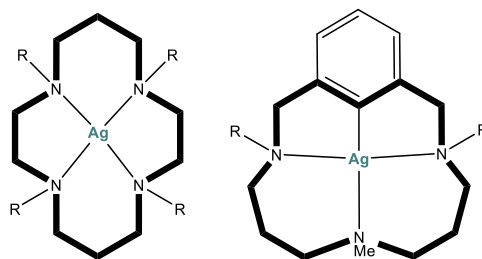


Figura 14. Complejos de Ag^{III} con ligandos azamacrocíclicos.

Las sales de algunos tetraaza complejos de plata(II) (Figura 14, izquierda) pueden prepararse por desproporción a partir de sales de Ag^I. Estos compuestos son susceptibles de ser oxidados a Ag^{III} utilizando NOClO₄.^[123] Al contrario que para los derivados de Ag^{II},^[124] no existen datos estructurales de estos complejos. Sin embargo, en base a algunos estudios redox, se especula sobre la posibilidad de que exista una cierta interacción entre el centro metálico y el anión.^[125]

Recientemente Ribas sintetizó por reacción de sales de Ag^I en presencia del ligando haloariltriaza macrociclos los correspondientes complejos de Ag^{III} (Figura 14, derecha). El estudio de difracción de rayos X de este compuesto revela una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada con una distancia Ag^{III}-C algo corta (197 pm) en comparación con la de otros derivados organometálicos previamente sintetizados (ver Sección 4.4). La distancia Ag^{III}-N de los nitrógenos mutuamente *trans* es 208 pm y la del N *trans* al fenilo es 215 pm, evidenciando la mayor influencia *trans* del fenilo.^[126] Estas distancias son más largas que las de los complejos carboxiporfirinato relacionados (ver abajo). La implicación de este complejo organometálico en reacciones de acoplamiento cruzado se comentará en la Sección 4.4.

4.3.2.2 Ligandos macrocíclicos basados en pirroles

Compuestos con Porphirinas

Las porfirinas son compuestos orgánicos macrocíclicos aromáticos compuestos por cuatro anillos pirrólicos (Figura 15, izquierda). Después de ser deprotonados los porfirinatos son ligandos N₄-dadores dianiónicos que han sido muy utilizados en química de coordinación.^[127]

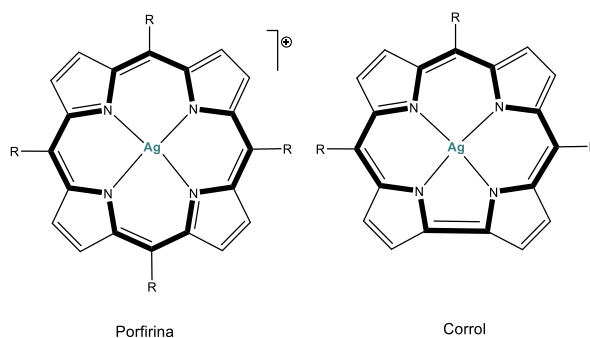


Figura 15. Izquierda: complejos de Ag^{III} estabilizados por porfirinas. Derecha: complejos de Ag^{III} estabilizados por corroles.

La reacción de sales de Ag^{I} con porfirinas libres lleva a la formación de los correspondientes complejos porfirinato de plata(II) tras una desproporción. Este proceso ocurre en dos pasos: en primer lugar, se formaría un complejo transitorio de Ag^{I} coordinado a la porfirina, lo que llevaría asociado un descenso del potencial de oxidación. Así el exceso de iones $\text{Ag}^{\text{+}}$ sería capaz de oxidar este complejo a Ag^{II} , reduciéndose a Ag^{0} . Por último, el ion d^9 resultante, de menor tamaño, encajaría mejor en el pequeño hueco de la porfirina, resultando más estable. Estos procesos de desproporción son la tónica seguida por muchos metales con ligandos macrocíclicos, donde parece que el tamaño de la cavidad del ligando conlleva la estabilización de un estado de oxidación concreto.^[128]

En 1972 Fuhrhop observó mediante voltametría la formación del octaetilporfirinato de plata(III) por oxidación del complejo análogo de Ag^{II} con FeClO_4 .^[129] Posteriormente se obtuvieron diversos compuestos de Ag^{III} con diferentes porfirinas utilizando métodos químicos^[130] y electroquímicos.^[131] Estos compuestos tienen a reducirse espontáneamente a los complejos de Ag^{II} más estables mediante un mecanismo radicalario, lo que hace inevitable que muestren un cierto paramagnetismo residual, debido a la presencia de trazas de Ag^{I} .^[132]

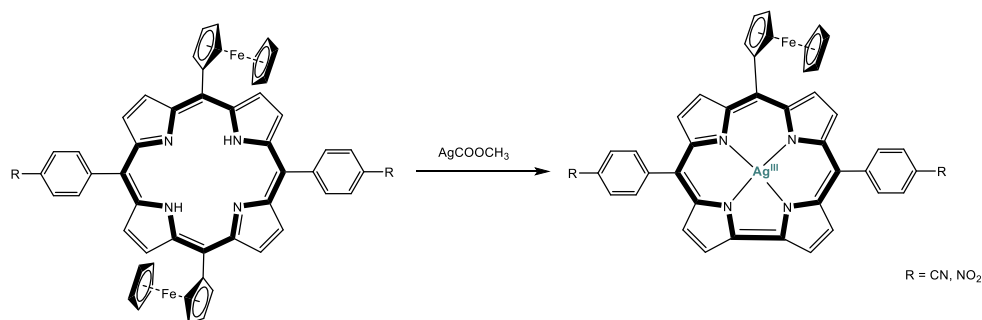
En estado sólido muestran una estructura planocuadrada con distancias $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-N}$ (203 pm) más cortas que sus análogos de Ag^{II} (209 pm).^[133] En disolución acuosa forman dímeros por interacciones metal-metal, para minimizar las interacciones hidrófobas.^[130] Además, sistemas de este tipo han servido para estudiar las interacciones argentófilas en Ag^{III} .^[133-134]

Compuestos con corroles

Los corroles son sistemas macrocíclicos aromáticos formados por cuatro anillos pirrólicos, en los que a diferencia de las porfirinas dos de los anillos están directamente unidos (Figura 15, derecha). Una vez desprotonados actúan como ligandos N_4 -dadores trianiónicos. Por tanto, son ligandos más pequeños y con más carga que las porfirinas, lo que hace que estabilicen mejor estados de oxidación altos, tanto por razones de tamaño del ion metálico como electrostáticas. Estas propiedades lo han convertido en un ligando ampliamente utilizado, habiéndose descrito numerosos ejemplos de corrolatos de metales variados.^[135]

En general los complejos Ag^{III} -corrol se obtienen directamente por desproporción de sales de Ag^{I} en presencia del ligando libre.^[136] La mayor estabilidad de los complejos Ag^{III} -corrol con

respecto a los complejos Ag^{III}-porfirina lleva incluso a procesos de contracción de anillo en los que las porfirinas se transforman en corroles (Esquema 5).^[137]



Esquema 5. Proceso de contracción del anillo de una porfirina y formación de un complejo corrolato de plata(III).

Todos estos compuestos muestran una disposición planocuadrada en la que el átomo de plata no se ajusta perfectamente a la cavidad y queda ligeramente fuera del plano formado por el ligando. Las distancias Ag–N varían en todos los casos entre 191 y 197 pm independientemente de los sustituyentes del anillo corrolato.^[136c, 136f, 136g, 137b, 138]

Estos compuestos muestran un interesante comportamiento redox. Por lo general, se observan dos procesos reversibles de oxidación centrados en el ligando y un proceso reversible de reducción, que lleva a la formación de especies de Ag^I.^[136c, 136d, 136f] Así pues, aunque son compuestos estables, en presencia de reductores como NaBH₄ o de ácidos fuertes como HCl, se produce la reducción y demetalación de estos compuestos.^[136d]

Compuestos con carboporfirinas

Las carboporfirinas son compuestos orgánicos similares a las porfirinas en los que al menos una de las subunidades pirrólicas ha sido substituida por un anillo carbocíclico. En la mayoría de los casos, el macrociclo sigue siendo aromático. Tras la desprotonación pueden actuar como ligandos trianiónicos CN₃-dadores. Son parecidos a las porfirinas en cuanto al tamaño de cavidad y parecidos a corroles en cuanto a cargas electrostáticas. Estas propiedades también les hacen excelentes candidatos para estabilizar metales en altos estados de oxidación. En realidad, los complejos resultantes son organometálicos, pero por similitudes evidentes con corroles y porfirinas los trataremos en este punto divididos en dos grupos.

Compuestos con porfirinas N-Confundidas

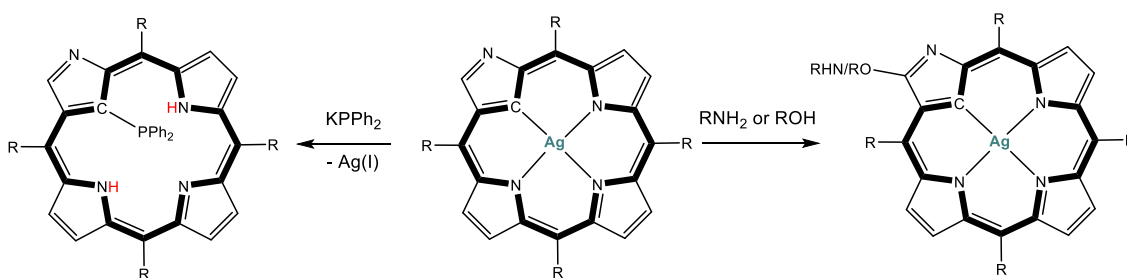
Las porfirinas N-confundidas (NCP) son isómeros de porfirinas donde uno de los anillos pirrólicos se invierte. Análogamente, se puede producir la inversión de dos anillos pirrólicos, formando lo que se denomina una porfirina doblemente N-confundida (N₂CP).^[139] Con metales del grupo 10

o con Cu suelen actuar como ligandos dianiónicos. Sin embargo, es posible abstraer todos los protones internos del anillo, generando un ligando trianiónico CN₃-dador.

Como en el caso de los corroles, en presencia de este ligando las sales de Ag^I se desproporcionan formando el correspondiente complejo Ag^{III}-NCP. Así, se han obtenido un cierto número de derivados con diversos sustituyentes en el anillo macrocíclico.^[140] Además, se han descrito compuestos bis(NCP), tanto homodimetálicos (Ag^{III}-Ag^{III})^[141] como heterodimetálicos (Ag^{III}-Pt^{II} o Ag^{III}-Ni^{II})^[141b, 142] con características estructurales similares al resto de Ag^{III}-NCP.

Las estructuras obtenidas por difracción de rayos X de estos compuestos revelan una disposición planocuadrada donde las distancias Ag^{III}-N rondan los 205 pm (comparables a las de los complejos Ag^{III}-porfirina y sustancialmente mayores que las de los complejos Ag^{III}-corrol). La distancia Ag^{III}-C está en el rango de 200-204 pm de modo que resulta comparable a la observada en otros derivados organometálicos.^[140a, 140b]

La formación de complejos Ag^{III}-NCPs parece muy favorecida. Así, al contrario que con otros metales, en las NCPs con dos posiciones reactivas, una interna y otra fuera de la cavidad, siempre se produce coordinación dentro de la cavidad.^[143] Aunque son considerablemente estables, el propio ligando posee diversos centros reactivos, especialmente el anillo pirrólico confundido. Al situar el átomo de N en la periferia del macrociclo, el enlace externo C-N actúa como un centro electrófilo susceptible de reaccionar con nucleófilos tales como alcoholes y aminas (Esquema 6).^[144]



Esquema 6. Reactividad de un complejo Ag^{III}-NCP.

Además, el C interno del anillo puede experimentar reacciones regioselectivas de desmetalación y fosforilación o tiofosforilación, por adición de KPPH₂ o KPPH₂/Na₂S_x. El mecanismo sugerido implica formación de un intermedio de Ag^{III}-NCP y posterior coordinación de PPh₂⁻ en posición axial, tras lo cual se produciría la eliminación reductora del ligando fosforilado con formación del enlace C-P (Esquema 6).^[145]

Compuestos con otras Carboporfirinas y otros ligandos Carboporfirinoídes

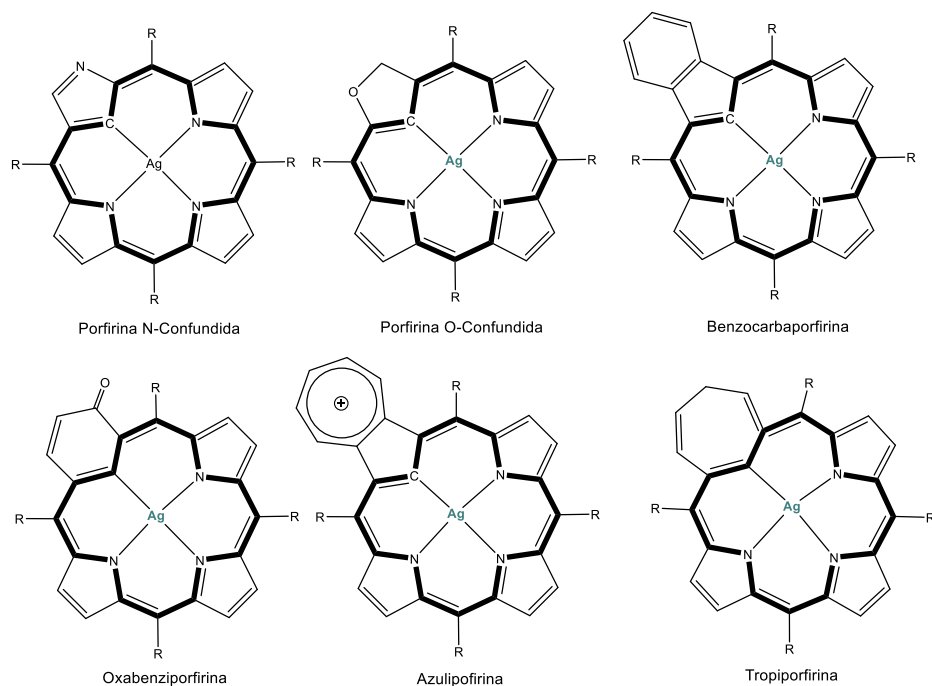


Figura 16. Algunos ejemplos de carboporfirinas que se han utilizado para estabilizar complejos de Ag^{III} .

A diferencia de las NCPs, que se acaban de comentar, en el resto de las carboporfirinas un anillo pirrólico se sustituye por otro carbociclo. Se suelen denominar *carboporfirinas verdaderas* cuando el pirrol se sustituye por otro ciclo aromático de cinco miembros. En el resto de los casos hablaremos de *carboporfirinoídes*. En el Figura 16 se puede ver una selección de complejos de Ag^{III} estabilizados por este tipo de ligandos.^[146]

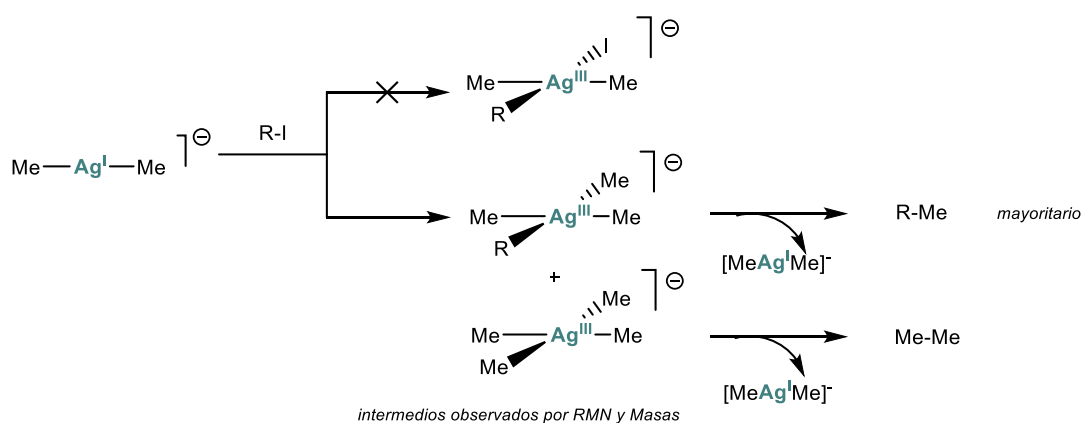
En general, y como ocurría en el caso de las NCPs, la reacción de las carboporfirinas y los carboporfirinoídes con sales de Ag^{I} transcurre con desproporción y formación de los correspondientes complejos de Ag^{III} .^[146-147] De este modo, se han preparado con éxito los complejos con benzocarbaporfirina,^[148] porfirina O-Confundida,^[149] tropioporfirina^[150] y oxabenzocarboporfirina.^[151] Sin embargo, en las reacciones con otros sistemas de tipo carboporfirinoide no se ha observado la formación del correspondiente complejo de Ag^{III} sino la oxidación del macrociclo.^[152]

Todos estos complejos tienen una geometría plano-cuadrada ligeramente distorsionada. En los complejos benzocarbaporfirinato de plata(III) la desviación es pequeña,^[148b] mientras que en los complejos con ligandos cuyo anillo carbocíclico es de más de cinco miembros la desviación es considerablemente mayor.^[150] Las distancias $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{N}$ y $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{C}$ son similares a las de los complejos $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{NCP}$, siendo más largas en el caso de los macrociclos con anillos de siete miembros.

4.4. Compuestos organometálicos de Ag^{III}

Este es quizás el grupo menos explorado de compuestos de Ag^{III}. Los complejos con enlace Ag^{III}–C quedan restringidos, si excluimos a los complejos con ligandos macrocíclicos, a un puñado de ejemplos que tienen en común el uso de ligandos organofluorados como CF₃ o CF₂H. En general, los derivados análogos no fluorados resultan ser demasiado inestables para ser aislados, pero en algunos casos si han podido llegar a ser detectados, como veremos a continuación.

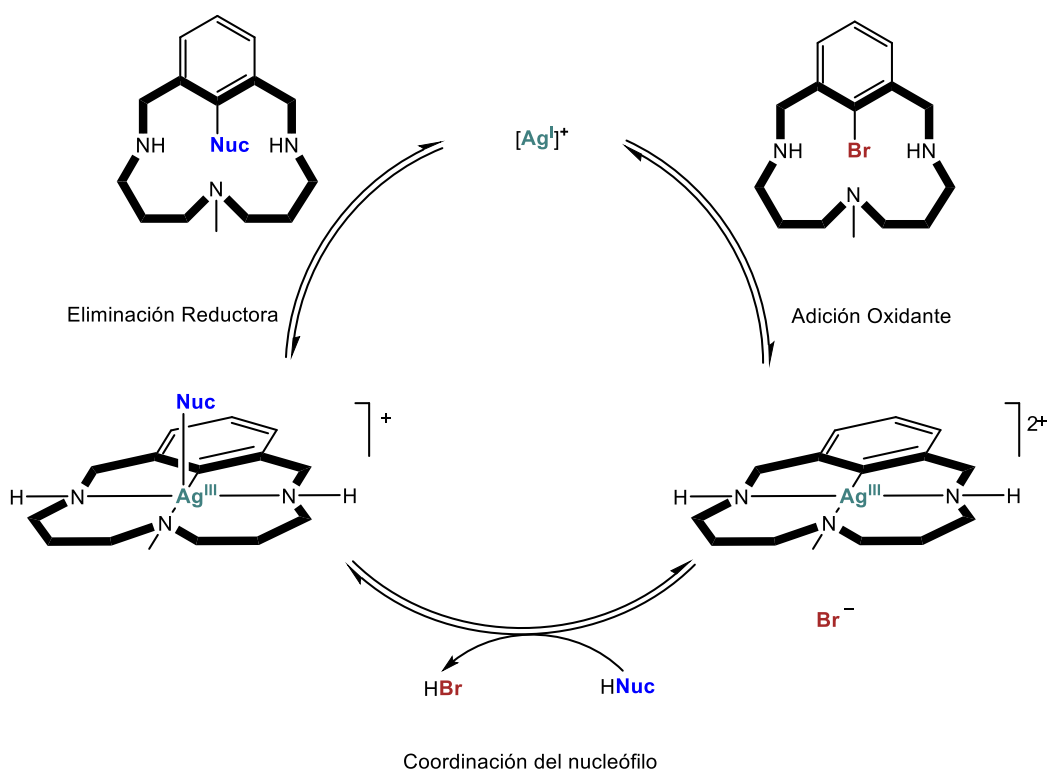
Organoderivados de Ag^{III} han sido propuestos recientemente como intermedios en las reacciones acoplamiento cruzado catalizadas por plata. Estos procesos se cuentan entre los primeros ejemplos de acoplamiento cruzado descritos; pero a pesar de su temprano descubrimiento, su desarrollo ha sido menor comparado con el de otros metales de su entorno como cobre o paladio. Tradicionalmente el mecanismo de estos ciclos catalíticos se solía considerar de un electrón (Ag^I/Ag^{II}), por simple analogía a la mayor parte de la química redox de la plata(I). Sin embargo, en los últimos años el estudio detallado del mecanismo de estas reacciones ha llevado a proponer un mecanismo alternativo de dos electrones Ag^I/Ag^{III} similar al observado en otros metales como Pd. Recientemente O'Hair detectó mediante RMN y espectrometría de masas algunos organoderivados sencillos. Además, estudió sus posibles vías de descomposición por espectrometría de masas tándem y cálculos teóricos. Llevó a cabo reacción a baja temperatura de los complejos de plata(I): LiAgMe₂LiX (X=I, CN) con RI (R = Me o alilo). En ningún caso llegó a detectar la formación del derivado [AgIRMe₂][–] resultado directo de la adición oxidante, sino la formación de productos de la metátesis de este con el producto de partida. Así se identificaron los complejos: [AgRMe₃][–], [AgMe₄][–] y algunos dímeros relacionados. Estos tienden a descomponerse liberando preferentemente R-Me (acoplamiento cruzado) y regenerando el producto de partida [AgMe₂][–] (Esquema 7).^[153] Este comportamiento es opuesto al descrito para las especies análogas de Cu^{III},^[154] donde el homoacoplamiento parece favorecido. Muy recientemente se ha expandido este estudio a especies con R = arilo.^[155]



Esquema 7. Reacciones de acoplamiento C–C observadas mediante espectrometría de masas y RMN.

Los organoderivados de Ag^{III} implicados en estos procesos son demasiado inestables para poder ser aislados. En este contexto, la caracterización de las primeras especies organometálicas de Ag^{III} implicadas en ciclos catalíticos de *cross coupling* fue realizada por Ribas. Se observó que la adición oxidante de bromuro de arilotriazamacrocíclico a una sal de Ag^I, forma un derivado de

Ag^{III} estabilizado por un macrociclo NNNC (ver Sección 4.3.2.1). Este complejo es estable, pero reacciona con diversos nucleófilos como alcoholes, tioles, halogenuros o alcanos activados, liberando el producto de acoplamiento cruzado (C–X) y una sal de Ag^{I} . Esta especie es susceptible de ser reoxidada permitiendo el establecimiento de un ciclo catalítico $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{III}}$ (Esquema 8).^[126] La utilización del ligando macrocíclico parece ser determinante a la hora de estabilizar el sistema de Ag^{III} , pues el uso de sistemas *pincer* abiertos permite detectar la formación de intermedios de Ag^{III} , pero no aislarlos.^[122b] El mejor conocimiento de estas reacciones nos lleva a ser optimistas acerca del uso de plata como un reactivo habitual en las reacciones de acoplamiento.

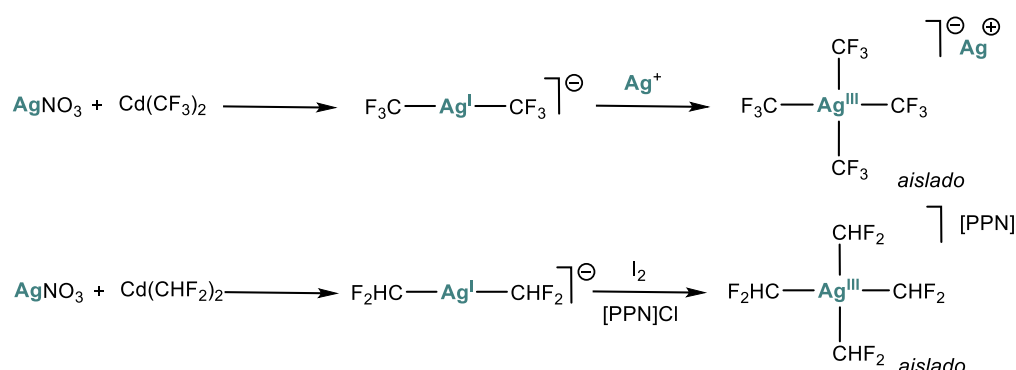


Esquema 8. Mecanismo de reacción propuesto por Ribas para reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Ag^{I} en las que se estabilizan intermedios de Ag^{III} , mediante el uso de ligandos arilotriazamacrocíclo.

Como se ha visto, los organoderivados de Ag^{III} parecen ser en la mayoría de los casos especies transitorias de escasa estabilidad. Sin embargo, mediante el uso de ligandos organofluorados se pueden obtener especies $\text{R}_f\text{—Ag}^{\text{III}}$, considerablemente más estables que sus análogos no fluorados. Se conocen desde hace años los compuestos homolépticos $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ y $\text{PPN}[\text{Ag}(\text{CHF}_2)_4]$, que se obtienen por reacción de sales de Ag^{I} con $\text{Cd}(\text{R}^f)_2$ ($\text{R}^f = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{H}$) para formar los complejos homolépticos $[\text{Ag}(\text{R}^f)_2]^-$, los cuales rápidamente se desproporcionan formando la sal de valencia mixta $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{III}}$: $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{R}^f)_4]$ (Esquema 9).^[156] En el caso en que $\text{R}^f = \text{CF}_2\text{H}$, la sal se obtiene con mejores rendimientos por oxidación con yodo a baja temperatura y posterior adición del catión (Esquema 9).^[156b] Los dos complejos homolépticos $\text{Q}[\text{Ag}(\text{R}^f)_4]$ son perfectamente estables al aire, al igual que sus análogos de Cu y Au y se descomponen alrededor

de 100 °C. La estabilidad de $\text{PPN}[\text{Ag}(\text{CHF}_2)_4]$ puede resultar llamativa, ya que se esperaría que el complejo con ligando $\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3$ estabilizara mejor un estado de oxidación alto por sus características electrónicas (ver Sección 5.2.1 y 5.2.3). No obstante, la formación del fluorocarbene CFH está menos favorecida térmicamente que la del difluorocarbene CF_2 , lo que puede dificultar energéticamente la descomposición del complejo $[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{H})_4]$. También hay que tener en cuenta que el catión $[\text{PPN}]^+$ puede aportar una mayor estabilidad que el catión Ag^+ , al evitarse las reacciones de metátesis que éste último pudiera inducir.

El complejo $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ es un anión poco coordinante (WCA),^[157] y al igual que los compuestos análogos con el resto de metales de acuñar, se ha probado su uso como componente en materiales superconductores.^[158] Asimismo, la alta estabilidad de este la entidad $[\text{Ag}(\text{R}^{\text{F}})_4]^-$ ha hecho que se ponga en duda el estado de oxidación del centro metálico, como también se hiciera con el derivado análogo de cobre $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ (ver Sección 5.2.2).

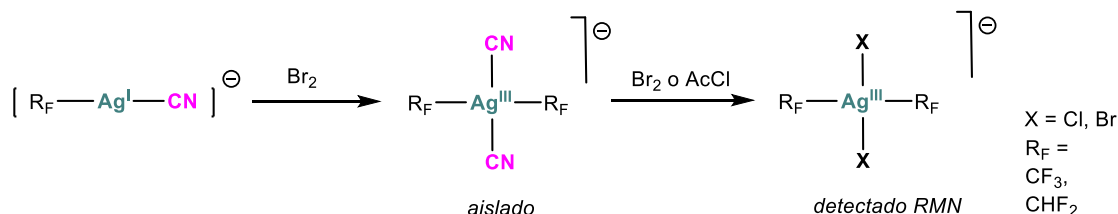


Esquema 9. Reacciones de obtención de los derivados homolépticos $[\text{Ag}(\text{R}^{\text{F}})_4]^-$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{H}$).

Se han descrito además, una serie de métodos para acceder a los diferentes derivados de estequiometría $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{R}^{\text{F}})_n\text{X}_{4-n}]^-$. Sin embargo, en muchos de estos casos los procedimientos sintéticos no son obvios, utilizan reactivos peligrosos y llevan a la formación de mezclas complejas o a productos de poca estabilidad que rápidamente se descomponen. Todo esto lleva a que en la mayoría de los casos no hayan podido ser aislados o a que su caracterización haya sido incompleta.

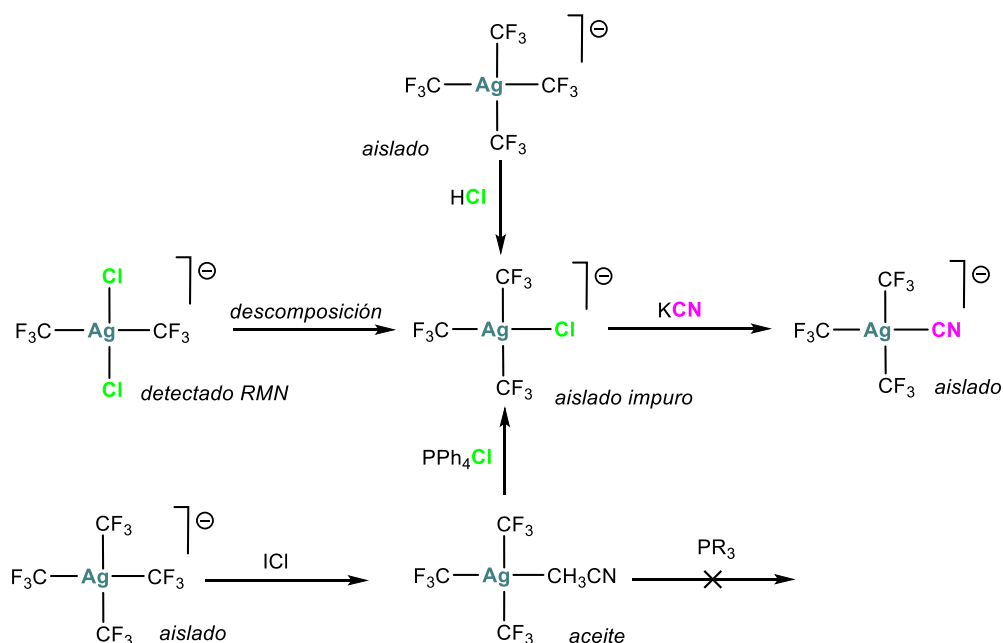
Para obtener los compuestos mixtos de estequiometría $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{R}^{\text{F}})_2(\text{CN})_2]^-$ ($\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{H}$) se sigue una estrategia similar, independiente del ligando organofluorado (R^{F}). De esta manera, la oxidación de $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{R}^{\text{F}})(\text{CN})]^-$, obtenido *in situ* por reacción de $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ con $\text{Cd}(\text{R}^{\text{F}})_2$, lleva a la formación de mezclas que contienen mayoritariamente $[\text{trans-Ag}^{\text{III}}(\text{R}^{\text{F}})_2(\text{CN})_2]^-$. Al disminuir el número de ligandos fluorados coordinados en torno al centro metálico se produce siempre una disminución de la estabilidad del complejo. Este descenso es especialmente acusado en el caso de $[\text{trans-Ag}^{\text{III}}(\text{CHF}_2)_2(\text{CN})_2]^-$, que se descompone por encima de -30°C , mientras que los derivados homolépticos $\text{PPN}[\text{Ag}(\text{CHF}_2)_4]$ y $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ son estables hasta 121 y 133 °C respectivamente. La alta inestabilidad del complejo heteroléptico $[\text{trans}-(\text{CHF}_2)_2\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CN})_2]^-$ ha impedido obtener datos cristalográficos, y ha frenado también el desarrollo de productos derivados. Por el contrario, la mayor estabilidad del complejo análogo $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CN})_2]^-$ ha permitido su utilización como producto de partida en algunas reacciones. Así, por reacción con bromo o cloruro de acilo, AcCl , se detecta la formación de los derivados $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{Ag}^{\text{III}}\text{X}_2]^-$ (X

= Cl, Br), (Esquema 10) que son inestables en las condiciones de trabajo. También se ha detectado en algunas mezclas la presencia del isómero $[cis-(CF_3)_2Ag^{III}(CN)_2]^-$. Desafortunadamente, parece que los isómeros *cis* son aún más lábiles que los *trans*, impidiendo que se puedan aislar en estado puro.^[156b, 159]



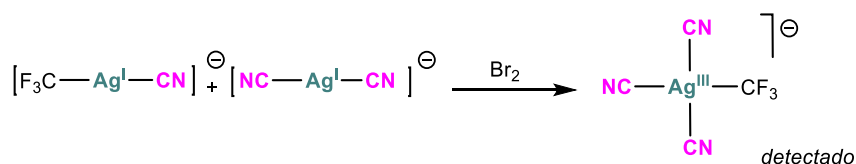
Esquema 10. Formación de derivados $trans-[Ag^{III}(R_F)_2(X)_2]^-$

La obtención de complejos de estequiometría $[Ag^{III}(R^F)_3X]^-$ solo se ha conseguido con $R^F = CF_3$. Existen varias formas de acceder al fragmento “ $Ag^{III}(CF_3)_3$ ” descritas en la literatura. Como se ha comentado anteriormente, la especie $[trans-(CF_3)_2Ag^{III}Cl_2]^-$ es inestable y tiende a descomponerse formando $[Ag^{III}(CF_3)_3Cl]^-$ y otros productos. Al hacer reaccionar esta mezcla con KCN, en el medio resultante se detecta la presencia de la especie $[Ag^{III}(CF_3)_3(CN)]^-$ (Esquema 11). Esta sal puede ser purificada y aislada convenientemente. Otra posible vía de acceso consiste en la descomposición de un CF_3 del derivado homoléptico $Ag[Ag(CF_3)_4]$ utilizando Br_2 , cloruro de acilo o HCl para formar $[Ag^{III}(CF_3)_3X]^-$ ($X = Cl, Br$) (Esquema 11). Estas reacciones son, en general, lentas y conducen a la formación de mezclas.^A También se ha descrito la reacción de $Ag[Ag(CF_3)_4]$ con ICl en MeCN (Esquema 11). Esta lleva a la formación del producto neutro $Ag^{III}(CF_3)_3(NCMe)$ con un bajísimo rendimiento calculado (8%). Además, el producto presenta un comportamiento sospechoso. En primer lugar, se ha descrito como un aceite, para el que no se han podido obtener datos de pureza. En segundo lugar, aunque reacciona con QX para formar $[Ag^{III}(CF_3)_3X]^-$ ($X = Cl, Br$), no lo hace con ligandos neutros como fosfinas. Este comportamiento, contrasta con el derivado análogo de oro $Au^{III}(CF_3)_3(NCMe)$, que es un sólido blanco en el que la sustitución del ligando acetonitrilo por otros ligandos neutros es inmediata.^[160] Asimismo, los datos de RMN obtenidos por Nauman difieren significativamente de los observados independientemente por Eujen y Hoge. Estos últimos autores detectaron mediante RMN la formación de diversos aductos de fórmula $Ag^{III}(CF_3)_3(S)$ ($S = MeCN, DMF, DMSO, py$) que se obtienen a partir de los derivados $[Ag^{III}(CF_3)_3X]^-$ utilizando sales de plata.^[156a, 159, 161]



Esquema 11. Reacciones para la formación de los complejos $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_3\text{X}]^-$.

También se ha observado en RMN la formación del complejo $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)(\text{CN})_3]^-$ como uno de los compuestos que se obtienen por reacción de mezclas equimoleculares de $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ y $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CF}_3)(\text{CN})]^-$ con Br_2 (Esquema 12).^[159] Este es el único compuesto de estequiometría $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)\text{X}_3]^-$ descrito hasta la fecha y aun así resulta demasiado inestable para permitir su aislamiento.



Esquema 12. Reacción de obtención del complejo $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)(\text{CN})_3]^-$.

En general se ha visto que los trifluorometil-derivados heterolépticos de Ag^{III} más estables contienen, además, ligandos CN, lo que ha permitido probar sus reacciones frente a algunos organoderivados de Li, Mg y Cd para formar especies $[(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{III}}\text{R}]^-$ y $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{Ag}^{\text{III}}\text{R}_2]^-$. La mayoría de estas especies son inestables y solo se han podido detectar en RMN. Sin embargo, la mayor estabilidad de los derivados $[(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CH}_3)]^-$ y $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CHF}_2)_2]^-$ ha permitido su aislamiento.^[159]

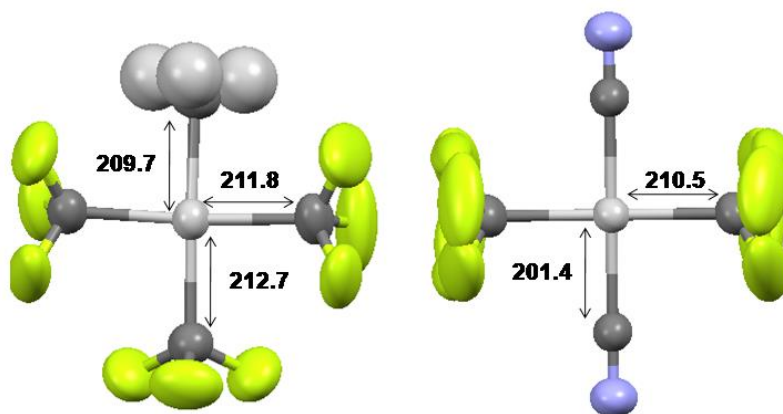


Figura 17. Representación de elipsoides de la estructura obtenida por difracción de rayos X de los derivados $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_3(\text{CH}_3)]^-$ a la izquierda y $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_2(\text{CN})_2]^-$ a la derecha. En la figura muestra una selección de distancias, que en todos los casos se encuentran expresados en pm.

Se han obtenido mediante difracción de rayos X las estructuras de los complejos $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CH}_3)]^{[159]}$, $[\text{PPh}_4][\textit{trans}\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CN})_2]^{[159]}$, $[\text{BEDT-TTF}]_2[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ y $[\text{PPN}][\text{Ag}(\text{CHF}_2)_4]^{[158a]}$. En todas ellas la Ag se encuentra en un entorno de coordinación planocuadrado, como es esperable para un metal de configuración d^8 (Figura 17). Los dos complejos homolépticos $[\text{PPN}][\text{Ag}(\text{R}_F)_4]$ presentan distancias Ag–C similares, 210.1(4) pm ($\text{R}_F = \text{CF}_3$) y 208.3(4) pm ($\text{R}_F = \text{CHF}_2$). Esta distancia Ag– CF_3 es casi idéntica para $[\text{PPh}_4][\textit{trans}\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CN})_2]$ (210.5(4) pm). En el sistema $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CH}_3)]$ la distancia Ag– CF_3 para el CF_3 *trans* a CH_3 es incluso más larga 212.7(5) pm.^A

^A Posteriormente a la redacción de esta Tesis y a la publicación de los resultados, Nebra y Shen publicaron independientemente la síntesis del complejo $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ con diferentes cationes. Utilizando diferentes ácidos fueron capaces de degradar un CF_3 de este complejo y de obtener los compuestos de fórmula $(\text{CF}_3)_3\text{AgX}$ ($\text{X} = \text{fenantrolina}, \text{bipiridina}$). A su vez, los derivados neutros reaccionan con boranos formando los complejos de fórmula $[(\text{CF}_3)_3\text{AgR}]^-$ ($\text{R} = \text{areno}$), que se descomponen liberando CF_3 .^[162]

5. EL LIGANDO TRIFLUOROMETILO

5.1. Características Generales

El flúor es el elemento más oxidante y electronegativo de la tabla periódica (4.00 tanto en la escala de Pauling como en la de Sanderson)^[163] lo que junto con su pequeño radio iónico (133 pm) lo hace un elemento muy peculiar.^[164] El F confiere propiedades especiales a los compuestos que lo contienen. Así, en química orgánica, forma enlaces muy fuertes (485 KJ/mol) y polarizados ($C^{\delta+}-F^{\delta-}$) con el carbono, que alteran las características fisicoquímicas de los compuestos organofluorados. En general se trata de compuestos con una mayor estabilidad térmica y química, mayor lipofilia y capacidad para formar enlaces de hidrógeno con respecto a sus análogos no fluorados.^[165] Gracias a estas propiedades los compuestos organofluorados han encontrado importantes aplicaciones en el campo de los materiales,^[166] los productos agroquímicos o los medicamentos (Figura 18). Tanto es así que se calcula que alrededor del 30% de los productos destinados a agroquímica o el 20% de los fármacos contienen flúor.^[167] Sin embargo, a pesar de la abundancia relativa de este elemento en la corteza terrestre, solo se conocen un puñado de productos naturales organofluorados. La razón puede radicar en la dificultad para introducir flúor en moléculas orgánicas. Consecuentemente ha sido y es un reto químico de importancia mayúscula encontrar métodos eficientes para la introducción de flúor o grupos fluorados a moléculas orgánicas.

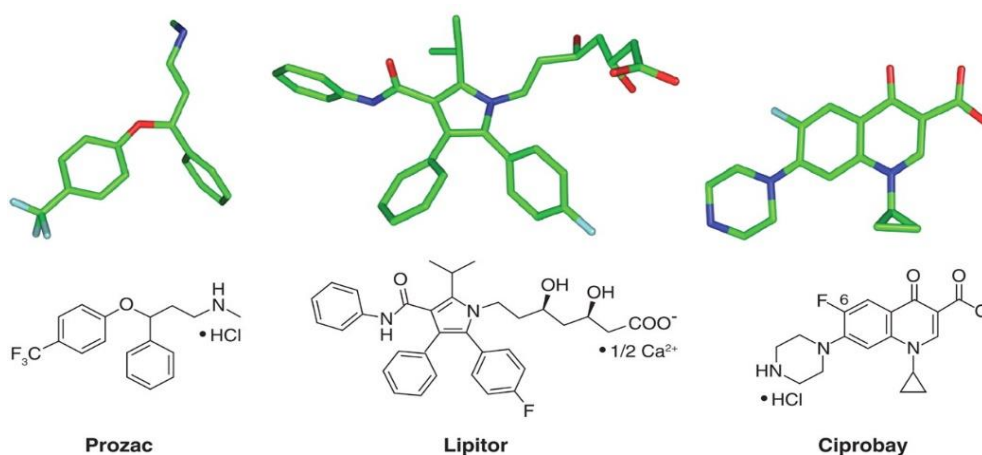


Figura 18. Ejemplos de algunos de los compuestos bioactivos que contienen F más comunes.

El grupo perfluorado más sencillo es el trifluorometilo (CF_3). Este grupo es un claro ejemplo de cómo el cambio de átomos de H por F supone un drástico cambio en las propiedades de la molécula (Figura 19). Así, la electronegatividad del grupo aumenta considerablemente pasando de 2.28 para el CH_3 a 3.49 para el CF_3 en la escala de Pauling, lo que convierte al CF_3 en un grupo más electronegativo que el cloruro ($\chi_{Cl} = 3.16$). Asimismo, de acuerdo con los radios de van der Waals, el tamaño del CF_3 resulta más parecido a un grupo isopropilo que a un metilo.^[168] Estas diferencias, junto con una reactividad característica, justifican que el grupo trifluorometilo deba ser considerado como un grupo funcional propio más que un simple metilo sustituido.^[169]

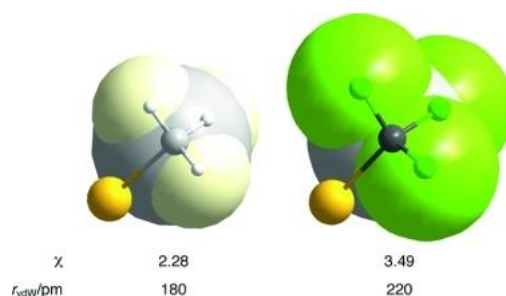


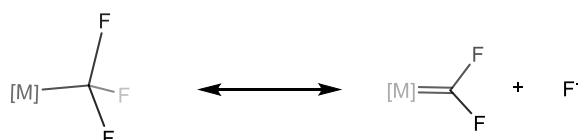
Figura 19. Comparación entre el ligando metilo y trifluorometilo

El grupo CF₃ fue desconocido hasta finales del siglo XIX, cuando se comunicó la síntesis del trifluorotolueno. Este se obtuvo por reacción de PhCCl₃ con SbF₃.^[170] Años más tarde se preparó el ácido trifluoroacético, CF₃CO₂H, que presenta una acidez mucho mayor que la de su análogo no fluorado, el ácido acético, CH₃CO₂H (pKa= -0.25 vs 4.76). Este notable aumento de acidez constituye una prueba de la mayor electronegatividad del ligando CF₃ respecto al CH₃.^[171]

5.2. Complejos de metales de transición con ligandos trifluorometilo

En 1948 Emeléus consiguió sintetizar CF₃I por reacción de Cl₄ y IF₅.^[172] Gracias a este compuesto se pudieron sintetizar los primeros trifluorometil derivados con elementos representativos como Hg(CF₃)₂ o P(CF₃)₃.^[173] Sin embargo, no fue hasta diez años más tarde cuando se consiguió aislar el primer trifluorometil-complejo de un metal de transición: [Mn(CF₃)(CO)₅].^[174] A partir de entonces se desarrolló una extensa química, motivada por las particulares propiedades de este tipo de compuestos.

En primer lugar, muchos de estos compuestos presentan mayor estabilidad térmica que sus análogos no fluorados. La alta estabilidad puede ser atribuida, al menos en parte, a la hiperconjugación del fluoruro y a una pequeña retrodonación entre los orbitales d ocupados del metal y los orbitales σ* del grupo CF₃, lo que lleva a plantear tres estructuras resonantes posibles (Esquema 13). Este sencillo modelo proporciona una explicación coherente no solo de las características estructurales o espectroscópicas sino también de los patrones de reactividad más característicos.^[168]



Esquema 13. Dos de las tres estructuras resonantes de los complejos con enlace M-CF₃.

Así, en los complejos [M]-CF₃, se observa un acortamiento del enlace M-C y un debilitamiento del enlace C-F respecto a los trifluorometil derivados orgánicos. Ello se traduce en una disminución de la frecuencia de vibración ν(C-F) y en un aumento del desplazamiento químico,

δ_F , a frecuencias más altas (desplazamientos menos negativos) de las señales de ^{19}F en RMN, con respecto a los compuestos orgánicos.

5.2.1. Características electrónicas del ligando CF_3

Aunque el grupo CF_3 ha sido tradicionalmente considerado un ligando electroattractor dada su alta electronegatividad,^[168] recientemente Grushin propuso que con metales de transición puede actuar como un ligando electrodador. Esta propuesta se basa en que, según cálculos, en la unidad $\text{M}-\text{CF}_3$, el átomo de C tiene un mayor carácter 2s debido a la contribución de los orbitales σ^* del C-F. Por el contrario la retrodonación π al orbital σ^* del enlace C-F es relativamente pobre. Este modelo implica que el enlace M-C está polarizado con densidad de carga positiva localizada en el carbono del CF_3 .^[175] Esta propuesta puede parecer contradictoria a primera vista con el concepto de electronegatividad, especialmente para un grupo con un valor tan alto. Al margen de esta discusión, el CF_3 impone una alta influencia *trans*, en los complejos de metales de transición. Esta situación se puede comprender fácilmente utilizando la Regla de Bent,^[176] según la cual debido a la alta electronegatividad de los F, el orbital híbrido del carbono tiene una componente s mayoritaria. Además, los enlaces M- CF_3 son, normalmente, más cortos que los M- CH_3 , especialmente en los metales de la mitad y del final de la tabla.^[177]

5.2.2. Ligandos σ No Inocentes. Inversión del Campo Ligando

Para describir las características de los complejos de coordinación se ha venido utilizando la Teoría del Campo Ligando. Esta teoría tuvo su origen en la Teoría del Campo Cristalino, que es un modelo puramente iónico, al permitir un cierto grado de covalencia, la teoría del Campo Ligando se aproxima más a la realidad. La actual teoría de OM se considera que el enlace M-L en compuestos de coordinación se da por el solapamiento de un orbital atómico (OA) de simetría adecuada de un ligando con un OA del metal, formando dos Orbitales Moleculares (OM), uno enlazante y otro antienlazante. Si no hubiera diferencia de electronegatividad entre el metal M y el ligando L, los OM deberían estar participados en igual porcentaje por el metal y el ligando (Figura 20 centro). Sin embargo, en química de coordinación se suele considerar que los ligandos se comportan como bases de Lewis (nucleófilos) y los metales como ácidos de Lewis (electrófilos), por lo que el enlace M-L es fundamentalmente dativo desde los ligandos ($\text{M} \leftarrow \text{L}$). En esta situación los OA de los ligandos, al ser más nucleófilos, están más estabilizados (Figura 20 izquierda). Así, los OM enlazantes resultantes suelen estar mayoritariamente participados por el ligando y los antienlazantes suelen tener contribuciones mayoritariamente metálicas. Esta situación lleva típicamente a que los OM frontera de los complejos metálicos, más cercanos en energía a los OA del metal, sean de carácter mayoritariamente metálico.

Sin embargo, cuando los OA de un ligando están claramente por encima en energía con respecto a los del metal, se produce lo que se ha denominado recientemente **Inversión del Campo Ligando (ICL)**.^[178] En este caso los OM enlazantes tendrán fundamentalmente carácter metálico, y los antienlazantes de ligando. Así, los OM frontera, más cercanos en energía a los del ligando, estarían participados mayoritariamente por los OA de estos (Figura 20 derecha). Se han propuesto dos modelos opuestos que explican esta situación. El primero propone que el metal

sea tan nucleófilo que el enlace sería de tipo dativo $M \rightarrow L$. Como consecuencia de esa situación se produciría una cesión neta de carga, en la que el metal se reduce y los ligandos se oxidan. Esta interpretación ha propiciado que en los compuestos que presentan ICL frecuentemente se cuestione su estado de oxidación. Además, si se asume este modelo, el enlace $M-L$ tendría una alta componente iónica y la reactividad de los ligandos sería la de un electrófilo.

La otra posible explicación, es que no haya cesión neta de carga del metal al ligando, sino que el enlace siga siendo dativo $L \rightarrow M$, con un altísimo grado de covalencia. En este caso se mantendría el estado de oxidación clásico del metal y la reactividad de los ligandos sería de tipo radicalario. Ambos planteamientos teóricos están siendo objeto de debate y estudio en la actualidad.

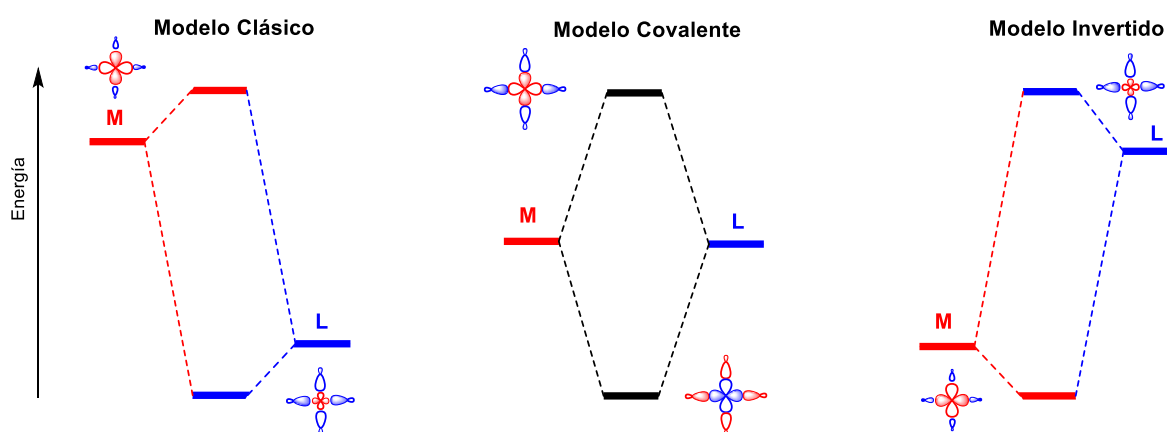


Figura 20. Simplificación de los posibles diagramas de OM para una interacción $M-L$. En rojo se representan los orbitales de carácter metálico y en azul los del ligando. A la izquierda se representa la disposición de OM molecular clásica, en la que el enlace es $L \rightarrow M$ y el orbital antienlazante tiene mayor carácter metálico. En el centro se representa la situación perfectamente covalente en la que ambos OM tienen igual participación del metal y del ligando. En la derecha se representa una situación con ICL en la que el orbital antienlazante tiene participación mayoritaria del ligando.

El concepto de inversión de campo ligando ha sido introducido recientemente, por lo que aún no ha sido muy explorado. Pese a ello, se han identificado un cierto número de compuestos que presentan ICL, mayoritariamente con metales del final de la serie de transición. Esta situación es esperable, ya que se produce una estabilización paulatina de los orbitales d al avanzar hacia la derecha en la tabla periódica. El primer compuesto en el que se identifica una estructura electrónica con ICL fue $[N(CH_2CH_2PPh_2)_3Ni(SnR_3)]^+$,^[179] que puede ser interpretado como un aducto de SnR_3^+ . Posteriormente Grochala probó que en algunos fluoruros de Ag^{II} y Ag^{III} , como $K[AgF_4]$, los niveles de energía de los orbitales d de la plata están por debajo de los del ligando fluoruro.^[52, 64] Otro ejemplo fue observado por Mealli en los dímeros de fórmula $[CpRu(\mu-H)_4RuCp]$ (formalmente Ru^{III}), en el que la combinación de los orbitales s de los $4H(b_{1g})$ está desestabilizada y este OM solo puede combinarse con un conjunto de orbitales d del metal más bajo en energía.^[179-180]

El caso más conocido es el del complejo $[Cu(CF_3)_4]^-$, que ha motivado un intenso debate acerca de su estado de oxidación. Todo comenzó cuando en 1995 Snyder encontró que la carga efectiva en este compuesto era próxima a +1 y propuso que $[Cu(CF_3)_4]^-$ debía considerarse un compuesto

de Cu^{I} en el que uno de los cuatro CF_3 se encontraba oxidado (CF_3^+). Para justificar esta situación diseñó un diagrama de OM (Figura 21) en el que se producía la estabilización del orbital b_{1g}^* (formado a partir del $d_{x^2-y^2}$ centrado en el metal. Por consiguiente, se producía la desestabilización del orbital b_{1g} mayoritariamente participado por los ligandos, que pasa a ser el LUMO (Figura 21). Esta situación da lugar a que los OM degenerados de simetría e con una contribución mayoritaria de los ligandos pasen ser el HOMO de la molécula.^[181] Más tarde se corroboró que, como había dicho Snyder, el complejo $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ presenta ICL y que la carga efectiva sobre el metal es similar a la que él había calculado.^[182] Sin embargo, la propuesta de que este compuesto sea de Cu^{I} , ha suscitado mucha controversia por diversas razones.^[183] Si se acepta el modelo de Snyder, $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ actuaría como una fuente de CF_3^+ y el enlace $\text{Cu}-\text{CF}_3$ tendría que ser mayoritariamente iónico, lo que parece entrar en contradicción con algunos cálculos.^[182b] Además, este compuesto es planocuadrado, cuando lo esperable para un ion d^{10} tetracoordinado es que fuera tetraédrico. Por último, la carga efectiva no debe nunca confundirse con el estado de oxidación. De hecho, el concepto de estado de oxidación se basa en un enlace puramente iónico, según el cual, el par de electrones de enlace se asigna íntegramente al elemento o grupo más electronegativo. En caso de haber covalencia el reparto de cargas nunca va a corresponderse exactamente con el estado de oxidación.^[184] Esta misma situación parece repetirse en un cierto número de compuestos de Cu^{III} , suscitando también una discusión similar.^[61]

A pesar de la controversia acerca del estado de oxidación, estos hallazgos junto con los de otros compuestos con enlace $\text{M}-\text{CF}_3$ que también presentan ICL, han llevado a algunos autores a describir el ligando CF_3 como un ligando σ no inocente.^[185]

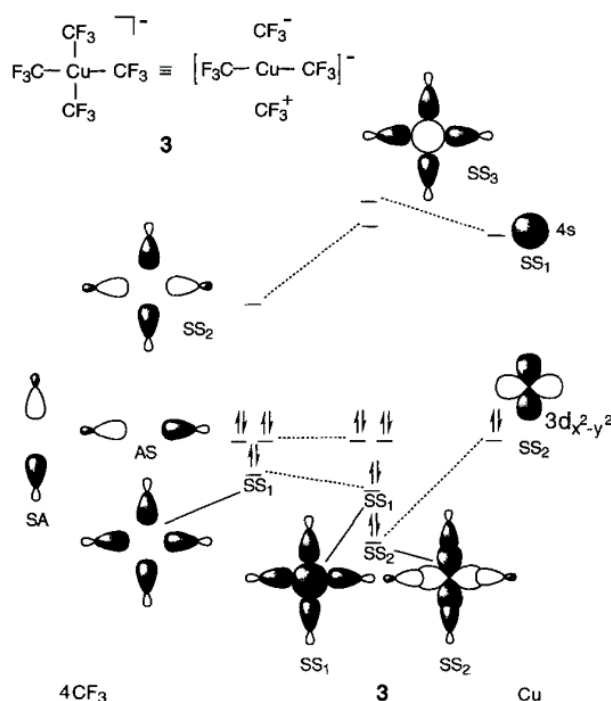


Figura 21. Diagrama de orbitales moleculares propuesto de manera intuitiva por Snyder para el compuesto $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$.

Recientemente se ha encontrado que la ICL puede tener importantes implicaciones en la reactividad de algunos metales. Así, puede servir de explicación para ciertos procesos del ciclo del carbón en enzimas microbianas que contienen níquel.^[186] Además, en nuestro grupo de investigación se ha observado que el complejo de Au^{III} [(CF₃)₃Au(L-OH)] (L-OH = 8-hidroxiquinolina) no actúa como aceptor en enlaces de hidrógeno (Figura 22), ya que los orbitales responsables de esta interacción (d_{z²}) no se encuentran en el HOMO como en el compuesto análogo de Pt^{II} (Figura 22), sino que están muy estabilizados debido a que presenta ICL. Este hallazgo, explica por qué el Au^{III} no forma enlaces dador-aceptor como otros sistemas d⁸. Además, hace necesario considerar que en la química de Au^{III}, no solo se deben tener en cuenta los conocidos efectos relativistas, sino también la posibilidad de inversión de campo ligando, que podría desempeñar un papel importante en muchos otros casos.^[187]

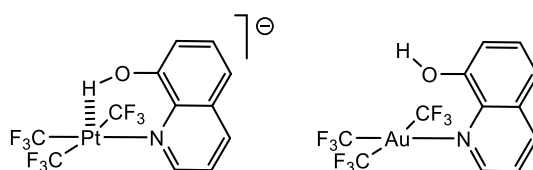


Figura 22. Comparación entre los derivados [(CF₃)₃M(L-OH)]⁻ de platino (izquierda) y oro (derecha). Nótese la interacción entre el H de la 8-hidroxiquinolina con el platino y la ausencia de esta interacción en el derivado de oro.^[187]

5.2.3 Estabilización de altos estados de oxidación en metales de transición

Las características electrónicas del ligando trifluorometilo comentadas anteriormente, y en especial su marcado carácter electroattractor y la dureza del átomo dador de carbono, hacen que sea un ligando especialmente adecuado para estabilizar estados de oxidación altos en metales de transición.^[168] De hecho, se han podido sintetizar un cierto número de especies sencillas de Au^{III} y Pt^{IV} con estabilidades térmicas sorprendentes para ser compuestos organometálicos, puesto que superan en algunos casos los 300 °C.^[160, 188] Con otros metales de la primera y segunda serie también se ha conseguido preparar trifluorometil-derivados en estados de oxidación que no resultan fácilmente accesibles con ligandos orgánicos no fluorados. Así, por ejemplo, se han descrito un cierto número de complejos de Co^{III}, Ni^{IV}, Pd^{IV}, Cu^{III} o Ag^{III}.^[159, 161, 189]

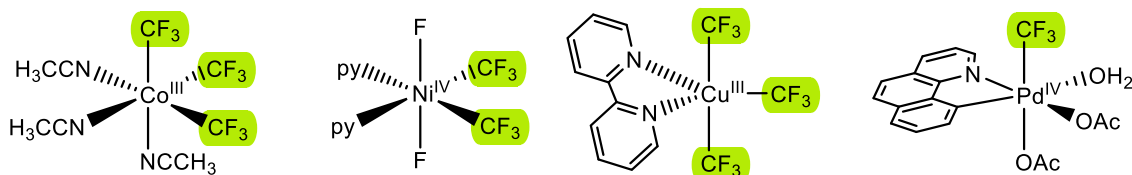


Figura 23. Ejemplos de complejos metálicos en alto estado de oxidación estabilizados por CF₃.

Por otro lado, se han descrito trifluorometil-derivados homolépticos del grupo 10, [M^{II}(CF₃)₄]²⁻ (M = Ni, Pd, Pt),^[188d, 189f, 190] y del grupo 11: [M^{III}(CF₃)₄]⁻ (M = Cu, Ag, Au)^[156a, 158b, 188b, 189p]. Estos últimos a pesar de su elevado estado de oxidación, presentan una gran estabilidad térmica y

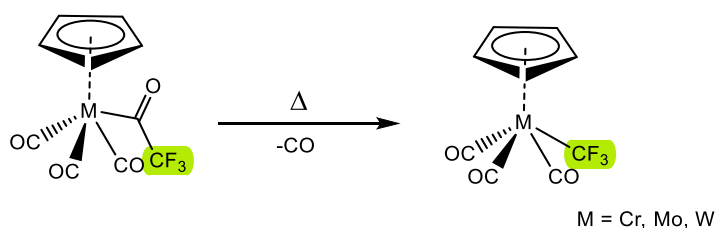
química, que los ha hecho ser considerados aniones poco coordinantes (WCA). El acceso a derivados homolépticos con seis grupos CF_3 ha sido mucho más complicado. Así, el complejo $[\text{W}(\text{CF}_3)_6]^{[191]}$ está insuficientemente caracterizado, el ion $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ solo ha podido ser detectado en mezclas por reacción de $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ con ClF .^[192] Finalmente el derivado $[\text{Au}^{\text{V}}(\text{CF}_3)_6]^-$ parece inestable según cálculos teóricos.^[192-193]

5.2.4. Síntesis de complejos $\text{M}-\text{CF}_3$

La síntesis de complejos de metales de transición con ligandos trifluorometilo no es sencilla, ya que a diferencia de muchos otros grupos orgánicos sencillos no se conocen reactivos de Grignard ni organolitados transferentes de CF_3 .^[194] Esto se debe a la tendencia de estos productos a descomponerse liberando CF_2 y formando enlaces $\text{M}-\text{F}$.^[195] Es remarcable que, por el contrario, el compuesto relacionado LiC_2F_5 es suficientemente estable como para ser aislado en sólido, y se usa frecuentemente en la síntesis de complejos $\text{MT}-\text{C}_2\text{F}_5$.^[196] El anión CF_3^- , a pesar de haber sido propuesto muchas veces como una especie transitoria,^[197] no se identificó en fase condensada hasta 2014 por Prakash como una sal de fórmula $[\text{K}(\text{Corona-18})][\text{CF}_3]$.^[198] Posteriormente, Grushin demostró la existencia de CF_3^- libre preparando y cristalizando la sal $\text{K}(\text{crypt-222})[\text{CF}_3]$ en la cual el K^+ está encapsulado en el criptando, lo que lo hace inaccesible al CF_3 .^[199] Estos resultados, al ser muy recientes, no han sido explotado sintéticamente. Durante años se han ido desarrollando diferentes metodologías para conseguir coordinar CF_3 a metales de transición. Podemos clasificarlas en varios tipos:

Transformación de un ligando preexistente.

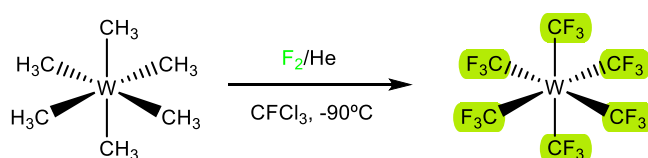
La descarbonilación de ligandos trifluorometilacilo o la descarboxilación de ligandos trifluorometilcarboxilato resulta un método útil para la preparación de algunos derivados metálicos como $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]$, $[\text{Mn}(\text{CF}_3)(\text{CO})_5]$ o $[\text{Mn}(\text{CF}_3)(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ (Esquema 14).^[174, 200] Este procedimiento se ha seguido aplicando con otros metales.^[201] Sin embargo, no resulta un método útil en muchos casos, ya que requiere condiciones de activación térmica enérgicas.



Esquema 14. Síntesis de trifluorometil complejos de metales del grupo 6 por descarbonilación de acilos en condiciones de activación térmica.^[201b]

La reacción de cianuros metálicos con ClF , ClF_3 o $[\text{ClF}_4]^-$ en σHF se ha aplicado con éxito para transformar grupos CN en CF_3 . Así, a partir de $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ se puede obtener limpiamente el derivado $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$.^[202] El tratamiento en estas condiciones de los precursores metálicos

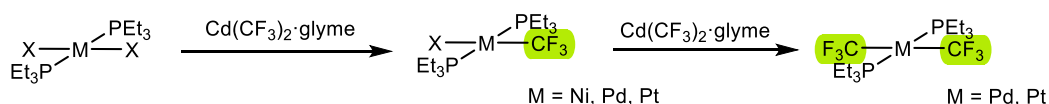
$[M(CN)_4]^-$ ($M = Pt, Au$) lleva a la formación de mezclas de complejas de trifluorometil-derivados, siendo imposible el aislamiento de ninguna de las especies detectadas.^[192,193b] Otra opción similar es la fluoración directa de ligandos metilo utilizando F_2 , llevada a cabo con éxito en la síntesis de $W(CF_3)_6$ (Esquema 15)^[191] o $Hg(CF_3)_2$.^[203] Desgraciadamente estos métodos necesitan de un equipamiento especial, ya que los reactivos que se manejan son gaseosos y extremadamente corrosivos. Además, la baja selectividad de la reacción y la alta estabilidad necesaria de reactivos y productos han reducido su aplicabilidad.



Esquema 15. Transformación de ligando metilo en trifluorometilo por fluoración directa

Transmetalación

Los trifluorometil complejos del grupo 12 como $[Hg(CF_3)_2]$ o $[Cd(CF_3)_2] \cdot dme$, se han usado como reactivos de transferencia de CF_3 a muchos metales con éxito (Esquema 16). Durante años este método fue el más empleado, ya que a diferencia de otros requiere condiciones de reacción suaves. Especialmente utilizado fue el reactivo de cadmio, por ser más reactivo. No obstante, estos reactivos son muy tóxicos y en el caso del Cd incluso explosivo, por lo que con el desarrollo de otras metodologías han caído en desuso.^[204] La combinación del reactivo de Ruppert-Prakash (ver abajo) con AgF , lleva a la formación de mezclas de compuestos de plata con ligandos trifluorometilo “ $AgCF_3$ ”.^[205] Aunque la naturaleza exacta de estas especies es desconocida, se ha utilizado ampliamente para transmetalación del ligando CF_3 a otros metales.^[168, 206] Recientemente Perez-Teprano utilizó especies bien definidas de Ag^I , $[Q][Ag(CF_3)_2]$, como reactivos transferentes de CF_3 a derivados de Pd.^[207]

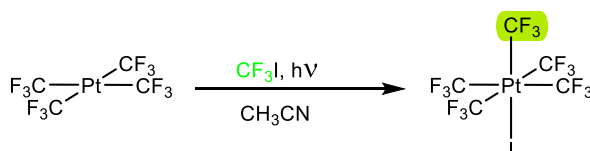


Esquema 16. Sustitución de ligandos halogenuro por CF_3 en complejos de M^{II} del grupo 10 utilizando $[Cd(CF_3)_2] \cdot dme$.^[208]

Reactivos de transferencia radicalaria: generación in situ de radicales CF_3^\bullet

Se ha descrito la formación de radicales CF_3^\bullet , mediante la ruptura homolítica de enlace CF_3-CF_3 inducida por descargas eléctricas en plasma. En presencia de metales, se forman complejos con enlace $M-CF_3$. Este método además de complejo es caro, y poco selectivo.^[204a, 209]

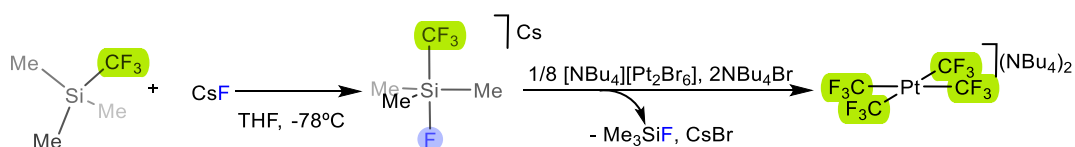
Por activación térmica, electroquímica o fotoquímica, el CF_3I actúa como una fuente de radicales CF_3^\bullet .^[210] Así, se ha venido usando con metales del final de la serie de transición en bajo estado de oxidación para oxidarlos, introduciendo a la vez el ligando CF_3 (Esquema 17).^[168, 188a, 211]



Esquema 17. Adición Oxidante de CF_3I a especies de Pt^{II} en condiciones de activación fotoquímica.^[211c]

Reactivos transferentes nucleófilos.

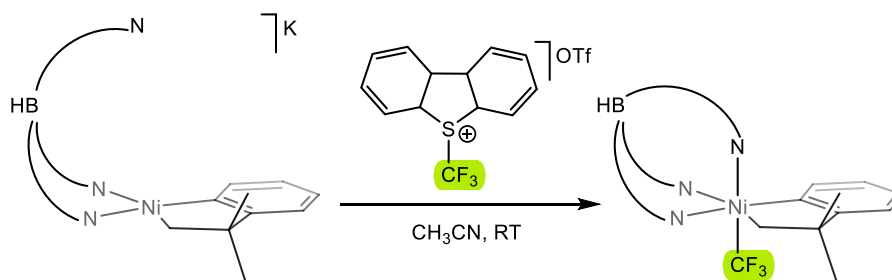
El descubrimiento en 1997 del reactivo de Ruppert-Prakash, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)$, ha supuesto una revolución en la síntesis de trifluorometil derivados tanto orgánicos como organometálicos.^[168, 188b, 188d, 212] Este reactivo seguro y disponible comercialmente, se usa en presencia de un nucleófilo, generalmente fluoruro (KF , $[\text{NMe}_4]\text{F}$, CsF), a baja temperatura. Así, se forma la especie pentacoordinada de Si^{IV} $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)\text{F}]^-$, que transfiere CF_3^- al precursor metálico utilizado, liberándose Me_3SiF (Esquema 18).^[213] La reacción ocurre sin necesidad de añadir ningún fluoruro extra si se parte de fluoruros, hidróxidos o alcóxidos metálicos.^[214]



Esquema 18. Síntesis de un complejo homoléptico de Pt^{IV} utilizando el reactivo de Ruppert-Prakash.^[188d]

Reactivos transferentes electrófilos.

Se conocen diversos ejemplos de reactivos orgánicos capaces de transferir formalmente CF_3^+ ,^[215] los más conocidos son: el reactivo de Umemoto^[216] y el de Togni.^[217] Estos han sido ampliamente aplicados en química orgánica con excelentes resultados. Aunque su uso como transferentes a metales ha sido más limitado, se han preparado diferentes derivados de $\text{Ni}(\text{IV})$ y $\text{Pd}(\text{IV})$.^[189c, 189g-i, 189n]



Esquema 19. Reacción de trifluorometilación electrófilo de un derivado de Ni^{II} utilizando el reactivo de Umemoto.^[189g]

6. TEMÁTICA Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta Tesis Doctoral se enmarca dentro del contexto previamente explicado de la química de plata en estado de oxidación III, y más concretamente de los trifluorometil-derivados de plata(III). Así, se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización estructural de los complejos de Ag^{III} con ligandos CF_3 tanto homolépticos como heterolépticos con halogenuros, expandiendo en gran cantidad el conocimiento previo sobre esta materia. Mediante el uso combinado de espectrometría de masas tándem y de cálculos teóricos se ha conocido y racionalizado el comportamiento en fase gas de estos compuestos. Además, se ha prestado especial atención a la estructura electrónica de los complejos sintetizados, al considerarse que podrían ser ejemplos de Inversión del Campo Ligando. Los resultados se han dividido en tres capítulos:

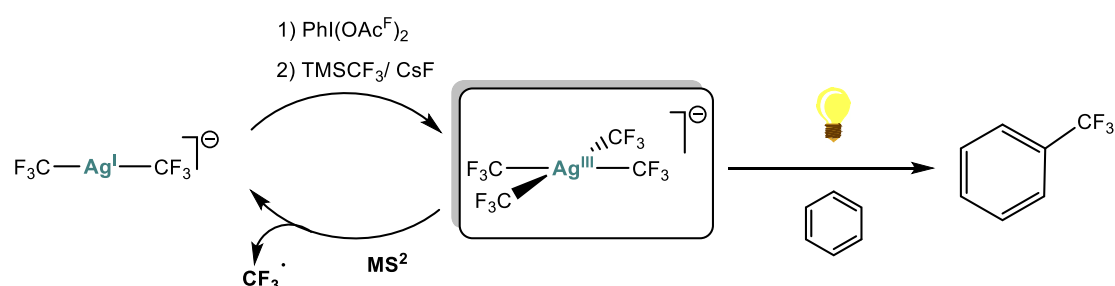
Capítulo 1. Trifluorometil complejos homolépticos de $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{III}}$. Inversión de campo ligando en sistemas $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)

En este capítulo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{PPh}_4][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CF}_3)_2]$ y $[\text{PPh}_4][\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]$. Además, se llevó a cabo el estudio de masas tándem y los cálculos teóricos tanto de las descomposiciones en fase gas como de la estructura electrónica de la serie $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Au}$). Observándose que todos los complejos de la serie $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Au}$) presentan inversión del campo ligando. Además, se estudió la transferencia fotoinducida de CF_3^\bullet a arenos.

Estos resultados están incluidos en los siguientes artículos:

D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, B. Menjón, Homoleptic Trifluoromethyl Derivatives of Ag^{I} and Ag^{III} . *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13098. DOI: 10.1002/chem.201802960

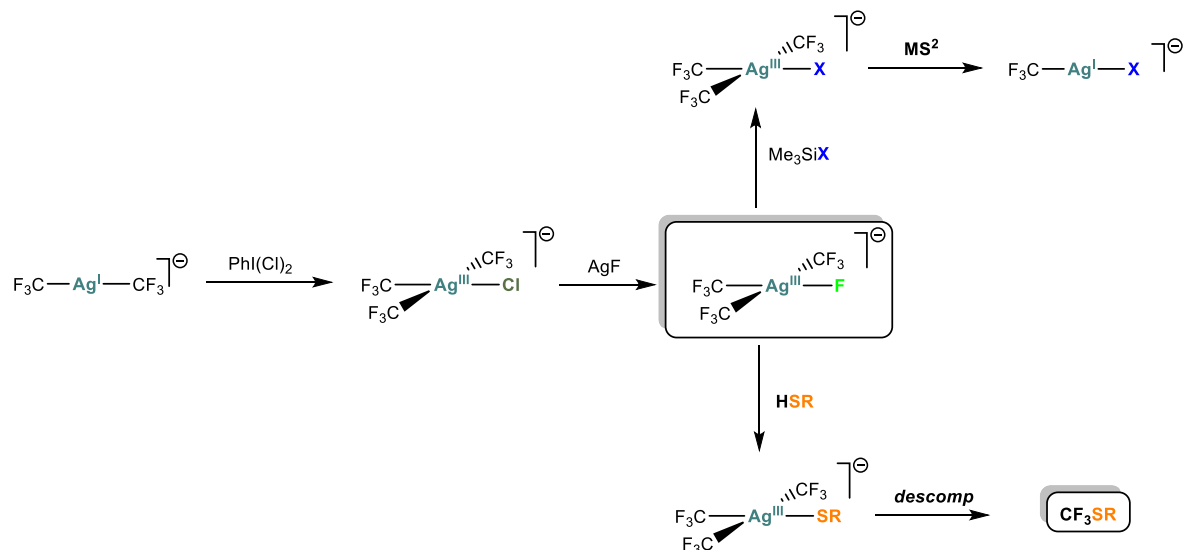
M. Baya, D. Joven-Sancho, P. J. Alonso, J. Orduna and B. Menjón. M–C Bond Homolysis in Coinage-Metal $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9954. DOI: 10.1002/anie.201903496



Esquema 20. Vista esquemática del Capítulo 1.

Capítulo 2. Estudio de los complejos tristrifluorometil haluro y pseudohaluro de plata(III): $[(CF_3)_3AgX]^-$ ($X = F, Cl, Br, I, CN, N_3$).

Este capítulo se centra en la síntesis y caracterización de los complejos $[PPh_4][(CF_3)_3AgX]$ ($X = F, Cl, Br, I, CN, N_3$). Se puso especial hincapié en la estructura electrónica de los mismos, así como en el estudio comparativo de las estabildades y procesos de descomposición unimoleculares existentes, con el fin de evaluar la fortaleza del enlace $Ag^{III}-X$. Además, se estudió la utilización del fluoro-derivado, $[PPh_4][(CF_3)_3AgF]$, como agente trifluorometilante de tioles.



Esquema 21. Vista esquemática del Capítulo 2.

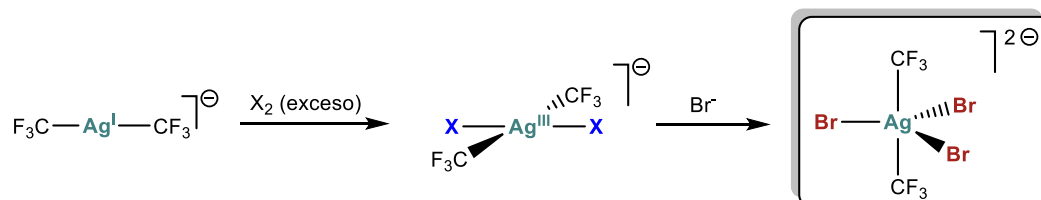
Estos resultados están incluidos en los siguientes artículos:

D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, J. Orduna and B. Menjón. The First Organosilver(III) Fluoride: $[PPh_4][(CF_3)_3AgF]$. *Chem. Eur. J.* **2019**, *26*, 4471. DOI: 10.1002/chem.201905771

D. Joven-Sancho, M. Baya, L. R. Falvello, A. Martín, J. Orduna and B. Menjón. Stability of Ag^{III} towards Halides in Organosilver(III) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12796. DOI: 10.1002/chem.202101859

Capítulo 3. Ampliación de coordinación en sistemas de Ag^{III} . El primer compuesto pentacoordinado con Inversión del Campo Ligando.

En el último capítulo se llevó a cabo la síntesis de los complejos $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Se estudió su estabilidad y su descomposición, además del proceso de isomerización mediante cálculos teóricos. Estos compuestos son capaces de ampliar la coordinación aceptando un quinto ligando X^- . Se caracterizó el derivado $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]$ que presenta una geometría de bipirámide trigonal, sin precedentes en la química de Ag^{III} .



Esquema 22. Vista esquemática del Capítulo 3.

Estos resultados están incluidos en el siguiente artículo:

D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, J. Orduna, B. Menjón, The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III). *Angew. Chem. Int. Ed.* Just Accepted. DOI: 10.1002/anie.202112449

7. REFERENCIAS

- [1] A. H. Guerrero, H. J. Fasoli, J. L. Costa, *Journal of Chemical Education* **1999**, *76*, 200.
- [2] M. Weller, J. Rouke, T. Overton, F. Amstrong, *Inorganic Chemistry*, 7 ed., Oxford University Press, New York, USA, **2018**, pp. 538-603.
- [3] R. A. J. O'Hair, *Australian Journal of Chemistry* **2019**, *72*, 923-926.
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5 ed., John Wiley and Sons, USA, **1988**, pp. 937.
- [5] a) S. A. Cotton, F. A. Hart, *The Heavy Transition Elements*, 1 ed., Macmillan Press LTD, London and Basingstoke, **1975**, pp. 137-154; b) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, England, **2018**, pp. 802-873.
- [6] R. S. Nyholm, M. L. Tobe, *The Stabilization of Oxidation States of the Transition Metals in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 5* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1963**, pp. 1-40.
- [7] P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure and Applied Chemistry* **2016**, *88*, 831-839.
- [8] M. R. V. Sahyun, *Journal of Chemical Education* **1977**, *54*, 143-146.
- [9] A. Deb, A. K. Chatterjee, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1998**, *10*, 11719-11729.
- [10] D. Tudela, *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 863-865.
- [11] X. Wang, H.-F. Wu, Q. Kuang, R.-B. Huang, Z.-X. Xie, L.-S. Zheng, *Langmuir* **2010**, *26*, 2774-2778.
- [12] W. Wang, Q. Zhao, J. Dong, J. Li, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7374-7380.
- [13] Q. Tian, D. Shi, Y. Sha, *Molecules* **2008**, *13*, 948-957.
- [14] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Comments on Inorganic Chemistry* **2004**, *25*, 75-129.
- [15] a) G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. A. Rogers, A. Camus, N. Marsich, *Dalton Transactions* **1984**, 37-45; b) G. A. Bowmaker, A. Camus, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Transactions* **1990**, 727-731; c) G. Helgesson, S. Jagner, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 2574-2577.
- [16] a) G. Helgesson, S. Jagner, *Dalton Transactions* **1988**, 2117-2120; b) G. Helgesson, S. Jagner, *Dalton Transactions* **1990**, 2413-2420.
- [17] a) K. Tang, M. Aslam, E. Block, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 1488-1497; b) I. G. Dance, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 1487-1492; c) I. G. Dance, L. J. Fitzpatrick, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 3785-3788; d) A. J. Blake, W.-S. Li, V. Lippolis, A. Taylor, M. Schröder, *Dalton Transactions* **1998**, 2931-2938.
- [18] P. Gans, J. B. Gill, D. P. Fearnley, *Dalton Transactions* **1981**, 1708-1713.
- [19] H. Anacker-Eickhoff, R. Hesse, P. Jennische, A. Wahlberg, *Acta Chemica Scandinavica* **1982**, *36A*, 251-258.
- [20] a) S. A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*, Chapman and Hall, London, **1997**, pp. 273-327; b) M. C. Gimeno, A. Laguna, *Silver and Gold in Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, **2003**, pp. 911-1145.
- [21] T. Yamaguchi, O. Lindqvist, *Acta Chemica Scandinavica* **1983**, *37A*, 685-689.
- [22] D. K. Lavalley, J. D. Doi, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 3345-3349.
- [23] K. Nilson, A. Oskarson, *Acta Chemica Scandinavica* **1982**, *36A*, 605-610.
- [24] R. Bowen, D. Camp, Y. Effend, P. Healy, B. Skelton, A. White, *Australian Journal of Chemistry* **1994**, *47*, 693-701.
- [25] G. A. Bowmaker, Effendy, J. V. Hanna, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Transactions* **1993**, 1387-1397.
- [26] a) E. C. Alyea, G. Ferguson, A. Somogyvari, *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1369-1371; b) M. Altaf, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron* **2010**, *29*, 701-708.
- [27] a) S. M. Socol, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 88-94; b) A. Baiada, F. H. Jardine, R. D. Willett, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 4805-4808.

- [28] S. M. Socol, J. G. Verkade, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 3487-3493.
- [29] a) J. J. Rack, B. Moasser, J. D. Gargulak, W. L. Gladfelter, H. D. Hochheimer, S. H. Strauss, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 685-686; b) H. V. R. Dias, W. Jin, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 11381-11382; c) P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 10003-10014; d) P. K. Hurlburt, J. J. Rack, S. F. Dec, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 373-374; e) J. J. Rack, S. H. Strauss, *Catalysis Today* **1997**, *36*, 99-106; f) J. Schaefer, A. Kraft, S. Reininger, G. Santiso-Quinones, D. Himmel, N. Trapp, U. Gellrich, B. Breit, I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 12468-12485.
- [30] R. E. Rundle, J. H. Goring, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 5337-5337.
- [31] a) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 783-791; b) D. M. P. Mingos, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *635*, 1-8; c) M. J. S. Dewar, *Bulletin de la Société Chimique de France* **1951**, *C*, 71.
- [32] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1983**, 1087-1089.
- [33] R. Usón, A. Laguna, J. A. Abad, *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *246*, 341-345.
- [34] a) R. Lingnau, J. Strähle, *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, *27*, 436-436; b) H. Schmidbaur, C. E. Zybill, G. Müller, C. Krüger, *Angewandte Chemie International Edition* **1983**, *22*, 729-730.
- [35] E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, *8*, 1067-1079.
- [36] a) W. Tyrre, M. S. Wickleder, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 1841-1847; b) E. J. Fernández, A. Laguna, A. Mendía, *Inorganic Chimica Acta* **1994**, *223*, 161-164.
- [37] M. F. Ibad, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2015**, *34*, 3893-3901.
- [38] R. Usón, A. Laguna, E. J. Fernández, A. Mendía, P. G. Jones, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, *350*, 129-138.
- [39] a) B. K. Tate, A. J. Jordan, J. Bacsá, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2017**, *36*, 964-974; b) T. Ramnial, C. D. Abernethy, M. D. Spicer, I. D. McKenzie, I. D. Gay, J. A. C. Clyburne, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1391-1393; c) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *Dalton Transactions* **2000**, 4499-4506.
- [40] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 642-670.
- [41] a) G. Fang, X. Bi, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 8124-8173; b) P. Sivaguru, X. Bi, *Silver Catalysis in Organic Synthesis*, **2019**, pp. 1-32.
- [42] a) F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J. M. Casas, I. Ara, *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 1366-1370; b) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, I. Ara, J. M. Casas, A. Martín, *Dalton Transactions* **1991**, 2253-2264.
- [43] a) J. Fernández-Cestau, R. J. Rama, L. Rocchigiani, B. t. Bertrand, E. Lalinde, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 2020-2030; b) N. Hidalgo, C. Maya, J. Campos, *Chemical Communications* **2019**, 55, 8812-8815; c) D. Campillo, Ú. Belío, A. Martín, *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 3270-3283.
- [44] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, D. Bautista, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 2051-2057.
- [45] a) J. R. Berenguer, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *366*, 69-90; b) Á. Díez, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2426-2447; c) S. Fuertes, C. H. Woodall, P. R. Raithby, V. Sicilia, *Organometallics* **2012**, *31*, 4228-4240; d) A. Martín, Ú. Belío, S. Fuertes, V. Sicilia, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 2231-2247.
- [46] M. Baya, Ú. Belío, D. Campillo, I. Fernández, S. Fuertes, A. Martín, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 13879-13889.
- [47] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 746-784.

- [48] M. A. Omary, H. H. Patterson, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1060-1066.
- [49] a) G. Swarnabala, M. V. Rajasekharan, *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 662-666; b) P. Arseli, C. Baiocchi, E. Mentasti, J. S. Coe, *Dalton Transactions* **1984**, 475-477.
- [50] B. Zemva, R. Hagiwara, W. J. Casteel, K. Lutar, A. Jesih, N. Bartlett, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4846-4849.
- [51] A. Jesih, K. Lutar, B. Žemva, B. Bachmann, S. Becker, B. G. Müller, R. Hoppe, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1990**, *588*, 77-83.
- [52] W. Grochala, R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2742-2781.
- [53] R. Fischer, B. G. Müller, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 1729-1733.
- [54] a) G. Lucier, J. Muenzenberg, W. J. Casteel, N. Bartlett, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 2692-2698; b) B. G. Müller, *Angewandte Chemie International Edition* **1987**, *26*, 689-690; c) D. Gantar, I. Leban, B. Frlec, J. H. Holloway, *Dalton Transactions* **1987**, 2379-2383; d) M. S. R. Cader, F. Aubke, *Canadian Journal of Chemistry* **1989**, *67*, 1700-1707.
- [55] a) R. Fischer, B. G. Müller, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2001**, *627*, 445-452; b) O. Graudejus, S. H. Elder, G. M. Lucier, C. Shen, N. Bartlett, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 2503-2509; c) M. Kraus, M. Müller, R. Fischer, R. Schmidt, D. Koller, B. G. Müller, *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *101*, 165-171.
- [56] J. A. McMillan, *Chemical Reviews* **1962**, *62*, 65-80.
- [57] G. W. Bushnell, M. A. Khan, *Canadian Journal of Chemistry* **1972**, *50*, 315-323.
- [58] a) H. N. Po, *Coordination Chemistry Reviews* **1976**, *20*, 171-195; b) W. Levason, M. D. Spicer, *Coordination Chemistry Reviews* **1987**, *76*, 45-120.
- [59] G. Fu, Y. Fu, K. Jayaraj, A. B. P. Lever, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 4090-4095.
- [60] a) P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmuller, *Journal of Fluorine Chemistry* **1978**, *11*, 243-250; b) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Engl. Transl.)* **1988**, *33*, 541-545; c) P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmuller, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L Academie des Sciences Serie C* **1977**, *284*, 231-233.
- [61] I. M. DiMucci, J. T. Lukens, S. Chatterjee, K. M. Carsch, C. J. Titus, S. J. Lee, D. Nordlund, T. A. Betley, S. N. MacMillan, K. M. Lancaster, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 18508-18520.
- [62] S. Riedel, *High Valent Fluorides and Fluoro-Oxidizers in Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 7 Ed, (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 187-221.
- [63] H.-C. Müller-Rösing, A. Schulz, M. Hargittai, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8133-8145.
- [64] W. Grochala, R. G. Egdell, P. P. Edwards, Z. Mazej, B. Žemva, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 997-1001.
- [65] a) R. Hoppe, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1957**, *292*, 28-33; b) B. Žemva, N. Bartlett, *Journal of Fluorine Chemistry* **2006**, *127*, 1463-1466.
- [66] a) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Engl. Transl.)* **1988**, *33*, 965-970; b) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, V. I. Spitsyn, *Doklady Akademii Nauk* **1987**, *296*, 424-427; c) Y. M. Kiselev, A. I. Popov, K. V. Bukharin, A. A. Timakov, M. V. Korobov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Engl. Transl.)* **1988**, *33*, 1852-1853; d) K. Lutar, A. Jesih, I. Leban, B. Zemva, N. Bartlett, *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 3467-3471; e) K. Lutar, S. Milicev, B. Zemva, B. G. Muller, B. Bachmann, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 1335-1346; f) K. Lutar, A. Jesih, B. Zemva, *Revue de Chimie Minerale* **1986**, *23*, 565-571; g) G. M. Lucier, J. M. Whalen, N. Bartlett, *Journal of Fluorine Chemistry* **1998**, *89*, 101-104.
- [67] a) R. Eujen, B. Zemva, *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, *99*, 139-140; b) A. L. Hector, W. Levason, M. T. Weller, E. G. Hope, *Journal of Fluorine Chemistry* **1997**, *86*, 105-108.

- [68] U. Engelmann, B. G. Müller, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1991**, 598, 103-110.
- [69] a) R. Hoppe, R. Homann, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1970**, 379, 193-198; b) A. J. Edwards, R. G. Plevy, M. P. Steward, *Journal of Fluorine Chemistry* **1971**, 1, 246-248.
- [70] a) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1988**, 33, 965-970; b) R. Bougon, M. Lance, *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences Serie I* **1983**, 297, 117-119; c) R. Bougon, T. Bui Huy, M. Lance, H. Abazli, *Inorganic Chemistry* **1984**, 23, 3667-3668.
- [71] a) B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Vondreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 4192-4198; b) B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, N. Bartlett, *Chemical Communications* **1989**, 346-347.
- [72] F. W. B. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter, N. Bartlett, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1967**, 478-482.
- [73] R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 501-501.
- [74] A. I. Popov, Y. M. Kiselev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Engl. Transl.)* **1988**, 33, 965-970.
- [75] T. Jia, X. L. Zhang, T. Liu, F. R. Fan, Z. Zeng, X. G. Li, D. I. Khomskii, H. Wu, *Physical Reviews B* **2014**, 89, 245117.
- [76] R. Fischer, B. G. Müller, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, 628, 2592-2596.
- [77] a) G. Wang, M. Zhou, J. T. Goettel, G. J. Schrobilgen, J. Su, J. Li, T. Schlöder, S. Riedel, *Nature* **2014**, 514, 475-477; b) T. Schlöder, S. Riedel, *Extreme Oxidation States of Transition Metals in Comprehensive Inorganic Chemistry II, 2 Ed*, (Eds.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 227-243.
- [78] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, J. B. Metson, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 3838-3845.
- [79] P. Fischer, M. Jansen, S. M. Zahurak, *Electrochemical Synthesis of Binary Silver Oxides in Inorganic Syntheses*, **1995**, pp. 50-55.
- [80] G. I. N. Waterhouse, J. B. Metson, G. A. Bowmaker, *Polyhedron* **2007**, 26, 3310-3322.
- [81] A. N. Mansour, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 1006-1010.
- [82] L. van Wüllen, S. Vensky, W. Hoffbauer, M. Jansen, *Solid State Sciences* **2005**, 7, 920-924.
- [83] a) B. Standke, M. Jansen, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1986**, 535, 39-46; b) J. P. Allen, D. O. Scanlon, G. W. Watson, *Physical Review B* **2011**, 84, 112141.
- [84] P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, H. Paulus, *Acta Crystallographica Section B* **1979**, 35, 1435-1437.
- [85] a) V. Scatturin, P. L. Bellon, *Journal of the Electrochemical Society* **1961**, 108, 819-822; b) K. Yvon, A. Bezingé, P. Tissot, P. Fischer, *Journal of Solid State Chemistry* **1986**, 65, 225-230; c) M. Jansen, P. Fischer, *Journal of the Less Common Metals* **1988**, 137, 123-131.
- [86] P. Weidenthaler, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1961**, 26, 13-20.
- [87] a) J. Pan, Y. Sun, Z. Wang, P. Wan, X. Liu, M. Fan, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 4820-4825; b) H. Li, Y. Wang, P. He, H. Zhou, *Chemical Communications* **2010**, 46, 2055-2057.
- [88] a) D. Dellasega, A. Facibeni, F. Di Fonzo, M. Bogana, A. Polissi, C. Conti, C. Ducati, C. S. Casari, A. L. Bassi, C. E. Bottani, *Nanotechnology* **2008**, 19, 475602; b) D. Dellasega, A. Facibeni, F. Di Fonzo, V. Russo, C. Conti, C. Ducati, C. S. Casari, A. Li Bassi, C. E. Bottani, *Applied Surface Science* **2009**, 255, 5248-5251.
- [89] B. Standke, M. Jansen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1986**, 25, 77-78.

- [90] a) I. Náray-Szabó, G. Argay, P. Szabó, *Acta Crystallographica* **1965**, *19*, 180-184; b) A. C. Gossard, D. K. Hindermann, M. B. Robin, N. A. Kuebler, T. H. Geballe, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 7121-7123.
- [91] M. B. Robin, K. Andres, T. H. Geballe, N. A. Kuebler, D. B. McWhan, *Physical Review Letters* **1966**, *17*, 917-919.
- [92] a) D. M. Yost, W. H. Claussen, *Journal of the American Chemical Society* **1931**, *53*, 3349-3354; b) D. M. Yost, *Journal of the American Chemical Society* **1926**, *48*, 374-383; c) D. M. Yost, *Journal of the American Chemical Society* **1926**, *48*, 152-164; d) R. W. Dundon, J. W. Gryder, *Inorganic Chemistry* **1966**, *5*, 986-989.
- [93] a) A. A. Noyes, J. L. Hoard, K. S. Pitzer, *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 1221-1229; b) J. A. McMillan, *Nature* **1962**, *195*, 594-595.
- [94] a) G. L. Cohen, G. Atkinson, *Journal of the Electrochemical Society* **1968**, *115*, 1236-1242; b) L. J. Kirschenbaum, J. H. Ambrus, G. Atkinson, *Inorganic Chemistry* **1973**, *12*, 2832-2837.
- [95] I. R. Zamora-García, A. Alatorre-Ordaz, J. G. Ibañez, M. G. García-Jiménez, Y. Nosaka, T. Kobayashi, S. Sugita, *Electrochimica Acta* **2013**, *111*, 268-274.
- [96] J. D. Rush, L. J. Kirschenbaum, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1573-1578.
- [97] a) E. T. Borish, L. J. Kirschenbaum, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 2355-2359; b) E. T. Borish, L. J. Kirschenbaum, E. Mentasti, *Dalton Transactions* **1985**, 1789-1794; c) L. J. Kirschenbaum, E. T. Borish, J. D. Rush, *Israel Journal of Chemistry* **1985**, *25*, 159-163; d) J. D. Rush, L. J. Kirschenbaum, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 744-748; e) L. J. Kirschenbaum, I. Kouadio, E. Mentasti, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1299-1305; f) I. Kouadio, L. J. Kirschenbaum, R. N. Mehrotra, Y. Sun, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1990**, 2123-2127.
- [98] a) L. Malaprada, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences* **1940**, *210*, 504-505; b) L. Malatesta, *Gazzeta Chimica Italiana* **1941**, *312*, 26; c) L. Malatesta, *Gazzeta Chimica Italiana* **1941**, *71*, 580.
- [99] G. L. Cohen, G. Atkinson, *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 1741-1743.
- [100] L. Jenšovský, M. Skála, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **1961**, *312*, 26-31.
- [101] A. Balikungeri, M. Pelletier, D. Monnier, *Inorganica Chimica Acta* **1977**, *22*, 7-14.
- [102] R. Masse, A. Simon, *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, *44*, 201-207.
- [103] M. Ilyas, Z. Khan, *Transition Metal Chemistry* **2006**, *31*, 516-521.
- [104] K. K. S. Gupta, B. K. Nandy, S. S. Gupta, *The Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 858-863.
- [105] K. K. S. Gupta, B. K. Nandy, A. K. Bera, S. S. Gupta, *Indian Journal of Chemistry* **1997**, *36A*, 190-196.
- [106] K. K. S. Gupta, A. K. Bera, N. Bhattacharjee, S. P. Ghosh, *Transition Metal Chemistry* **1998**, *23*, 169-173.
- [107] a) K. K. S. Gupta, A. Sanyal, S. P. Ghosh, *Dalton Transactions* **1995**, 1227-1232; b) A. Kumar, P. Kumar, *Journal of Physical Organic Chemistry* **1999**, *12*, 79-85; c) A. Kumar, P. Kumar, P. Ramamurthy, *Polyhedron* **1999**, *18*, 773-780; d) A. Kumar, Vaishali, P. Ramamurthy, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2001**, 1174-1179; e) V. C. Seregar, C. V. Hiremath, S. T. Nandibewoor, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2006**, *220*, 615-629; f) S. Shen, H. Shi, H. Sun, *International Journal of Chemical Kinetics* **2007**, *39*, 440-446; g) R. K. Patil, R. H. Patil, S. T. Nandibewoor, S. A. Chimatadar, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* **2009**, *39*, 637-644; h) S. D. Lamani, A. M. Tatagar, S. T. Nandibewoor, *Journal of Chemical Sciences* **2010**, *122*, 891-900; i) J. Zhang, Y. Guo, T. Lu, H. Shi, T. Dai, T. Shi, *Transition Metal Chemistry* **2015**, *40*, 281-286.
- [108] a) K. T. Sirsalmath, C. V. Hiremath, S. T. Nandibewoor, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *305*, 79-89; b) N. P. Shetti, R. N. Hegde, S. T. Nandibewoor, *Inorganica Chimica Acta*

- 2009**, 362, 2270-2278; c) V. Tegginamath, S. D. Lamani, S. T. Nandibewoor, *Catalysis Letters* **2009**, 130, 391-402; d) S. J. Malode, J. C. Abbar, S. T. Nandibewoor, *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 363, 2430-2442; e) S. J. Malode, N. P. Shetti, S. T. Nandibewoor, *Catalysis Letters* **2011**, 141, 1526-1540; f) S. J. Malode, N. P. Shetti, S. T. Nandibewoor, *Journal of Chemical Sciences*. **2012**, 124, 421-430; g) S. R. Sataraddi, S. T. Nandibewoor, *Journal of Solution Chemistry* **2013**, 42, 897-915; h) Y. Zhao, M. Qi, R. Hao, J. Jiang, B. Yuan, *Journal of Hazardous Materials* **2020**, 381, 120964.
- [109] K. Yang, J. Liu, H. G. Shi, W. Zhang, W. Qu, G. X. Wang, P. L. Wang, J. H. Ji, *Journal of Materials Chemistry B* **2016**, 4, 5729-5736.
- [110] A. Kahani, M. Abedini, M. Farnia, *Journal of Coordination Chemistry* **2001**, 53, 1-6.
- [111] a) L. F. Warren, M. A. Bennett, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, 3340-3341; b) L. F. Warren, M. A. Bennett, *Inorganic Chemistry* **1976**, 15, 3126-3140.
- [112] P. Rây, *Nature* **1943**, 151, 643-643.
- [113] M. A. Eltayeb, Y. Sulfab, *Polyhedron* **2007**, 26, 39-42.
- [114] a) N. R. Kunchur, *Nature* **1968**, 217, 539-541; b) M. L. Simms, J. L. Atwood, D. A. Zatkan, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1973**, 46-47; c) L. Coghi, G. Pelizzi, *Acta Crystallographica Section B* **1975**, 31, 131-134.
- [115] S. Mukhopadhyay, R. Banerjee, *Polyhedron* **1994**, 13, 53-56.
- [116] R. Banerjee, D. Banerjee, *Indian Journal of Chemistry* **1979**, 17A, 246-249.
- [117] a) R. Banerjee, K. Das, A. Das, S. Dasgupta, *Inorganic Chemistry* **1989**, 28, 585-588; b) R. Banerjee, A. Das, S. Dasgupta, *Dalton Transactions* **1990**, 2271-2275; c) R. Banerjee, R. Das, S. Mukhopadhyay, *Dalton Transactions* **1992**, 1317-1321; d) S. Dasgupta, E. Herlinger, W. Linert, *Dalton Transactions* **1993**, 567-570; e) R. Banerjee, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* **1994**, 106, 655-664; f) S. P. Ghosh, M. C. Ghosh, E. S. Gould, *Inorganica Chimica Acta* **1994**, 225, 83-88; g) S. Mukhopadhyay, R. Banerjee, *Dalton Transactions* **1994**, 1349-1353; h) S. Mukhopadhyay, S. Kundu, R. Banerjee, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* **1995**, 107, 403-410; i) P. Bandyopadhyay, S. Mukhopadhyay, *Polyhedron* **2002**, 21, 1893-1898; j) P. Bandyopadhyay, B. B. Dhar, J. Bhattacharyya, S. Mukhopadhyay, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 4308-4312; k) R. Shah, V. Soni, A. Prakash, R. N. Mehrotra, *Polyhedron* **2007**, 26, 4809-4817.
- [118] L. J. Kirschenbaum, J. D. Rush, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 1003-1010.
- [119] a) D. Sen, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 1304-1305; b) C. R. Saha, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, 38, 1635-1640.
- [120] S. Dasgupta, A. Das, R. Banerjee, *Transition Metal Chemistry* **1989**, 14, 19-21.
- [121] L. J. Kirschenbaum, R. K. Panda, E. T. Borish, E. Mentasti, *Inorganic Chemistry* **1989**, 28, 3623-3628.
- [122] a) P. Kumar, J. Roithová, *European Journal of Mass Spectrometry* **2012**, 18, 457-463; b) L. Capdevila, E. Andris, A. Briš, M. Tarrés, S. Roldán-Gómez, J. Roithová, X. Ribas, *ACS Catalysis* **2018**, 8, 10430-10436.
- [123] E. K. Barefield, M. T. Mocella, *Inorganic Chemistry* **1973**, 12, 2829-2832.
- [124] K. B. Mertes, *Inorganic Chemistry* **1978**, 17, 49-52.
- [125] M. Pesavento, A. Profumo, T. Soldi, L. Fabbrizzi, *Inorganic Chemistry* **1985**, 24, 3873-3875.
- [126] M. Font, F. Acuña-Parés, T. Parella, J. Serra, J. M. Luis, J. Lloret-Fillol, M. Costas, X. Ribas, *Nature Communications* **2014**, 5, 4373.
- [127] J. A. Milroy, *Biochemical Journal* **1918**, 12, 318-338.
- [128] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Sect.. A* **1976**, 32, 751-767.
- [129] a) K. Kadish, D. G. Davis, J. H. Furrhop, *Angewandte Chemie International Edition* **1972**, 11, 1014-1016; b) J. H. Furrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, *Journal of the American*

- Chemical Society* **1973**, *95*, 5140-5147; c) D. Karweik, N. Winograd, D. G. Davis, K. M. Kadish, *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96*, 591-592.
- [130] M. Krishnamurthy, J. R. Sutter, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 1943-1946.
- [131] K. M. Kadish, X. Q. Lin, J. Q. Ding, Y. T. Wu, C. Araullo, *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 3236-3242.
- [132] L. R. Milgrom, C. C. Jones, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, 576-578.
- [133] A. K. Singh, F. S. T. Khan, S. P. Rath, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 8849-8854.
- [134] A. K. Singh, M. Usman, G. Sciortino, E. Garribba, S. P. Rath, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 10098-10110.
- [135] I. Aviv-Harel, Z. Gross, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 8382-8394.
- [136] a) C. Brückner, C. A. Barta, R. P. Briñas, J. A. Krause Bauer, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1673-1680; b) E. Pacholska, E. Espinosa, R. Guillard, *Dalton Transactions* **2004**, 3181-3183; c) M. Stefanelli, M. Mastroianni, S. Nardis, S. Licocchia, F. R. Fronczek, K. M. Smith, W. Zhu, Z. Ou, K. M. Kadish, R. Paolesse, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 10791-10799; d) M. Stefanelli, J. Shen, W. Zhu, M. Mastroianni, F. Mandoj, S. Nardis, Z. Ou, K. M. Kadish, F. R. Fronczek, K. M. Smith, R. Paolesse, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 6879-6887; e) T. H. Ngo, F. Puntoriero, F. Nastasi, K. Robeyns, L. Van Meervelt, S. Campagna, W. Dehaen, W. Maes, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 5691-5705; f) W. Sinha, M. G. Sommer, N. Deibel, F. Ehret, B. Sarkar, S. Kar, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 15920-15932; g) B. Patra, S. K. Patra, P. Mukherjee, Y. K. Maurya, W. Sinha, S. Kar, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 2363-2368.
- [137] a) M. Kin Tse, Z. Zhang, K. Shing Chan, *Chemical Communications* **1998**, 1199-1200; b) B. Patra, S. Sobottka, S. Mondal, B. Sarkar, S. Kar, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 9945-9948.
- [138] K. E. Thomas, A. B. Alemayehu, J. Conradie, C. Beavers, A. Ghosh, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 12844-12851.
- [139] a) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 767-768; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angewandte Chemie International Edition* **1994**, *33*, 779-781.
- [140] a) H. Furuta, T. Ogawa, Y. Uwatoko, K. Araki, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 2676-2682; b) H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 803-807; c) H. Furuta, T. Morimoto, A. Osuka, *Organic Letters* **2003**, *5*, 1427-1430; d) H. Maeda, A. Osuka, Y. Ishikawa, I. Aritome, Y. Hisaeda, H. Furuta, *Organic Letters* **2003**, *5*, 1293-1296; e) J. Yan, Y. Yang, M. Ishida, S. Mori, B. Zhang, Y. Feng, H. Furuta, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 11375-11384; f) P. J. Chmielewski, *Organic Letters* **2005**, *7*, 1789-1792.
- [141] a) P. J. Chmielewski, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 6417-6420; b) P. J. Chmielewski, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 432-445; c) P. J. Chmielewski, M. Siczek, M. Stępień, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 2547-2559; d) J. Wojaczyński, J. Maciołek, P. J. Chmielewski, *Chemistry – An Asian Journal* **2017**, *12*, 643-647.
- [142] P. J. Chmielewski, B. Durlej, M. Siczek, L. Szterenber, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 8736-8739.
- [143] a) M. Fukuda, S. Mori, H. Furuta, S. Shimizu, *Chemistry – An Asian Journal* **2019**, *14*, 1697-1702; b) G. Su, Q. Li, M. Ishida, C. Li, F. Sha, X.-Y. Wu, L. Wang, G. Baryshnikov, D. Li, H. Ågren, H. Furuta, Y. Xie, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 1537-1541.
- [144] H.-W. Jiang, F. Hao, Q.-Y. Chen, J.-C. Xiao, S.-B. Liu, Y.-C. Gu, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 3511-3514.
- [145] N. Grzegorzec, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2012**, *10*, 8064-8075.
- [146] T. D. Lash, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 2313-2446.

- [147] T. D. Lash, *Chemistry – An Asian Journal* **2014**, *9*, 682-705.
- [148] a) T. D. Lash, D. A. Colby, L. F. Szczepura, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 5258-5267; b) M. A. Muckey, L. F. Szczepura, G. M. Ferrence, T. D. Lash, *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 4840-4842.
- [149] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 4650-4660.
- [150] K. M. Bergman, G. M. Ferrence, T. D. Lash, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 7888-7897.
- [151] a) T. D. Lash, J. M. Rasmussen, K. M. Bergman, D. A. Colby, *Organic Letters* **2004**, *6*, 549-552; b) K. Miyake, T. D. Lash, *Chemical Communications* **2004**, 178-179; c) J. A. El-Beck, T. D. Lash, *Organic Letters* **2006**, *8*, 5263-5266.
- [152] a) T. D. Lash, D. A. Colby, J. A. El-Beck, D. I. AbuSalim, G. M. Ferrence, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 9174-9187; b) A. M. Young, A. L. Von Ruden, T. D. Lash, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, *9*, 6293-6305; c) M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 5113-5117.
- [153] S. Weske, R. A. Hardin, T. Auth, R. A. J. O’Hair, K. Koszinowski, C. A. Ogle, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 5086-5089.
- [154] A. Putau, H. Brand, K. Koszinowski, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 613-622.
- [155] M. Deuker, Y. Yang, R. A. J. O’Hair, K. Koszinowski, *Organometallics* **2021**, *40*, 2354–2363
- [156] a) W. Dukat, D. Naumann, *Revue de Chimie Minérale* **1986**, *23*, 589-603; b) R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 3160-3166.
- [157] U. Preiss, I. Krossing, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 1639-1644.
- [158] a) U. Geiser, J. A. Schlueter, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, *Acta Crystallographica Section B* **1995**, *51*, 789-797; b) J. A. Schlueter, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, B. Hoge, R. Eujen, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *190-192*, 781-810.
- [159] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 1464-1475.
- [160] A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 14918-14930.
- [161] D. Naumann, W. Tyrre, F. Trinius, W. Wessel, T. Roy, *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *101*, 131-135.
- [162] a) N. Nebra, N. Mézailles, N. Saffon-Merceron, L. Demonti, *Chemistry – A European Journal, Just Accepted* <https://doi.org/10.1002/chem.202102836>; b) Z. Lu, S. Liu, Y. Lan, X. Leng, Q. Shen, *Organometallics* **2021**, *40*, 1713-1718.
- [163] R. T. Sanderson, *Simple Inorganic Substances*, Krieger Pub, Malabar, **1989**, pp. 20-28.
- [164] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements*, Willey-VCH, Weinheim, **2004**, pp. 1073-1076.
- [165] D. O’Hagan, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 308-319.
- [166] a) D. Anton, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1197-1205; b) F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, R. Ragni, *Chemical Communications* **2007**, 1003-1022; c) M. A. Nowroozi, I. Mohammad, P. Molaiyan, K. Wissel, A. R. Munnangi, O. Clemens, *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 5980-6012.
- [167] a) H.-J. Böhm, D. Banner, S. Bendels, M. Kansy, B. Kuhn, K. Müller, U. Obst-Sander, M. Stahl, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 637-643; b) C. Isanbor, D. O’Hagan, *Journal of Fluorine Chemistry* **2006**, *127*, 303-319; c) F. M. D. Ismail, *Journal of Fluorine Chemistry* **2002**, *118*, 27-33; d) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881-1886.
- [168] M. A. García-Monforte, S. Martínez-Salvador, B. Menjón, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 4945-4966.
- [169] T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470-477.
- [170] F. Swarts, *Bulletins de l’Académie Royale Belgique* **1898**, *35*, 375.
- [171] a) F. Swarts, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* **1923**, *32*, 102; b) F. Swarts, *Bulletins de l’Académie Royale Belgique* **1922**, *8*, 343.

- [172] A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, V. Kerrigan, *Journal of the Chemical Society* **1948**, 2188-2190.
- [173] a) H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *Journal of the Chemical Society* **1949**, 2948-2952; b) H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *Journal of the Chemical Society* **1949**, 2953-2956.
- [174] a) W. R. McClellan, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 1598-1600; b) H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1960**, *15*, 763-764.
- [175] a) J. Goodman, V. V. Grushin, R. B. Larichev, S. A. Macgregor, W. J. Marshall, D. C. Roe, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 12013-12026; b) A. G. Algarra, V. V. Grushin, S. A. Macgregor, *Organometallics* **2012**, *31*, 1467-1476; c) J. Goodman, V. V. Grushin, R. B. Larichev, S. A. Macgregor, W. J. Marshall, D. C. Roe, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4236-4238; d) O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 4475-4521.
- [176] H. A. Bent, *Chemical Reviews* **1961**, *61*, 275-311.
- [177] a) T. G. Appleton, M. H. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 1786-1794; b) T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coordination Chemistry Reviews* **1973**, *10*, 335-422.
- [178] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill, T. Zeng, G. Manca, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 8173-8192.
- [179] S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1978**, *162*, 109-120.
- [180] H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, Y. Morooka, *Organometallics* **1988**, *7*, 2243-2245.
- [181] a) D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angewandte Chemie International Edition* **1993**, *32*, 1482-1483; b) J. P. Snyder, *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, *34*, 80-81.
- [182] a) R. C. Walroth, J. T. Lukens, S. N. MacMillan, K. D. Finkelstein, K. M. Lancaster, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 1922-1931; b) C. Gao, G. Macetti, J. Overgaard, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 2133-2139.
- [183] a) M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, *34*, 986-986; b) J. P. Snyder, *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, *34*, 986-987.
- [184] a) G. Aullón, S. Alvarez, *Theoretical Chemistry Accounts* **2009**, *123*, 67-73; b) M. Gimferrer, J. Van der Mynsbrugge, A. T. Bell, P. Salvador, M. Head-Gordon, *Inorganic Chemistry* **2020**, *59*, 15410-15420.
- [185] J. S. Steen, G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**.
- [186] E. C. Kisgeropoulos, A. C. Manesis, H. S. Shafaat, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143*, 849-867.
- [187] A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 5465-5472.
- [188] a) A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 6919-6929; b) S. Martínez-Salvador, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 14540-14552; c) M. Baya, A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, A. Martín, J. M. Casas, B. Menjón, J. Orduna, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 1514-1517; d) B. Menjón, S. Martínez-Salvador, M. A. Gómez-Saso, J. Forniés, L. R. Falvello, A. Martín, A. Tsipis, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 6371-6382; e) A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 6517-6521.
- [189] a) T. Xue, D. A. Vici, *Organometallics* **2020**, *39*, 3715-3720; b) G. Choi, G. S. Lee, B. Park, D. Kim, S. H. Hong, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 5467-5474; c) J. R. Bour, N. M. Camasso, M. S. Sanford, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8034-8037; d) E. A. Meucci, N. M. Camasso, M. S. Sanford, *Organometallics* **2017**, *36*, 247-250; e) F. D'Accrisio, P. Borja, N. Saffon-Merceron, M. Fustier-Boutignon, N.

- Mézailles, N. Nebra, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 12898-12902; f) S. T. Shreiber, I. M. DiMucci, M. N. Khrizanforov, C. J. Titus, D. Nordlund, Y. Dudkina, R. E. Cramer, Y. Budnikova, K. M. Lancaster, D. A. Vicic, *Inorganic Chemistry* **2020**, *59*, 9143-9151; g) N. M. Camasso, M. S. Sanford, *Science* **2015**, *347*, 1218-1220; h) N. M. Camasso, A. J. Canty, A. Ariafard, M. S. Sanford, *Organometallics* **2017**, *36*, 4382-4393; i) E. A. Meucci, S. N. Nguyen, N. M. Camasso, E. Chong, A. Ariafard, A. J. Canty, M. S. Sanford, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 12872-12879; j) E. Chong, J. W. Kampf, A. Ariafard, A. J. Canty, M. S. Sanford, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 6058-6061; k) A. Maleckis, M. S. Sanford, *Organometallics* **2011**, *30*, 6617-6627; l) J. M. Racowski, N. D. Ball, M. S. Sanford, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18022-18025; m) N. D. Ball, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 2878-2879; n) Y. Ye, N. D. Ball, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 14682-14687; o) Z. Lu, H. Liu, S. Liu, X. Leng, Y. Lan, Q. Shen, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**; p) A. M. Romine, N. Nebra, A. I. Konovalov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 2745-2749; q) L. Liu, Z. Xi, *Chinese Journal of Chemistry* **2018**, *36*, 1213-1221; r) S. Liu, H. Liu, S. Liu, L. Zehai, C. Lu, X. Leng, Y. Lan, Q. Shen, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 21; s) S.-L. Zhang, W.-F. Bie, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 17588-17592; t) S.-L. Zhang, C. Xiao, *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83*, 10908-10915; u) C. Xiao, S.-L. Zhang, *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 848-853.
- [190] D. Naumann, N. V. Kirij, N. Maggiorosa, W. Tyrra, Y. L. Yagupolskii, M. S. Wickleder, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 746-751.
- [191] R. J. Lagow, *Fluorine Chemistry at the Millennium* Elsevier, Oxford, **2000**, pp. 283-296.
- [192] S. Balters, E. Bernhardt, H. Willner, T. Berends, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2004**, *630*, 257-267.
- [193] a) J. Conradie, A. Ghosh, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 8735-8738; b) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, *125*, 967-973.
- [194] D. J. Burton, Z.-Y. Yang, P. A. Morken, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2993-3063.
- [195] J. Kvičala, J. Štambaský, S. Böhm, O. Paleta, *Journal of Fluorine Chemistry* **2002**, *113*, 147-154.
- [196] B. Waerder, S. Steinhauer, B. Neumann, H.-G. Stammer, A. Mix, Y. V. Vishnevskiy, B. Hoge, N. W. Mitzel, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 11640-11644.
- [197] N. Santschi, R. Gilmour, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 11414-11415.
- [198] G. K. S. Prakash, F. Wang, Z. Zhang, R. Haiges, M. Rahm, K. O. Christe, T. Mathew, G. A. Olah, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 11575-11578.
- [199] A. Lishchynskiy, F. M. Miloserdov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, A. I. Konovalov, V. V. Grushin, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 15289-15293.
- [200] R. Eujen, G. Gomes, J. A. Morrison, *Bis(Trifluoromethyl)Mercury in Inorganic Syntheses* (Ed.: Jean'ne M. Shreeve), **1986**, pp. 52-54.
- [201] a) B. D. Panthi, S. L. Gipson, A. Franken, *Organometallics* **2010**, *29*, 5890-5896; b) H. Huang, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2010**, *29*, 1948-1955; c) A. Maleckis, M. S. Sanford, *Organometallics* **2014**, *33*, 3831-3839.
- [202] a) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 4696-4705; b) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 9180-9196; c) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chemistry - A European Journal* **2001**, *7*, 4696-4705; d) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 10268-10273.
- [203] E. K. S. Liu, R. J. Lagow, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 8270-8271.

- [204] a) R. J. Lagow, J. A. Morrison, *New Methods for the Synthesis of Trifluoromethyl Organometallic Compounds* in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 23 (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1980**, pp. 177-210; b) H. K. Nair, J. A. Morrison, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, 376, 149-164; c) J. A. Morrison, *Trifluoromethyl-Containing Transition Metal Complexes* in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 35 (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, **1993**, pp. 211-239.
- [205] a) W. E. Tyrra, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, 112, 149-152; b) W. Tyrra, D. Naumann, *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, 125, 823-830.
- [206] a) M. Blaya, D. Bautista, J. Gil-Rubio, J. Vicente, *Organometallics* **2014**, 33, 6358-6368; b) C.-P. Zhang, H. Wang, A. Klein, C. Biewer, K. Stirnat, Y. Yamaguchi, L. Xu, V. Gómez-Benítez, D. A. Vicić, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 8141-8144; c) B. J. Truscott, F. Nagra, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Chemical Communications* **2015**, 51, 62-65.
- [207] S. Martínez de Salinas, Á. L. Mudarra, J. Benet-Buchholz, T. Parella, F. Maseras, M. H. Pérez-Temprano, *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24, 11895-11898.
- [208] L. J. Krause, J. A. Morrison, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, 1282-1283.
- [209] M. A. Guerra, T. R. Bierschenk, R. J. Lagow, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, 307, C58-C62.
- [210] N. O. Brace, *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, 93, 1-25.
- [211] a) R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 3604-3608; b) R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 3593-3597; c) S. Martínez-Salvador, J. Forniés, A. Martín, B. Menjón, *Chemistry - A European Journal* **2011**, 17, 8085-8097.
- [212] a) G. K. S. Prakash, M. Mandal, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, 112, 123-131; b) G. K. S. Prakash, A. K. Yudin, *Chemical Reviews* **1997**, 97, 757-786.
- [213] N. Maggiorosa, W. Tyrra, D. Naumann, N. V. Kirij, Y. L. Yagupolskii, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2252-2253.
- [214] a) J. Vicente, J. Gil-Rubio, J. Guerrero-Leal, D. Bautista, *Organometallics* **2004**, 23, 4871-4881; b) J. Vicente, J. Gil-Rubio, J. Guerrero-Leal, D. Bautista, *Dalton Transactions* **2009**, 3854-3866; c) F. L. Taw, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 14712-14713.
- [215] N. Shibata, A. Matsnev, D. Cahard, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2010**, 6, 65.
- [216] H. Li, *Synlett* **2012**, 23, 2289-2290.
- [217] P. Eisenberger, S. Gischig, A. Togni, *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12, 2579-2586.

OBJETIVOS

El estado de oxidación III en plata es el menos abundante de los descritos para este elemento, y resulta accesible solamente mediante el uso de los ligandos adecuados. En los últimos años se ha reportado un cierto número de compuestos de Ag^{III} inorgánicos, especialmente de tipo macrocíclico. Sin embargo, los ejemplos de compuestos organometálicos de Ag^{III} siguen siendo escasos. Esta escasez, resulta llamativa si se tiene en cuenta que se ha postulado frecuentemente la intervención de organoderivados de Ag^{III} como intermedios en reacciones de fluoración y en reacciones de acoplamiento cruzado mediadas por plata. Los grupos organofluorados del tipo CF_3 y CF_2H gracias a sus especiales propiedades, son en la actualidad los únicos ligandos orgánicos no macrocíclicos que han permitido aislar algunos complejos organometálicos de Ag^{III} . No obstante, el acceso a estas especies no es sencillo, lo que ha provocado que este campo continúe bastante inexplorado.

El objetivo general de esta Tesis es ampliar el conocimiento previo sobre derivados organometálicos de Ag^{III} . En particular, estamos interesados en estudiar el efecto estabilizante del grupo trifluorometilo, CF_3 . En primera instancia, deberemos desarrollar un proceso eficiente de acceso a trifluorometil-derivados de Ag^{III} . Una vez sintetizados los compuestos, se llevará a cabo su caracterización, y se estudiarán sus propiedades, así como su reactividad. Asimismo, se prestará especial atención a la estabilidad de estos compuestos, como característica intrínseca de cada especie química. A tal fin, estudiaremos los procesos de descomposición tanto en fase gas como en fase condensada e investigaremos los posibles mecanismos que operan en la descomposición utilizando métodos teóricos.

En los últimos años se ha cuestionado el estado de oxidación de algunos complejos de Cu^{III} , debido a que presentan inversión de campo ligando. Con estos antecedentes, nos hemos propuesto examinar las estructuras electrónicas de los complejos más representativos de Ag^{III} sintetizados, intentando relacionarlas con sus propiedades y reactividad.

Por último, dada la importancia de los trifluorometil-derivados orgánicos en química farmacéutica y agroquímica, se estudiarán procesos de transferencia de CF_3 desde las especies de Ag^{III} a algunas moléculas orgánicas sencillas.

METODOLOGÍA

1. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS SINTÉTICOS GENERALES

Salvo que se indique lo contrario, todas las reacciones y manipulaciones se han llevado a cabo bajo argón utilizando técnicas de Schlenk. Los disolventes empleados han sido previamente secados y desoxygenados utilizando un sistema MBraun SPS-800 en el caso de diclorometano (CH_2Cl_2), éter dietílico (Et_2O) y *n*-hexano, empleado un sistema de destilación con sodio para el THF, o utilizando tamices moleculares para la acetona (Me_2CO), acetonitrilo (MeCN) y dimetoxietano (DME). Todos los disolventes deuterados utilizados en espectroscopía de RMN (CD_2Cl_2 , acetona- d_6 , acetonitrilo- d_3) se desoxygenan y se secan utilizando tamices moleculares.

Todos los reactivos, Me_3SiX ($\text{X} = \text{CF}_3, \text{Br}, \text{CN}, \text{I}, \text{N}_3$), $\text{Ag}(\text{OAc}^{\text{F}})$, AgF , $\text{PhI}(\text{OAc}^{\text{F}})_2$, $[\text{PPh}_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), KBr , NaI , Br_2 , CsF , HSR ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$), se han adquirido de proveedores comerciales habituales, y se han utilizado sin tratamiento adicional. Por su parte el compuesto PhICl_2 ha sido sintetizado de acuerdo con métodos previamente descritos.^[1] La disolución de Cl_2 (0.25 M) se prepara pasando una corriente de Cl_2 generado *in situ* a través de CCl_4 . Posteriormente se valoró esa disolución para determinar su concentración. Además, la disolución de CF_3I (1.857 M) en *n*-hexano fue preparada condensando un volumen medido de CF_3I (gas) y añadiendo posteriormente la cantidad necesaria de *n*-hexano seco para alcanzar el volumen deseado.

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Se han utilizado diferentes técnicas espectroscópicas y analíticas para la caracterización de los compuestos preparados en esta Tesis Doctoral. El equipamiento y los procedimientos asociados a cada técnica se describen brevemente a continuación.

2.1 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es quizás la técnica más potente y más ampliamente utilizada en la actualidad para caracterizar compuestos moleculares diamagnéticos orgánicos e inorgánicos.^[2] Esta técnica permite en muchos casos establecer la configuración molecular de una especie concreta. Los núcleos que más se suelen medir son ^1H y ^{13}C , aunque en el campo de la química de los fluoro-derivados el ^{19}F cobra una especial importancia.^[3] Este núcleo presenta, por suerte, unas excelentes características que hacen que sea tan fácilmente medible como el ^1H . En primer lugar, su momento de spin nuclear es $I = \frac{1}{2}$, en segundo lugar, tiene una abundancia natural del 100% y en tercer lugar tiene un alta constante giromagnética (0.94 veces la del ^1H). A diferencia del ^1H , el ^{19}F tienen un amplio rango de desplazamientos químicos, δ_{F} , de alrededor de 600 ppm. Así, pequeñas variaciones en la estructura de una molécula pueden conllevar cambios importantes en δ_{F} . A pesar de que en el pasado se han usado otras referencias para establecer la escala δ_{F} , en la actualidad se utiliza CFCl_3 .^[4] Además, las constantes de acoplamiento tanto entre núcleos de ^{19}F inequivalentes como entre ^{19}F y núcleos vecinos como ^1H , ^{13}C o ^{31}P son muy variables y característicos del entorno químico de cada F. Es interesante que el acoplamiento ^{19}F - ^{19}F puede transmitirse de forma eficiente a través del sistema de enlaces o a través del espacio.^[3]

En el caso concreto de los complejos metálicos con ligandos CF_3 , $[\text{M}]-\text{CF}_3$, los desplazamientos químicos suelen encontrarse entre -40 y +40 ppm.^[3] Sin embargo, en el caso de los complejos

metálicos con ligandos fluoruro, [M]-F, el rango es enorme, variando desde valores positivos como en el WF_6 ($\delta_F = +164.5$ ppm),^[3] a valores muy negativos en $K[AgF_4]$ ($\delta_F = -265$ ppm).^[5]

Durante el desarrollo de esta tesis la espectroscopia de RMN de ^{19}F ha sido sin duda la técnica más utilizada, no solo para caracterizar los productos una vez aislados, sino para seguir el progreso de las reacciones y para medir los productos formados en la termólisis de un determinado complejo. Todos los espectros han sido medidos en espectrómetros Bruker ARX300 o AV300. Las medidas se han realizado a diversas temperaturas, siendo habituales las medidas a baja temperatura cuando la inestabilidad de los productos o la presencia de equilibrios dinámicos lo requieran. Aunque se han registrado los espectros de RMN de 1H de todos los compuestos, en la discusión de la Tesis se han omitido los que sólo contenían información del catión $[PPh_4]^+$. En los casos necesarios se han llevado a cabo las simulaciones de los espectros de NMR utilizando gNMR.

Para asignar las señales de RMN de ^{19}F de los productos organofluorados que se forman por descomposición de productos organometálicos o en las reacciones de transferencia de CF_3 , se han utilizado datos ya tabulados.^[4, 6] Los trifluorometilderivados de Ag^{III} sintetizados se han identificado también de acuerdo con datos previos^[7] y con la ayuda de otros resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis.

2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía de Infrarrojo (IR) nos permite identificar los grupos funcionales presentes en una determinada molécula de acuerdo con las frecuencias de vibración de los mismos. Esta técnica ha sido de especial utilidad en la caracterización del enlace plata-halógeno ($Ag-X$).^[8] Así las bandas $M-X$ aparecen en una región específica dependiendo del halógeno. La frecuencia de tensión de los enlaces terminales $M-X$ desciende a medida que bajamos en el grupo de los halógenos, llegando a quedar fuera de la zona de registro (<250 cm^{-1}) con los halógenos más pesados, Br y I. De manera similar cianuro y azida presentan frecuencias de vibración características muy útiles para identificar complejos que los contienen como ligandos.^[9]

Todos los espectros de IR de los complejos de esta Tesis fueron medidos en muestras sólidas utilizando un Espectrómetro PerkinElmer Spectrum FT-IR ($4000-250$ cm^{-1}) equipado con un dispositivo ATR (reflectancia total atenuada). Debido al rango de medida del aparato, las frecuencias de vibración $Ag-Br$ y $Ag-I$ no pudieron ser observadas.

2.3 Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas (MS) es una técnica muy sensible que permite determinar la fórmula empírica de un compuesto a partir de los iones a los que puede dar lugar en fase gas.^[10] En los espectrómetros de masas, los iones en fase gas se generan y se separan de acuerdo con su relación masa-carga (m/z) utilizando una combinación de campos eléctricos y/o magnéticos en alto vacío. Existen diferentes métodos disponibles tanto para la ionización de la muestra, como para la separación de los iones una vez formados.

Las técnicas de ionización más habitualmente usadas en compuestos organometálicos son: MALDI (*matrix-assisted laser desorption/ionization*) y ESI (*electrospray ionization*).^[10-11] En la técnica MALDI se utiliza una matriz sólida que se cristaliza junto con la muestra. Un pulso corto

de laser-UV vaporiza la muestra y la matriz al mismo tiempo, formando una nube de gas denso que se expande en el vacío y genera iones durante dicha expansión. En la técnica ESI, que es una técnica de ionización suave, los iones se transfieren directamente desde la disolución a la fase gas mediante un campo eléctrico fuerte aplicado a un fino aerosol que contiene las especies iónicas a estudiar. La evaporación del disolvente presente en las gotas del aerosol lleva a la liberación de iones individuales en fase gas.

Los espectros de masas estándar (MS) de las especies iónicas presentadas en esta Tesis han sido registrados utilizando técnicas ESI en espectrómetros Bruker Esquire 3000+, MicroToF-Q y AmazonSpeed. Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) se han registrado utilizando la técnica ESI en los espectrómetros Bruker Daltonics MicroToF-Q y TIMS-TOF, utilizando formiato de sodio como referencia externa para la determinación de masas exactas.

2.4 Difracción de rayos-X en monocristal

La difracción de rayos X en monocristal proporciona información estructural insustituible del compuesto estudiado en fase condensada. En la discusión de la Tesis se muestran nueve estructuras obtenidas por esta técnica. Todos los monocristales necesarios para dichos análisis fueron obtenidos por difusión lenta, a -30°C y en ausencia de luz, de una capa de disolvente, en la que el producto es insoluble, sobre otra capa de otro disolvente en la que el producto está disuelto, siendo ambos disolventes miscibles.

Los datos se obtuvieron usando un difractor Oxford Diffraction Xcalibur o un difractor Bruker Smart Apex. En todos los casos las medidas se hicieron a 100 K. La radiación usada en todos los casos fue Mo-K α monocromada con grafito ($\lambda = 71.073$ pm). Los haces de difracción obtenidos se integraron y corrigieron utilizando o bien el programa CryAlisPro,^[10] o bien la combinación del programa SAINT^[11] con SADABS.^[12] Las estructuras fueron resueltas por métodos Patterson y Fourier y refinadas con ShelXL.^[13] Tanto los parámetros de desplazamiento anisótropo como el refinado de todos los átomos, salvo para el H, se llevó a cabo sin restricciones de posición. Los átomos de H fueron localizados en geometrías idealizadas y se les asignaron parámetros de desplazamiento isotrópicos iguales a 1.2 veces el valor de U_{iso} del átomo al que está unido.

Encontramos diversos problemas tanto en el manejo de los monocristales como en la resolución y refinado de las estructuras cristalinas. Los ligandos CF_3 suelen aparecer altamente desordenados,^[14] debido a que tienen una alta simetría y a que la rotación alrededor del eje M-C tiene una barrera energética muy baja. Por lo tanto, en algunos casos se han tenido que utilizar ligeras restricciones para poder modelarlos. En el caso del complejo $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ (**3**) (Capítulo 2), donde el enlace Ag-F se hidroliza con mucha facilidad a Ag-OH, se necesitaron monocristales de alta calidad, para poder distinguir entre ambos grupos. La distinción entre F y OH mediante difracción de rayos X puede ser complicada debido a su similar densidad electrónica. Además, se tomaron algunas precauciones especiales. En primer lugar, el material utilizado para formar los monocristales fue cuarzo y no vidrio. En segundo lugar, los monocristales de **3** se redisolviaron y se examinó su RMN de ^{19}F para chequear que no se había producido la hidrólisis.

2.5 Análisis Elemental

El análisis elemental nos permite determinar con cierta precisión la pureza de un compuesto en estado sólido, al proporcionar información del porcentaje de C, H, N y S presente en la muestra.^[15] Todos los análisis llevados a cabo en esta Tesis se hicieron utilizando un microanalizador PerkinElmer 2400 CNHS/O Series II.

3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM (MS^n)

La técnica de espectrometría de masas en tándem (MS^n) es una técnica que ha sido utilizada para estudiar la química en fase gas de algunos complejos organometálicos. El funcionamiento es sencillo. Una vez que los complejos se han llevado a fase gas utilizando la técnica ESI, se separan en función de su relación m/z y se fragmentan en condiciones de disociación inducida por colisión (CID). Este método de fragmentación consiste en la excitación térmica de los iones por colisiones con un gas inerte como puede ser el helio. Parte de la energía cinética de traslación de estos iones acelerados se transforma en energía interna, lo que induce la descomposición o fragmentación de los iones excitados.^[17]

Para separar los iones y elegir cuál queremos fragmentar se han utilizado dos métodos. El primero consiste en transferir los iones a una trampa de iones,^[17] en la que son confinados y sus trayectorias controladas mediante campos eléctricos oscilantes. Los iones de una relación m/z concreta son retenidos en la trampa mientras que se libera el resto. Los iones seleccionados se excitan en condiciones CID, fragmentándose y generando otros iones, pueden ser detectados (MS^2) o confinados nuevamente en la trampa de iones para realizar sucesivos estudios de fragmentación (MS^n).^[18] La segunda opción es utilizar un espectrómetro Q-ToF (Cuadrupolo-Tiempo de vuelo), donde los iones son excitados en condiciones CID dentro de una celda de colisión entre dos analizadores.^[17] En este instrumento, un solo ion, seleccionado en función de su relación masa/carga, atraviesa el cuadrupolo y llega a la celda de colisión donde se somete a fragmentaciones en condiciones CID, tras lo cual se introduce en un analizador ortogonal-ToF que se usa para separar los iones fragmento de acuerdo con su relación m/z y obtener así el espectro MS^2 . En el analizador ToF los iones se aceleran con un campo eléctrico durante un tiempo específico y luego se les permite viajar a lo largo de un tubo. Así el ion más ligero tomará mayores velocidades y será el primero en ser detectado. Aunque el Q-ToF es más sensible y tiene mejores resoluciones, presenta ciertas desventajas en comparación con la trampa de iones.^[17] En primer lugar sólo se pueden hacer experimentos MS^2 debido al propio funcionamiento del aparato. En segundo lugar, los iones fragmento se ven sometidos a sucesivas colisiones que pueden causar su descomposición. Debido a esto en ocasiones iones poco estables que se detectan en la trampa de iones no son detectados en un Q-ToF.

Se han utilizado ambas técnicas dependiendo de la situación concreta a la que nos hemos enfrentado. Los experimentos se han realizado de acuerdo con las siguientes indicaciones:

Los espectros ESI-Trampa de iones se registraron en un espectrómetro Bruker3000+ (Bruker Daltonics). El análisis fue llevado a cabo en modo negativo. En el nebulizador la presión de gas (N_2) se mantuvo siempre a 0.7 bar, el flujo de gas de secado a $4 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ y la temperatura del gas de secado a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. En todos los casos se transfirieron mediante una bomba de jeringa disoluciones de 5ppm de las muestras al espectrómetro con un flujo constante de $4 \text{ mm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Los experimentos de ESI-CID- MS^n se llevaron a cabo utilizando He como gas de colisión y el aislamiento del ion padre se hizo con una tolerancia de 5 unidades de m/z para incluir su perfil

isotópico. Las amplitudes de fragmentación utilizadas (0.5-2.0 V) se fueron variando para obtener los mejores rendimientos.

Los espectros de ESI-MS²-Q-ToF se registraron en un espectrómetro MicroTof-Q (Bruker Daltonics). En este caso en el nebulizador se trabajó con el gas (N₂) a una presión de 0.8 bar, un flujo de gas (N₂) de secado de 4 dm³·min⁻¹ y una temperatura del gas de secado a 200 °C. Se utilizaron disoluciones de formiato de sodio (10 mM) para calibrar el aparato. Se transfirieron disoluciones (2 ppm) en MeCN de las muestras mediante una bomba de jeringa con un flujo de 4 mm³·min⁻¹. En este caso la selección del ion padre también se hizo con una tolerancia de 5 unidades de *m/z*. El gas de colisión utilizado en este caso fue N₂ y las energías de colisión utilizadas se variaron en un rango de 30-60 eV.

4. CÁLCULOS DFT

Los cálculos DFT son esenciales para comprender las propiedades de los complejos descritos a lo largo de esta Tesis. En particular los cálculos han sido especialmente útiles, tanto para dilucidar los mecanismos de descomposición de los complejos en fase gas, como para estudiar la estructura electrónica de la mayoría de ellos. Además, gracias a los cálculos DFT podemos conocer las estructuras de los iones detectados mediante masas en tándem que no se han aislado.^[16]

En todos los casos los cálculos han sido llevados a cabo utilizando Gaussian09^[17] con el nivel de teoría DFT/M06.^[18] Se han analizado las superficies de energía potencial (PES) de los compuestos estudiados y de las especies involucradas en sus procesos de descomposición en fase gas, utilizando diferentes conjuntos de bases, que en todos los casos se han obtenido de la página *Basis Set Exchange*.^{[20][28]} En el Capítulo 1 todos los átomos (C, F, Cu, Ag y Au) se han definido utilizando el conjunto de bases de Ahlrich *Quadrupole-Zeta-Valence* con polarización y difusas (Def2-QZVPD).^[19] Sin embargo, debido al alto coste computacional, la localización de los estados de transición de [M(CF₃)₄]⁻ se realizó utilizando el conjunto de bases 6-311g**^{[21][22]} para C y F y el conjunto de bases SDD con sus correspondientes potenciales nucleares efectivos^[23] con un conjunto adicional de funciones de tipo f^[24] para los átomos de Cu, Ag y Au. En los capítulos 2 y 3 todos los átomos (C, F, Cl, Br, I, N, At y Ag) se han descrito utilizando bases de Ahlrich Def2-TZVPD, un conjunto de bases de valencia triple con polarización y difusas.^{[22][25]}

Las geometrías de los diferentes complejos han sido optimizadas en fase gas y sin restricciones en su simetría. En el caso de [(CF₃)₂AgBr₃]²⁻ (**15**), para simplificar el estudio de su estructura electrónica, se impuso una simetría D_{3h}. Conviene señalar que la energía de la estructura optimizada con simetría D_{3h}, apenas difiere de la que corresponde a la estructura obtenida sin restricciones. Las geometrías de los complejos del Capítulo 3 fueron optimizadas también en disolución utilizando el modelo de solvatación continua SMD.^[26] Se tomó la precaución de realizar un análisis de frecuencias en todas las estructuras optimizadas para poder determinar si se trataba de un mínimo o de un estado de transición.

En base a estos cálculos y utilizando el programa *Chemission*^[27] se ha llevado a cabo el análisis de las estructuras electrónicas y la composición de los OMs de los complejos sintetizados a lo largo de esta Tesis. Además, en el Capítulo 2 se realizó el análisis topológico de la distribución de la densidad electrónica de los complejos de fórmula [(CF₃)₃AgX]⁻ (X = F, Cl, Br, I, At, CN, N₃) utilizando el programa AIMALL.^[28]

5. ANÁLISIS TÉRMICO

Los experimentos de análisis térmicos sirven para determinar los cambios que sufre una muestra bajo calentamiento.^[15] El análisis termogravimétrico (TGA) muestra cómo la masa de una muestra cambia cuando se calienta de acuerdo con una rampa de temperaturas, lo que permite identificar los posibles productos de descomposición siempre que sean volátiles. El análisis térmico diferencial (DTA), que puede ser medido simultáneamente a la TGA, compara la temperatura de la muestra con la de un patrón interno (Al_2O_3 o SiC). Así, tanto el patrón como la muestra sufren el mismo proceso de calentamiento. De este modo se pueden identificar los cambios endotérmicos o exotérmicos de la muestra, como por ejemplo los cambios de fase.

El análisis combinado TGA/DTA fue llevado a cabo utilizando un aparato SDT-2960. En todos los casos se utilizaron muestras de entre 2 y 5 mg en un soporte de platino. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando siempre los mismos parámetros: gradientes de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta los $800\text{ }^\circ\text{C}$ y atmósfera de N_2 .

6. TERMÓLISIS EN FASE CONDENSADA

Se añaden muestras en polvo de los complejos a estudiar en tubos de RMN bajo atmósfera de argón y se termolizan durante 2-3 min. La temperatura elegida en todos los casos es cercana a la de descomposición obtenida mediante TGA/DTA. Una vez transcurrido este tiempo se deja que la muestra alcance temperatura ambiente y se redisuelve en un disolvente deuterado (normalmente CD_2Cl_2). A continuación, se mide el espectro de RMN de ^{19}F y se lleva a cabo un experimento de espectrometría de masas para detectar la posible presencia de especies adicionales.

7. REFERENCIAS

- [1] H. J. Lucas, E. R. Kennedy, *Organic Synthesis* **1942**, *22*, 69.
- [2] M. T. Weller, N. A. Young, *Characterization Methods in Organic Chemistry*, Oxford, New York (NY), **2017**, pp 66-111.
- [3] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, pp. 146-155
- [4] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie der Nichtmetallen, Band 4, ¹⁹F-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [5] R. Eujen, B. Zemva, *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, *99*, 139-140.
- [6] W. R. Dolbier, *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemist*, 2 ed., John Wiley and Sons, Hoboken (NJ), **2016**.
- [7] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 1464-1475.
- [8] R. J. H. Clark, *Spectrochimica Acta* **1965**, *21*, 955-963.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 6 ed., John Wiley and Sons, Hoboken (NJ), **2009**, pp. 283-290.
- [10] Program CrysAlisPro 1.171.38.41r, Rigaku Oxford Diffraction, **2018**.
- [11] Program SAINT 8.38a, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison (WI), **2017**.
- [12] Program SADABS 2016/2: L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography* **2015**, *48*, 3-10.
- [13] ShelxL Version 2014/8, G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3-8.
- [14] P. Müller, *Crystallography Reviews* **2009**, *15*, 57-83.
- [15] M. T. Weller, N. A. Young, *Characterization Methods in Inorganic Chemistry*, Oxford, New York (NY), **2017**, pp. 222-236.
- [16] J. Roithová, D. Schröder, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 666-677.
- [17] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01 Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2013**.
- [18] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120*, 215.
- [19] D. Rappoport, F. Furche, **2010**, *133*, 134105.
- [20] EMSL Basis Set Library obtained from: <https://www.basissetexchange.org>
- [21] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650-654.
- [22] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *Journal of Computational Chemistry* **1983**, *4*, 294-301.
- [23] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [24] a) A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chemical Physics Letters* **1993**, *208*, 111-114; b) A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chemical Physics Letters* **1993**, *208*, 237-240.

- [25] a) K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2007**, *47*, 1045-1052; b) D. Feller, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, *17*, 1571-1586.
- [26] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 6378-6396.
- [27] L. V. Skripnikov, *Chemissian*, Version 3.3, Visualization Computer Program, **2012**, www.chemissian.com.
- [28] A. Todd, T. K. Keith., AIMAll, version 13.05.0613.05.06, Gristmill Software, Overland, Park, KS, **2013**.

CAPÍTULO 1:

TRIFLUOROMETIL COMPLEJOS HOMOLÉPTICOS DE $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{III}}$
INVERSIÓN DE CAMPO LIGANDO EN SISTEMAS $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)

1. Introducción

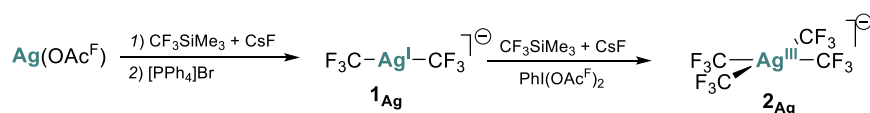
En Química Organometálica el ligando trifluorometilo se ha venido utilizando como un ligando que, a pesar de ser blando, es capaz de estabilizar estados de oxidación altos (Introducción, apartado 5.2.3).^[1] Con metales de acuñar permite estabilizar el estado de oxidación III, siendo este el más alto descrito para Ag. Se conoce la serie completa de derivados homolépticos $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ (M= Ag, Cu, Au).^[2] Mediante cálculos teóricos se ha podido comprobar que se comportan como aniones poco coordinantes (WCA), lo que ha permitido su uso, por ejemplo, en el diseño de semiconductores junto con diversos materiales orgánicos.^[3]

Estas sales, de considerable estabilidad, han generado un cierto debate acerca del estado de oxidación del centro metálico. Parece no haber dudas acerca del complejo de Au^{III} , mientras que el estado de oxidación del complejo de Cu se encuentra en entredicho. Como se describe en la Introducción, (apartado 5.2.2) Snyder describió este compuesto como resultado de la interacción del derivado homoléptico de Cu^{I} , $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CF}_3)_2]^-$, con dos ligandos iónicos adicionales con cargas opuestas, CF_3^- y CF_3^+ . Según este modelo de enlace, la carga promedio que aporta cada ligando sería de -0.5, interaccionando con el metal de manera casi iónica (> 80-95%).^[4] Más recientemente, se ha vuelto a incidir sobre esta estructura,^[5] pero haciendo hincapié en la existencia de un marcado enlace covalente Cu-C.^[6] Cabe destacar que se han llevado a cabo algunas medidas espectroscópicas que han llevado a interpretaciones aparentemente contradictorias.^[7] Además, se han llevado a cabo estudios de densidad electrónica mediante difracción de rayos-X que han estimado que la carga en el metal es +1.^[5] Teniendo en cuenta estos datos, y siempre según el mismo modelo de enlace, en el que se considera involucrado un CF_3^+ , se ha llegado a sugerir que este compuesto puede actuar como un agente de trifluorometilación electrófilo. Hoffmann, Mealli, Cahill y Álvarez estudiaron también este compuesto, hallando que se trataba de un caso de inversión del campo ligando. Es decir, que los OMs mayoritariamente participados por orbitales d del metal se encuentran estabilizados con respecto a los OMs mayoritariamente constituidos a partir de los orbitales de los ligandos. Sin embargo, los autores de este trabajo se mostraron divididos a la hora de asignar el estado de oxidación y decidir si se trataba de un compuesto de Cu^{I} o Cu^{III} .^[8] No debemos olvidar en ningún momento que el estado de oxidación es una asignación puramente convencional.^[6, 9]

El correcto acceso a sales de los derivados homolépticos de Au^{III} (**2_{Au}**) y Cu^{III} (**2_{Cu}**)^[2a, 2b, 2d, 2e] ha sido reportado previamente. La síntesis del complejo de estado de oxidación mixto $\text{Ag}^{\text{I}}[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]$ fue descrita por Eujen hace más de treinta años. Esta involucra el uso de solvatos de $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$, que son tóxicos y peligrosos, dificultando su preparación.^[2c] Por lo tanto nuestro objetivo será el desarrollo de un método sencillo y eficaz para la preparación de sales de $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]^-$. Lo que nos permitirá estudiar y comparar la serie completa de compuestos homolépticos $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ (M= Cu, Ag, Au) mediante el uso combinado de métodos teóricos y experimentales. Posteriormente a la realización de esta Tesis y a la publicación de los resultados, aparecieron dos estudios en los que se llevaba a cabo la síntesis de diversas sales del anión $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]^-$.^[10]

2. Síntesis y caracterización de los complejos [PPh₄][Ag^I(CF₃)₂] y [PPh₄][Ag^{III}(CF₃)₄]

Como paso previo a la síntesis de sales de [Ag^{III}(CF₃)₄]⁻, describiremos la preparación del complejo homoléptico de Ag^I: [PPh₄][Ag^I(CF₃)₂]. Este compuesto puede obtenerse tratando a baja temperatura Ag(OAc^F) con Me₃SiCF₃ en presencia de CsF (Esquema 1). Tras la adición de [PPh₄]Br se aísla con un alto rendimiento [PPh₄][Ag^I(CF₃)₂] (**1_{Ag}**). Este es un sólido blanco, bastante sensible a la luz y la humedad. De manera independiente, Pérez-Temprano obtuvo las sales Cs⁺ y [NBu₄]⁺ del mismo anión utilizando métodos similares.^[11] Se comprobó mediante TGA/DTA que el compuesto **1_{Ag}** se descompone a 160 °C, siendo considerablemente más estable cualquiera de los compuestos descritos con otros cationes. Esto puede ser atribuido al gran tamaño y la baja electrofilia del catión [PPh₄]⁺ y constituye una gran ventaja a la hora de poder realizar reacciones utilizando este compuesto como producto de partida. Además, su estabilidad es bastante mayor que la de otros derivados similares como [Ag(CH₃)₂]⁻ o [Ag(CHF₂)₂]⁻.^[12]



Esquema 1. Método sintético para la preparación de las especies homolépticas [PPh₄][Ag(CF₃)₂] (**1_{Ag}**) y [PPh₄][Ag(CF₃)₄] (**2_{Ag}**)

El compuesto **1_{Ag}** muestra un espectro de RMN de ¹⁹F perfectamente resuelto a temperatura ambiente (Figura 1a), en el que se ven los dos dobletes por acoplamiento de los CF₃ con ¹⁰⁷Ag (51.84%) y con ¹⁰⁹Ag (48.16%). Esto contrasta con el comportamiento previamente descrito para este anión, donde la presencia de iones Ag⁺ libres genera equilibrios de metátesis que ensanchan las señales en RMN.^[2c] Los valores de las constantes de acoplamiento ³J(¹³C, F) y ⁴J(F, F) en el complejo **1_{Ag}** (8.0 y ≈ 0 Hz) son considerablemente más bajos que los descritos en el complejo análogo de Au (19.5 y 2.2 Hz).^[2e] La peor transmisión de la información magnética en el complejo de plata, como se explicará más adelante, atiende a razones estructurales.

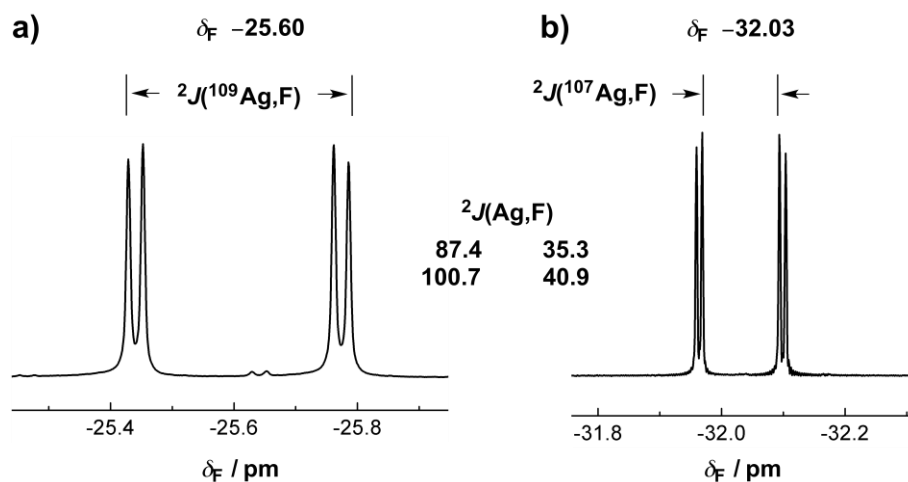


Figura 1. RMN de ^{19}F de los compuestos $\mathbf{1}_{\text{Ag}}$ (a) y $\mathbf{2}_{\text{Ag}}$ (b) disueltos en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente

El complejo $[\text{PPh}_4][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CF}_3)_2]$ presenta una estructura lineal, al igual que los complejos homólogos de Cu ($\mathbf{1}_{\text{Cu}}$) y Au ($\mathbf{1}_{\text{Au}}$).^[2e, 13] Comparando las distancias de enlace M–C de esta serie de compuestos (Figura 2a), la mayor de ellas se encuentra en el complejo de Ag y no en el complejo de Au. Esto se debe a la contracción producida por los efectos relativistas, especialmente marcados para Au^I. Los experimentos de difracción de rayos X del complejo de Ag y de Au, fueron llevados a cabo bajo las mismas condiciones, lo que nos permite realizar una comparación significativa de las distancias de enlace en estos compuestos. La considerable elongación del enlace Ag–C se puede correlacionar también con el descenso en los valores de las constantes de acoplamiento, $^3J(^{13}\text{C}, \text{F})$ y $^4J(\text{F}, \text{F})$, observado con respecto al complejo homólogo de Au^I.

La estructura del complejo $\mathbf{1}_{\text{Ag}}$ es análoga a la de otros complejos organometálicos con ligandos organofluorados como $[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$ con distancias de enlace M–C muy similares.^[14] Estas distancias son marcadamente más largas en complejos con ligandos orgánicos no fluorados como $[\text{Ag}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$ (218.0(7) ppm).^[15] Es conveniente señalar que, si bien es conocido que los complejos $[\text{AgX}_2]^-$ (X = Cl, Br) puedan cristalizar como oligómeros (ver Introducción, apartado 2), no se han observado asociaciones en el caso del complejo $[\text{PPh}_4][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CF}_3)_2]$.^[14]

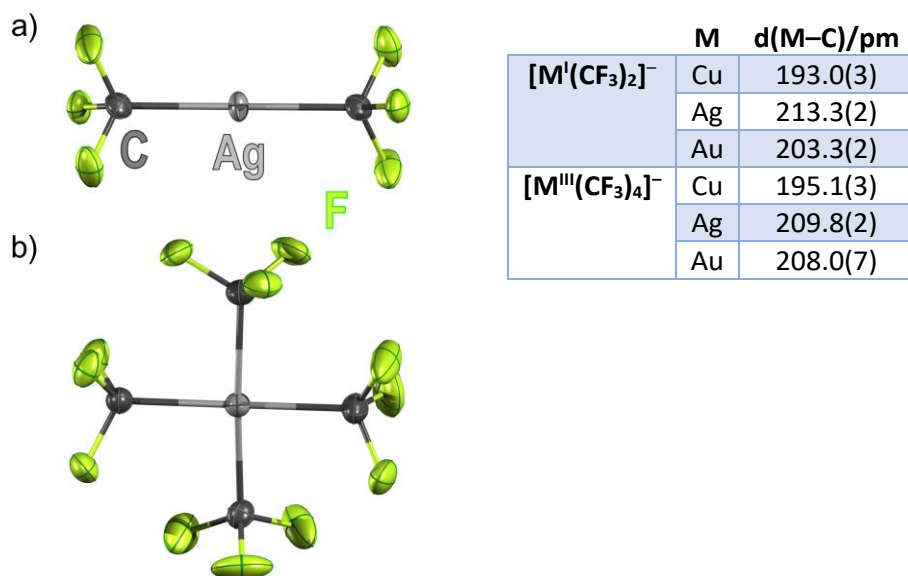


Figura 2. Representación con elipsoides de los compuestos **1_{Ag}** (a) y **2_{Ag}** (b). A la derecha distancias de enlace M–C (en pm) para todas las sales análogas de Cu, Ag y Au, todas ellas cristalizadas con el catión PPh₄⁺.

El complejo [PPh₄][Ag^{III}(CF₃)₄] (**2_{Ag}**) se obtiene por tratamiento del compuesto **1_{Ag}** mediante una reacción *one-pot*, utilizando como oxidante PhI(OAc)^F₂ y como agente trifluorometilante Me₃SiCF₃/CsF. Este sencillo método tiene ciertas ventajas sobre el previamente descrito. En primer lugar, se evita el uso de reactivos de cadmio, como ya se ha indicado, su toxicidad y peligrosidad son conocidas. En segundo lugar, se obtiene una sal simple, y no un compuesto de valencia mixta Ag^I/Ag^{III}. La ausencia de iones Ag⁺ en el producto final aumenta su estabilidad considerablemente. Mientras que el complejo **2_{Ag}** se descompone a 188 °C, Ag^I[Ag^{III}(CF₃)₄] lo hace a 94 °C.^[2c] El producto homoléptico de Ag^{III} es más estable que el de Ag^I, no solo térmicamente sino químicamente. De modo que **2_{Ag}** se puede guardar al aire durante meses sin observarse signos de descomposición, mientras que **1_{Ag}** tiene que almacenarse en atmósfera inerte a – 30 °C.

El espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto **2_{Ag}** (Figura 1) muestra una marcada disminución de las constantes de acoplamiento Ag/F con respecto a las observadas para el compuesto **1_{Ag}**: ²J(¹⁰⁷Ag, F) = 40.9 vs 100.7 Hz. La bajada de la constante de acoplamiento con el aumento del estado de oxidación se debe al descenso del carácter s de los orbitales de los núcleos que se acoplan. Esta observación es habitual en muchos metales y se discutirá en los siguientes puntos.^[16]

Por métodos de difracción de rayos X de monocristal se determina que el anión [Ag^{III}(CF₃)₄][–] presenta una estructura prácticamente plano cuadrada en estado sólido, como era esperable para un metal de configuración d⁸. Se puede comprobar mediante medidas de forma (*continuous shape measurements*) que la desviación con respecto a la simetría D_{4h} es muy pequeña (S(SP–4) = 0.084). Por el contrario, el compuesto análogo de Cu^{III} muestra una apreciable distorsión de la simetría ideal D_{4h} (S(SP–4) > 1).^[17] La distancia de enlace Ag–C (Figura 2b) es similar a la obtenida para otras sales sintetizadas por métodos electroquímicos,^[18] y ligeramente más corta que la observada en el complejo **1_{Ag}**. Además, es más larga que la del

complejo análogo de Cu. Sin embargo, esta distancia es prácticamente igual a la del derivado de oro, lo que indica que el radio covalente de Ag^{III} y Au^{III} es similar. Esto se debe a que en Au^{III} (d^8) la contracción por efectos relativistas es menor que en Au^{I} .^[19]

3. Comportamiento en fase gas de los iones $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)

Se han estudiado los patrones de fragmentación de los iones $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) en fase gas mediante experimentos de masas tándem (MS^2) en condiciones de disociación por colisión inducida (CID). Como ya se comentó en el apartado de Metodología (Apartado 3), esta técnica permite trabajar selectivamente con iones que tengan una relación m/z concreta. El complejo $\mathbf{2}_{\text{Ag}}$ fue sintetizado utilizando el método descrito en el apartado 2. Los complejos $[\text{NBu}_4][\text{Cu}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]$ ($\mathbf{2}_{\text{Cu}}$) y $[\text{PPh}_4][\text{Au}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]$ ($\mathbf{2}_{\text{Au}}$), siguiendo métodos previamente descritos en la literatura.^[2b,2e] Gracias a esta técnica podemos conocer los procesos de descomposición que operan a nivel unimolecular, aportando una interesante información acerca de la naturaleza del enlace $\text{M}-\text{C}$ en esta serie de compuestos.

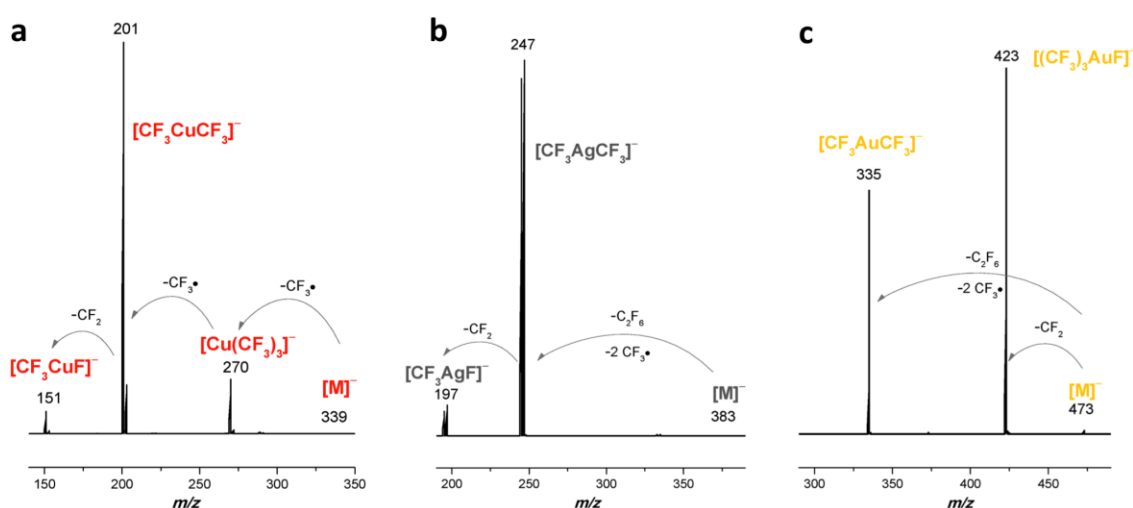
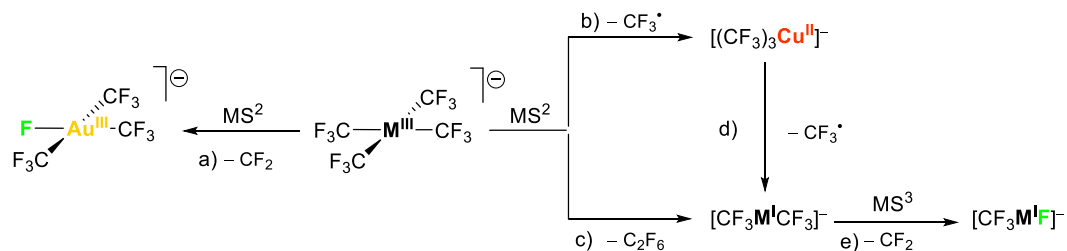


Figura 3. Espectros de disociación en MS^2 bajo condiciones CID de los aniones $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\mathbf{2}_{\text{Cu}}$ (a), $\mathbf{2}_{\text{Ag}}$ (b), $\mathbf{2}_{\text{Au}}$ (c)).

A excepción del caso del Au, donde se observa un proceso de extrusión de CF_2 que lleva a la formación del derivado de Au^{III} $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_3\text{F}]^-$ (Figura 3c, Esquema 2, camino a),^[20] los tres compuestos presentan patrones de descomposición sencillos y bastante uniformes. Consisten en la eliminación reductora formal de C_2F_6 , que da lugar al ion $[\text{CF}_3\text{M}^{\text{I}}\text{CF}_3]^-$ (Figura 3; Esquema 2, camino c). Este proceso es similar al observado para el anión no fluorado $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_4]^-$ que elimina etano en condiciones similares.^[12b] Adicionalmente, en el caso del Cu se observa la especie tricoordinada $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CF}_3)_3]^-$ (Figura 3a; Esquema 2, camino b). La formación de este anión requiere la escisión homolítica de un enlace $\text{Cu}-\text{C}$. Ello lleva a considerar que el proceso de eliminación reductora no ocurre de forma concertada, como en el caso del derivado no

fluorado, sino como una disociación consecutiva de dos CF_3^\bullet . Asimismo, no se ha encontrado evidencia de la existencia de ningún proceso de disociación iónica, pues no se ha observado en ningún caso pérdida de CF_3^+ ni de CF_3^- .

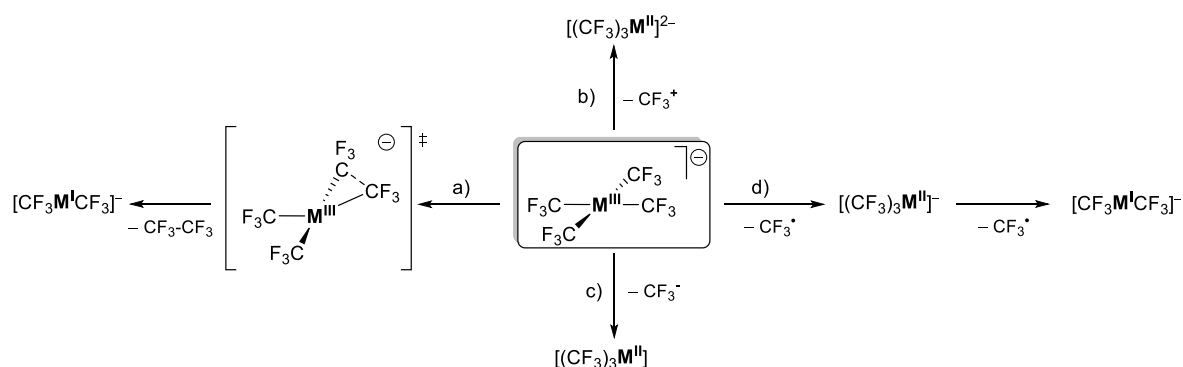


Esquema 2. Procesos de fragmentación unimolecular observados en masas en tándem. Nótese que el camino de descomposición a) solo se observa con Au y el camino b+d) solo observa con Cu. Los caminos c+e) son comunes a Cu, Ag y Au.

Asimismo, se estudió el comportamiento en fase gas de las especies $[\text{M}'(\text{CF}_3)_2]^-$. Todas ellas muestran un patrón de descomposición totalmente homogéneo, en el que sólo se observa la extrusión de CF_2 , formándose en todos los casos fluoro-derivados organometálicos: $[\text{CF}_3\text{M}'\text{F}]^-$ (Esquema 2, camino e). Este proceso es análogo al observado en especies relacionadas de Au.^[21]

4. Modelización teórica de las descomposiciones unimoleculares

Se han llevado a cabo cálculos DFT para estudiar los mecanismos de descomposición unimoleculares observados experimentalmente. Así, se han tenido en cuenta todas las posibles vías de descomposición que se han considerado razonables. El primer proceso considerado fue la eliminación reductora concertada de $\text{CF}_3\text{--CF}_3$ (Esquema 3, camino a). Esta reacción es marcadamente exergónica gracias a la gran estabilidad del enlace C–C formado. Sin embargo, en los tres casos estudiados el proceso requiere una alta barrera de activación para llegar al estado de transición, 40.9-71.5 kcal·mol⁻¹, lo que sugiere que esta vía no es factible. El segundo proceso posible sería la ruptura heterolítica de enlaces M– CF_3 para liberar CF_3^+ o CF_3^- (Esquema 3, caminos b y c). Estas vías, aunque no requieren un estado de transición, resultan ser muy endergónicas, y, por tanto, descartables. Así, la pérdida de CF_3^+ requiere energías que varían entre 264.1 y 321.4 kcal·mol⁻¹ y la pérdida de CF_3^- entre 76.9 y 86.3 kcal·mol⁻¹. El único proceso calculado que requiere una energía asumible es la ruptura homolítica del enlace M– CF_3 : 28.9-47.2 kcal·mol⁻¹. En este proceso se liberaría una molécula de CF_3^\bullet y se formarían las especies: $[\text{M}'(\text{CF}_3)_3]^-$ (Esquema 3, camino d).



Esquema 3. Patrones de descomposición más relevantes calculados para los aniones $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ (2_{Cu} , 2_{Ag} , 2_{Au}).

Comprender la naturaleza de la especie tricoordinada $[M^{\text{II}}(\text{CF}_3)_3]^-$ parece crucial para entender el proceso de descomposición radicalario. Por tanto, se han optimizado las estructuras de los tres compuestos (Figura 4). En todos los casos muestran una geometría en forma de T, en la que los CF_3 mutuamente *trans* tienen una distancia $\text{M}-\text{C}$ mucho menor que la del otro CF_3 . Utilizando la distribución de cargas y población de Mulliken, se ha asignado la distribución de la densidad de spin en estas especies de capa abierta. En el caso de las especies de Cu y Ag la densidad spin se encuentra localizada mayormente (80%) en el tallo corto (eje $\text{M}-\text{CF}_3$ *trans* al hueco). En el caso del oro totalmente (100%). Por otro lado, la distribución del electrón desapareado entre el metal y los CF_3 varía bastante dentro del grupo. En el caso de la Ag, está mayormente localizado en los ligandos, especialmente en el CF_3 del tallo corto. Esta marcada disimetría en la distribución de la densidad electrónica provoca una considerable elongación y debilitamiento del enlace $\text{M}-\text{CF}_3$ del tallo corto de la estructura en T. Por tanto, la disociación de un segundo radical CF_3 ocurre prácticamente sin coste adicional: $\Delta G^0 \approx 0$ kcal·mol⁻¹. El caso del oro es aún más marcado y esta segunda disociación radicalaria es exergónica: $\Delta G^0 = -3.4$ kcal·mol⁻¹. Sin embargo, este proceso es ligeramente endergónico en el caso del Cu: $\Delta G^0 = +7.3$ kcal·mol⁻¹. Estos datos explican por qué las especies insaturadas $[M^{\text{II}}(\text{CF}_3)_3]^-$ de Au y Ag no son detectables experimentalmente, mientras que si podemos detectar la especie $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3)_3]^-$, aunque en reducida cantidad.

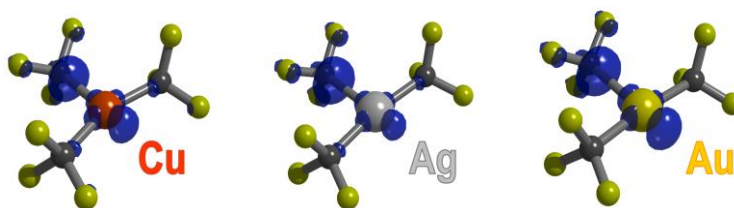


Figura 4. Contornos de densidad de spin de los iones de capa abierta $[M^{\text{II}}(\text{CF}_3)_3]^-$ (2_{Cu} , 2_{Ag} , 2_{Au}) de acuerdo con las cargas y población de Mulliken. En esta estructura en forma de T, se considera el tallo corto al eje $\text{M}-\text{CF}_3$ *trans* al hueco.

Para confirmar los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos, se evaluó de manera experimental la fortaleza de enlace de los complejos $\mathbf{2}_{Au}$, $\mathbf{2}_{Ag}$ y $\mathbf{2}_{Cu}$ mediante espectrometría de masas con resolución energética (ERMS). Mediante esta técnica aislamos el complejo con la masa que queremos estudiar. Una vez aislado, se aumenta gradualmente la energía de colisión hasta que el complejo se disocia completamente. Estudiamos la energía necesaria para fragmentar las especies $[M^{III}(CF_3)_4]^-$ formando $[M^I(CF_3)_2]^-$. En este proceso de doble disociación radicalaria, la energía necesaria para perder el segundo radical CF_3 es nula o baja. Por tanto, el proceso que determina la energía necesaria para que el proceso ocurra es la pérdida del primer radical (fase limitante). Así pues, la técnica ERMS resulta ser en nuestro caso una medida fiable para evaluar la fortaleza del enlace M–C en estos compuestos. Como se ve en la Figura 5 la energía necesaria para romper estos enlaces es similar para Cu y Ag, y marcadamente mayor para Au. Por tanto, se puede afirmar que la fortaleza de enlace seguirá el orden: $Cu^{III} < Ag^{III} < Au^{III}$.

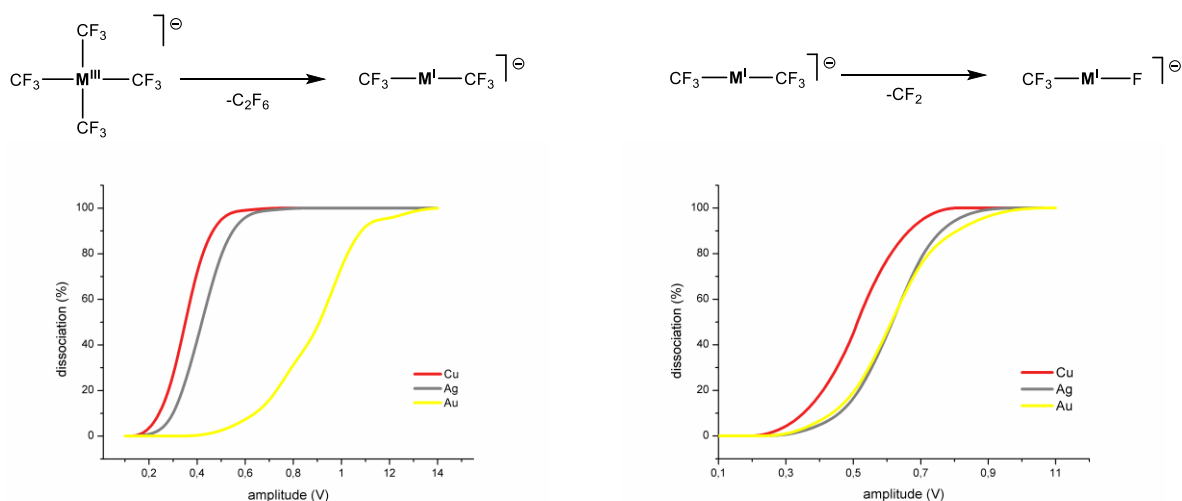


Figura 5. Espectros de masas con resolución energética (ERMS) de los iones $[M^{III}(CF_3)_4]^-$ (izquierda) y de los iones $[M^I(CF_3)_2]^-$ (derecha).

Mediante la misma técnica se evaluó también la energía de descomposición de las especies resultantes de fórmula $[M^I(CF_3)_2]^-$. El único proceso observado en todos los casos es la extrusión de CF_2 para formar las especies $[M^I(CF_3)F]^-$. En este caso las energías necesarias son parecidas para los tres metales y siguen el siguiente orden: $Cu^I < Ag^I \approx Au^I$.

5. Modelización teórica de las estructuras electrónicas

Estructuralmente no se observan diferencias que puedan justificar las variaciones en la estabilidad y la descomposición de los complejos estudiados que acabamos de ver en la sección anterior. Tanto es así, que los compuestos de Au y Ag presentan incluso un radio covalente equivalente, como ya se ha comentado. Por tanto, se estudió la estructura electrónica de estos compuestos, con la intención de encontrar el origen de las diferencias observadas.

Los niveles energéticos más frontera y cercanos de las estructuras electrónicas de los complejos $[M(\text{CF}_3)_4]^-$, así como las contribuciones del metal y el ligando a cada orbital, se pueden ver en las Figura 6 y 7. Los tres metales presentan bastantes similitudes y algunas diferencias. En primer lugar, en todos se da la Inversión del Campo Ligando (ver Introducción, apartado 5.2.2). Esta ocurre cuando los orbitales moleculares con mayor participación de los orbitales d del metal no son los orbitales frontera ni se encuentran en niveles cercanos, sino que se hallan enterrados en niveles energéticamente muy estabilizados, donde normalmente se suelen encontrar los orbitales moleculares con una mayor participación de los orbitales de los ligandos, y son precisamente estos últimos los que pasan ahora a ocupar los niveles frontera.

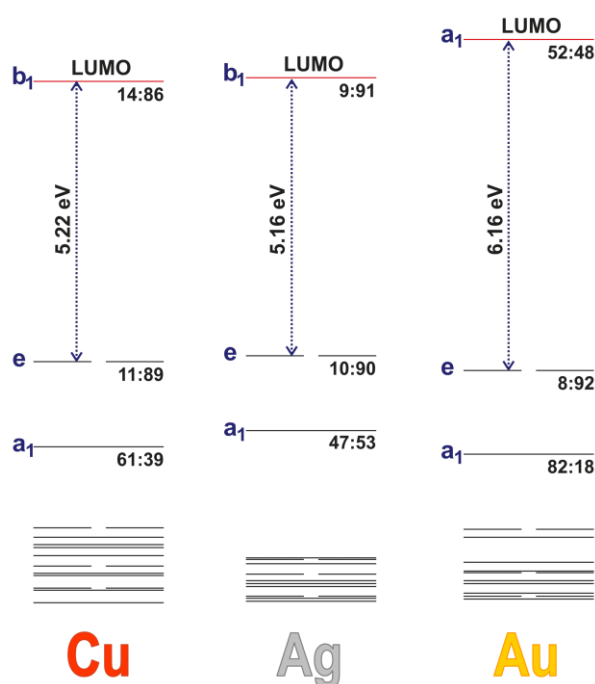


Figura 6. Estructuras electrónicas calculadas con DFT/M06 para los iones $[M^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]^-$ (2_{Cu} , 2_{Ag} , 2_{Au}). En todos los casos se indica la separación HOMO–LUMO. También se indica la contribución porcentual del metal y los ligandos a cada nivel energético junto con su simetría.

Así pues, es precisamente en los orbitales internos donde encontramos los OMs con contribución mayoritaria de los orbitales d del metal. De estos, los menos estabilizados son los que tienen simetría tipo b_2 y e, y corresponden a los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} . Cabe resaltar que en el caso de la Ag estos orbitales están casi degenerados, situación más esperable para una geometría de octaedro ligeramente elongado que para una molécula planocuadrada. Para los otros dos metales la separación entre estos dos orbitales es algo mayor. Los Oms que están mayoritariamente constituidos por los orbitales metálicos d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ se encuentran en todos los casos por debajo en energía que los anteriores. Cabe destacar que estos últimos tienen una importante contribución de los ligandos. Esta situación en la que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ se encuentran más estabilizados que los d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} es una característica adicional de la inversión del campo ligando.

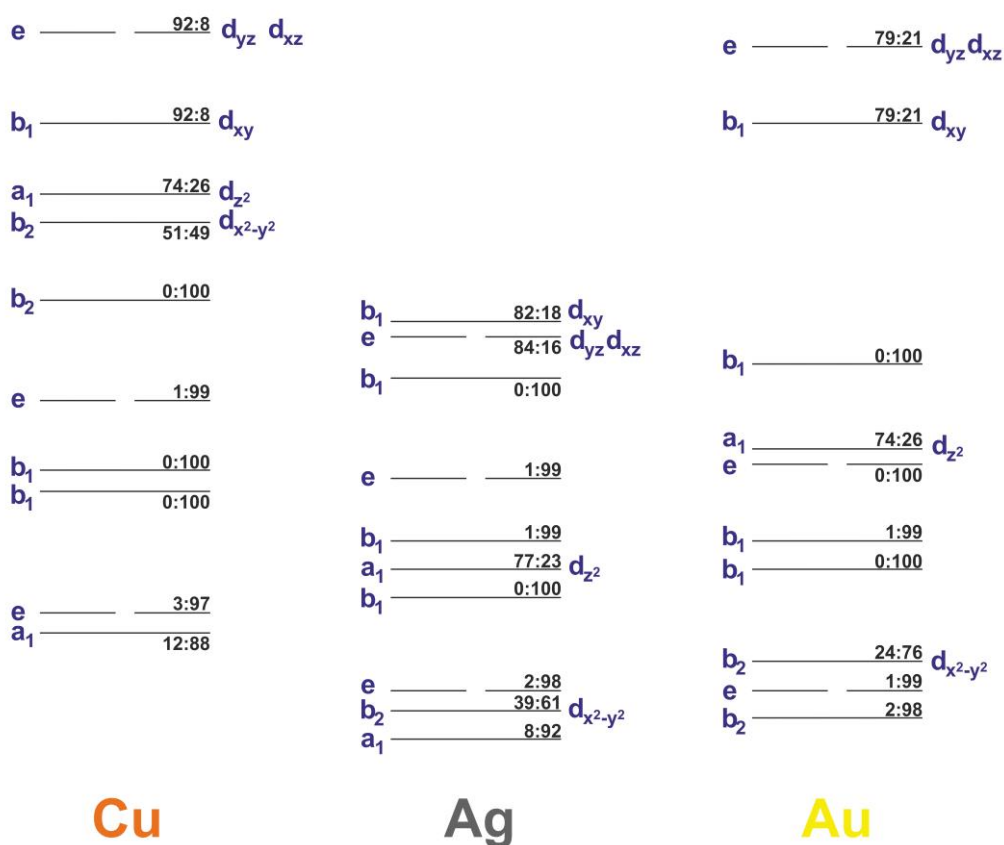
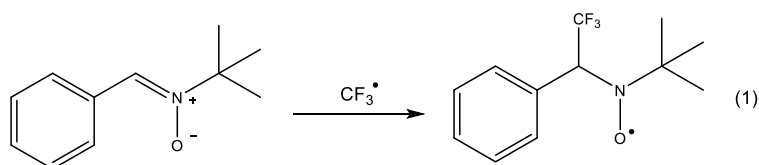


Figura 7. Niveles energéticos inferiores al HOMO-3 de la estructura electrónica de los aniones $[M^{III}(CF_3)_4]^-$ (2_{Cu} , 2_{Ag} , 2_{Au}) calculados utilizando DFT/M06. Se indica en cada caso la simetría de cada OM y la contribución relativa de metal y ligando M:L (%). En aquellos niveles en los que existe una importante contribución metal, también se indica el OA d que los participa.

El HOMO tiene simetría de tipo e y está participado mayoritariamente por los ligandos ($\approx 90\%$) (Figura 6). El LUMO para Cu y Ag tiene simetría b_1 y está constituido muy mayoritariamente también por los Oas de los ligandos ($> 86\%$); aunque, en el caso del Au, presenta simetría tipo a_1 (debido a la estabilización por efectos relativistas) y tiene participación de los Oas de los ligandos y del metal en proporciones similares (Figura 6). Por tanto, en los orbitales frontera de los tres compuestos la contribución de los orbitales σ de los ligandos es mayoritaria. Esto quiere decir que la promoción de un electrón del HOMO al LUMO, que tiene carácter σ^* antienlazante, conllevaría la desestabilización del enlace σ M–C. Este modelo de enlace está de acuerdo con el mecanismo radicalario de descomposición en fase gas. Además, la separación HOMO-LUMO calculada es comparable para cobre y plata, y significativamente mayor para oro, lo que está de acuerdo con las observaciones de los experimentos de ERMS (Figura 5).

6. Experimentos de irradiación fotoquímica

Para corroborar los datos del modelo teórico que acabamos de exponer, se trató de promover la ruptura homolítica del enlace M–C en fase condensada mediante activación fotoquímica. Uno de los productos resultantes de esta homólisis sería el radical CF_3^\bullet . Esta especie es tremendamente reactiva y tiene una existencia puramente transitoria,^[22] por lo que una buena manera de detectarlo es utilizando técnicas de atrapado de radicales (*spin-trapping*)^[23] Para ello, se usó una nitrona ($\text{PhCH}=\text{NOCMe}_3$) frecuentemente empleada en experimentos de este tipo (Ecuación 1). A modo de experimento blanco se prepararon mezclas de los complejos $\mathbf{2}_{\text{Cu}}$, $\mathbf{2}_{\text{Ag}}$ y $\mathbf{2}_{\text{Au}}$ con la nitrona en ausencia de luz. Estas muestras no mostraron ninguna señal en Espectrometría de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Tras irradiar con diferentes fuentes (lámpara de luz UV de longitud de onda corta o larga y luz solar generada artificialmente mediante con una lámpara especialmente diseñada al efecto) se observaron en todos los casos señales en EPR compatibles con la formación del radical $\text{PhCH}(\text{CF}_3)\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{Cme}_3$ (Figura 8). Esta señal presenta abundante desdoblamiento a causa del acoplamiento hiperfino entre el $\alpha\text{-}^{14}\text{N}$, un $\beta\text{-}^1\text{H}$ y tres $\gamma\text{-}^{19}\text{F}$, todos con spin nuclear no nulo ($I \neq 0$). Además, es característica de este compuesto, y por lo tanto, constituye una evidencia inequívoca de la formación de CF_3^\bullet . Las señales observadas son homogéneas en las irradiaciones de los tres complejos, salvo en el caso del Cu.^[24] En este último caso, se observaron señales minoritarias compatibles con la formación de complejos de Cu^{II} . Esta observación parece razonable si consideramos que la especie $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3)_3]^-$ tiene una energía de disociación calculada en $\Delta G^\circ = +7.3$ Kcal/mol, considerablemente superior a la estimada en procesos análogos de Ag y Au. Precisamente por esta razón en experimentos de masas tándem la única especie de M^{II} que se detecta es $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CF}_3)_3]^-$.



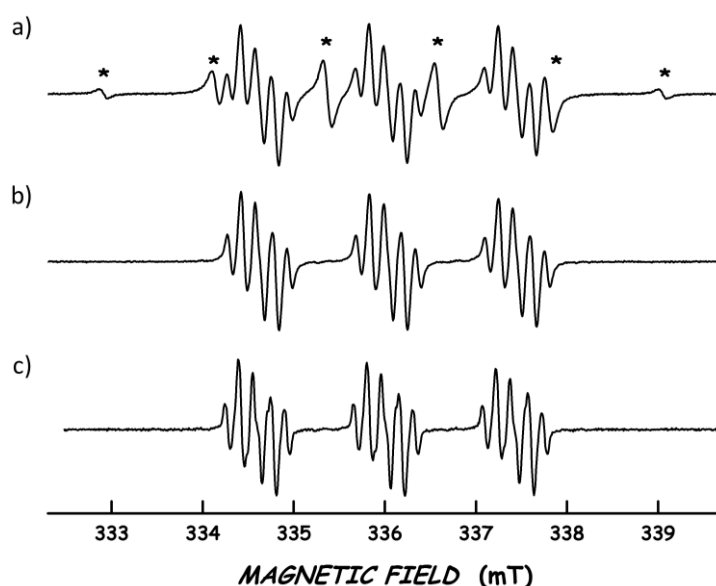
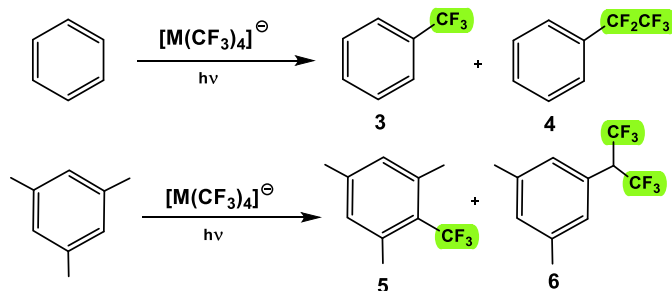


Figura 8. Espectros de EPR obtenidos por irradiación con UVC (265 nm) de disoluciones de los compuestos **2_{Cu}** (a), **2_{Cu}** (b), **2_{Cu}** (c) en presencia del compuesto PhCH=NOCMes. Las señales marcadas (*) son compatibles con la presencia de especies de Cu^{II}.

7. Transferencia radicalaria fotoinducida de grupos CF₃ a moléculas orgánicas

La facilidad con la que los complejos homolépticos $[M^{III}(CF_3)_4]^-$ generan radicales CF_3^* , nos llevó a plantear su posible utilidad sintética como transferentes de grupos CF_3 a moléculas orgánicas (Esquema 4). En consecuencia, se irradiaron disoluciones de los complejos **2_{Cu}**, **2_{Ag}** y **2_{Au}** en benceno. En todos los casos se observó la formación de trifluorotolueno en moderadas cantidades (Tabla 1). Utilizando mesitileno en vez de benceno, la trifluorometilación no solo ocurre en los átomos de C(sp²) del anillo, sino también en los C(sp³) de los metilos (Tabla 1). Es importante señalar que mediante el tratamiento térmico prolongado de estas especies en benceno no se observó indicio alguno de trifluorometilación. Estos interesantes resultados iniciales nos hacen ser optimistas acerca del posible uso de estos compuestos como transferentes del ligando trifluorometilo en procesos fotoinducidos.



Esquema 4. Reacciones de trifluorometilación de arenos mediadas por luz en presencia de $[M^{III}(CF_3)_4]^-$ (**2_{Cu}**, **2_{Ag}**, **2_{Au}**).

Tabla 1. Porcentaje de transferencia de CF_3 desde $[M^{III}(CF_3)_4]^-$ a los substratos orgánicos durante 1 h de irradiación en disolución de CD_2Cl_2 a temperatura ambiente.

Fuente de excitación	$[M^{III}(CF_3)_4]^-$	Benceno		Mesityleno	
		3	4	5	6
UVA ^[a]	Cu	33	13	20	4 ^[b]
	Ag ^[c]	15	<1	8	48
	Au	2	<1	2	<1
UVC ^[a]	Cu	12	2	9	4 ^[b]
	Ag ^[c]	22	<1	32	28
	Au	4	<1	4	<1

[a] La radiación UVA abarca las longitudes de onda de 320 nm a 390 nm. La radiación UVC está centrada en 265 nm. [b] También se observan trazas de $Me_2C_6H_5-CH_2CF_3$. [c] Se detectaron importantes cantidades del complejo $[Ag^I(CF_3)_2]^-$ (**1_{Ag}**): 40% (UVA) y 24% (UVC).

8. Conclusiones

- Se han desarrollado un procedimientos sintéticos sencillos que permiten el acceso al complejos homolépticos: $[\text{PPh}_4][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CF}_3)_2]$ y $[\text{PPh}_4][\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]$.
- Se evaluó y comparó la estabilidad y los mecanismos de descomposición unimolecular en la serie de aniones: $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), observándose que, aunque con pequeños matices, el mecanismo de descomposición principal consiste en la pérdida consecutiva de dos radicales CF_3^\bullet .
- Los complejos $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) presentan inversión de campo ligando. Esta estructura electrónica implica que los orbitales HOMO-LUMO están muy involucrados en el enlace M–C. De manera que, la irradiación con diferentes fuentes de luz provoca la ruptura homolítica del enlace y la liberación de un radical CF_3^\bullet . Este proceso constituye una prueba del alto carácter covalente del enlace M–C en estos compuestos. Además, este comportamiento fue aprovechado para trifluorometilar algunas moléculas orgánicas sencillas.
- Las pequeñas diferencias en el comportamiento de los derivados $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), junto con su similar estructura electrónica y reactividad, hacen que sea poco probable que existan diferentes estados de oxidación en este en esta serie de compuestos.

9. Referencias

- [1] M. A. García-Monforte, S. Martínez-Salvador, B. Menjón, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2012, 4945-4966.
- [2] a) D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angewandte Chemie International Edition* **1993**, 32, 1482-1483; b) A. M. Romine, N. Nebra, A. I. Konovalov, E. Martín, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 2745-2749; c) W. Dukat, D. Naumann, *Revue de Chimie Minérale* **1986**, 23, 589-603; d) J. A. Schlueter, J. M. Williams, U. Geiser, J. D. Dudek, S. A. Sirchio, M. E. Kelly, J. S. Gregar, W. H. Kwok, J. A. Fendrich, J. E. Schirber, W. R. Bayless, D. Naumann, T. Roy, *Chemical Communications* **1995**, 1311-1312; e) S. Martínez-Salvador, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 14540-14552.
- [3] a) U. Preiss, I. Krossing, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, 633, 1639-1644; b) U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 5203-5242; c) J. A. Schlueter, *Tetrathiafulvalene-Based Conductors Containing Organometallic Components in Conducting and Magnetic Organometallic Molecular Materials* (Eds.: M. Fourmigué, L. Ouahab), Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**, pp. 1-33.
- [4] a) J. P. Snyder, *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, 34, 986-987; b) J. P. Snyder, *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, 34, 80-81.
- [5] C. Gao, G. Macetti, J. Overgaard, *Inorganic Chemistry* **2019**, 58, 2133-2139.
- [6] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, 34, 986-986.
- [7] a) C. M. Lemon, M. Huynh, A. G. Maher, B. L. Anderson, E. D. Bloch, D. C. Powers, D. G. Nocera, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 2176-2180; b) R. C. Walroth, J. T. Lukens, S. N. MacMillan, K. D. Finkelstein, K. M. Lancaster, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, 1922-1931.
- [8] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill, T. Zeng, G. Manca, *Chemical Reviews* **2016**, 116, 8173-8192.
- [9] a) G. Aullón, S. Alvarez, *Theoretical Chemistry Accounts* **2009**, 123, 67-73; b) P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure and Applied Chemistry* **2016**, 88, 831-839.
- [10] a) N. Nebra, N. Mézailles, N. Saffon-Merceron, L. Demonti, *Chemistry – A European Journal, Just Published* <https://doi.org/10.1002/chem.202102836>; b) Z. Lu, S. Liu, Y. Lan, X. Leng, Q. Shen, *Organometallics* **2021**, 40, 1713-1718.
- [11] S. Martínez de Salinas, Á. L. Mudarra, J. Benet-Buchholz, T. Parella, F. Maseras, M. H. Pérez-Temprano, *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24, 11895-11898.
- [12] a) R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 3160-3166; b) S. Weske, R. A. Hardin, T. Auth, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, C. A. Ogle, *Chemical Communications* **2018**, 54, 5086-5089.
- [13] a) G. G. Dubinina, J. Ogikubo, D. A. Vicic, *Organometallics* **2008**, 27, 6233-6235; b) H. Liu, Q. Shen, *Organic Chemistry Frontiers* **2019**, 6, 2324-2328.
- [14] S. Aboulkacem, W. Tyrre, I. Pantenburg, *Journal of Chemical Crystallography* **2006**, 36, 141-145.
- [15] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *Chemical Communications* **1984**, 870-871.
- [16] a) J. M. Ernsting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2004**, 42, 721-736; b) P. S. Pregosin, *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, 44, 247-291; c) P. S. Pregosin, *Platinum NMR Spectroscopy in Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 17* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **1986**, pp. 285-349.

- [17] a) J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 190-207;
b) S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1693-1708.
- [18] U. Geiser, J. A. Schlueter, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, *Acta Crystallographica Section B* **1995**, *51*, 789-797.
- [19] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3411-3422.
- [20] A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 6919-6929.
- [21] M. Baya, A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, J. M. Casas, B. Menjón, J. Orduna, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 1512-1515.
- [22] W. R. Dolbier, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1557-1584.
- [23] E. G. Janzen, *Accounts of Chemical Research*. **1971**, *4*, 31-40.
- [24] E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 5909-5910.

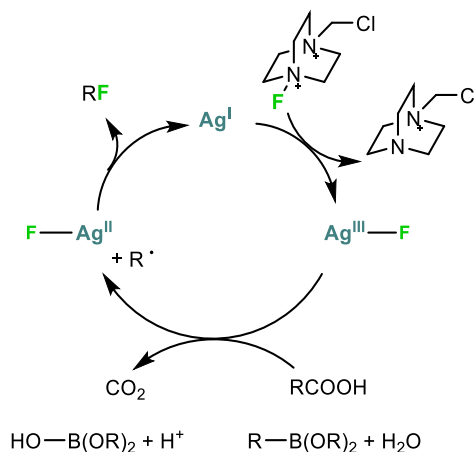
CAPÍTULO 2

**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS TRISTRIFLUOROMETIL HALURO Y
PSEUDOHALURO DE PLATA(III): $[(CF_3)_3AgX]^-$ (X = F, Cl, Br, I, CN, N₃)**

1. Introducción

Tradicionalmente la química redox de plata ha estado restringida a procesos de un electrón ($\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$). Sin embargo, recientemente se ha demostrado su participación en procesos redox de dos electrones ($\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{III}}$).^[1] La etapa clave de estos procesos parece ser la adición oxidante del halogenuro orgánico (RX) a un centro de Ag^{I} para formar la especie oxidada $\text{R}-[\text{Ag}^{\text{III}}]-\text{X}$. El éxito de esta etapa crucial viene determinado tanto por la facilidad con la que el enlace $\text{R}-\text{X}$ se escinde, como por la estabilidad del producto final ante la eliminación reductora. En general las especies RX con los halógenos más pesados son las más reactivas. Por el contrario, los productos formados suelen ser más inestables que con los halogenuros más ligeros. Esta desafortunada coincidencia ha dificultado hasta ahora el aislamiento y detección de intermedios de tipo $\text{R}-[\text{Ag}^{\text{III}}]-\text{X}$.^[2]

Como se ha comentado en la Introducción (apartado 4.1) existen diversos ejemplos de fluoruros inorgánicos sencillos (AgF_3 ,^[3] $[\text{AgF}_4]^-$ ^[4] y $[\text{AgF}_6]^{3-}$ ^[5]) y de fluoruros de valencia mixta.^[4] Todos estos compuestos suelen ser muy reactivos y se comportan como oxidantes enérgicos. Conviene hacer notar que, hasta la fecha no se conoce ninguno de los halogenuros binarios, AgX_3 , con $\text{X} \neq \text{F}$. De hecho, se ha calculado que son inestables incluso en fase gas. Estas especies deben ser consideradas como aductos de fórmula: $\text{AgX} \cdot \text{X}_2$.^[6] Recientemente Grochala probó que incluso el cloruro de plata(II), AgCl_2 , es metaestable en estado sólido con respecto a la formación de $\text{AgCl} + \text{Cl}_2$.^[7] Los halogenuros binarios de Ag^{II} con los halogenuros más pesados, AgBr_2 y AgI_2 , son aún más inestables.^[8]



Esquema 1. Ciclo catalítico propuesto para la fluoración de ácidos carboxílicos y de boranos.

El empleo de plata como agente mediador en procesos de fluoración en química orgánica es de sobra conocido, ya sea haciendo uso de los fluoruros binarios de AgF_2 y AgF ,^[9] o utilizando sales de Ag^{I} en presencia de agentes fluorantes electrófilos (Esquema 1). Se ha especulado con la formación de fluoruros organometálicos de Ag^{II} y Ag^{III} como intermedios de estas reacciones.^[10] Sin embargo, hasta la fecha no se ha aislado ni identificado ninguno; tan solo se conocen un par de ejemplos de fluoruros organometálicos de Ag^{I} estabilizados por ligandos NHC voluminosos.^[11] Esta situación resulta llamativa si consideramos el gran desarrollo que ha experimentado en los últimos años la química de los fluoruros organometálicos de Au^{III} .^[12]

En el presente capítulo presentaremos la síntesis de la serie de complejos $[(CF_3)_3AgX]^-$ ($X = F, Cl, Br, I, CN, N_3$) con el fin de evaluar su estabilidad, haciendo especial hincapié en la fortaleza del enlace $Ag^{III}-X$.

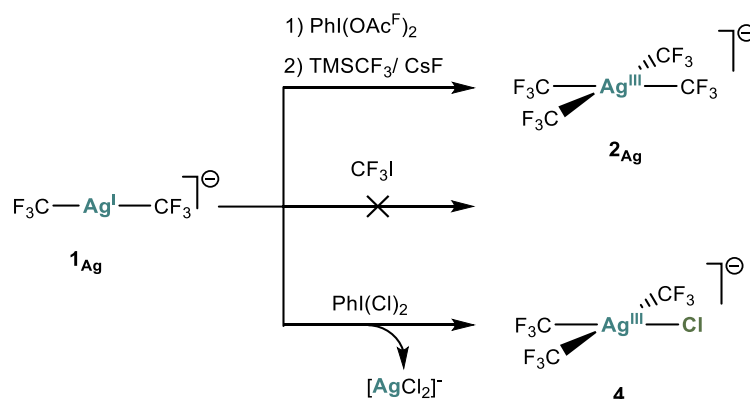
2. Síntesis de los compuestos $[PPh_4][(CF_3)_3AgX]^-$ ($X = F, Cl, Br, I, CN, N_3$)

En la actualidad se conocen diversas rutas de acceso a los complejos de fórmula $[(CF_3)_3AgX]^-$ utilizando alguno de los siguientes precursores: $[(CF_3)_3Ag(MeCN)]$,^[13] $Ag[Ag(CF_3)_4]$ ^[14] o $[trans-(CF_3)_2AgCl_2]^-$ (ver Introducción, apartado 4.4).^[15] Todas estas rutas conllevan la obtención de mezclas, la utilización de productos de partida de existencia cuestionable o la obtención de rendimientos bajísimos. De hecho, algunos complejos $[(CF_3)_3AgX]^-$ ($X = Br, I$) solo se han podido detectar en disolución mediante RMN.^[15] Tan solo se ha aislado convenientemente el compuesto $[PPh_4][(CF_3)_3Ag(CN)]$.^[15] En cuanto al complejo $[(CF_3)_3AgCl]^-$, en algunas preparaciones solo se ha detectado y en otros casos se ha aislado con moderados rendimientos. No obstante, en ningún caso se aportan datos acerca de la pureza de este compuesto y su caracterización es incompleta.

Resulta evidente que se necesita una ruta sintética adecuada para acceder a estos compuestos de manera eficiente. La utilización de precursores de Ag^{III} como AgF_3 y $[AgF_4]^-$ parece poco conveniente debido a su extrema reactividad, así que se planteó el uso de complejo lineal Ag^I , $[CF_3Ag^ICF_3]^-$, como producto de partida.

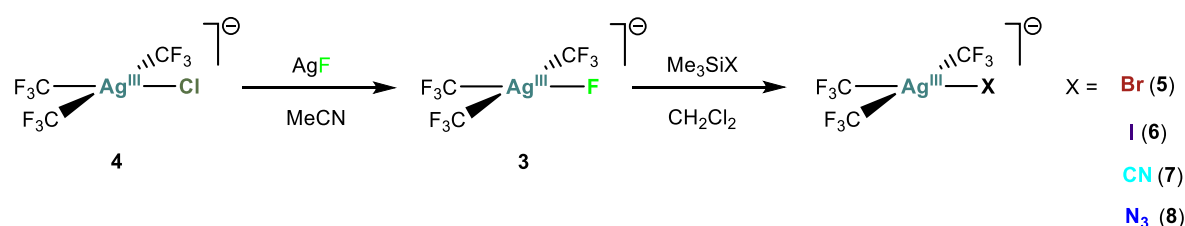
En nuestro grupo de investigación se descubrió una ruta de acceso sencilla para obtener los complejos relacionados $[(CF_3)_3Au^{III}X]^-$, por oxidación fotoinducida de $[Ag^I(CF_3)_2]^-$ con CF_3I .^[16] Desafortunadamente no se observa reacción entre $[Ag^I(CF_3)_2]^-$ y CF_3I en las condiciones ensayadas (Esquema 2). Este resultado es llamativo, si se tiene en cuenta que, haciendo uso de las técnicas de RMN y MS, se ha observado oxidación de $[Ag^I(CH_3)_2]^-$ con diferentes yoduros de alquilo y arilo (RI) no fluorados. Ahora bien, en ningún caso se observa la formación de especies $[Ag^{III}(CH_3)_2RI]^-$ sino de especies $[(CH_3)_3Ag^{III}R]^-$, en las que además de las oxidación, se ha producido una redistribución de ligandos.^[2]

Sabiendo que los derivados de I^{III} como $PhI(OAc^F)_2$ son capaces de oxidar al complejo $[PPh_4][Ag^I(CF_3)_2]$ (**1_{Ag}**), tal y como se ha visto en el apartado 2 del Capítulo 1, se llevó a cabo la reacción de este complejo con $PhICl_2$ a $-55^\circ C$ en CH_2Cl_2 . Como resultado se obtuvo una mezcla de los complejos $[PPh_4][(CF_3)_3Ag^{III}Cl]$ (**4**) y $[PPh_4][Ag^ICl_2]$, que pueden ser fácilmente separados sirviéndonos de la baja solubilidad de este último en 1,2-dimetoxietano (Esquema 2).^[17] Este proceso implica la oxidación de 2/3 de Ag^I a Ag^{III} junto con un proceso de intercambio de ligandos promovido por la parte restante del compuesto **1_{Ag}** sin oxidar. De esta manera se pudo obtener el compuesto **4** como un sólido amarillo claro con un rendimiento del 75% y una alta pureza.



Esquema 2. Reacciones de oxidación de Ag^I a Ag^{III} con oxidantes de I^{III}, oxidación que no se produce utilizando CF₃I.

Para obtener los derivados con el resto de los halogenuros se ensayaron las reacciones entre el compuesto **4** y algunos halogenuros de metales alcalinos (KBr, NaI) en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente. En estas condiciones se observó la sustitución del ligando y la formación de los complejos [PPh₄][(CF₃)₃AgBr] (**5**) y [PPh₄][(CF₃)₃AgI] (**6**). Este comportamiento nos permite afirmar que la Ag^{III} es, al igual que el Au^{III},^[18] un metal de clase b según la clasificación de Ahrlund-Chatt-Davis.^[19] De acuerdo con este comportamiento no resulta sorprendente que los anteriores intentos de preparación del complejo [PPh₄][(CF₃)₃AgF] por intercambio de haluros o por reacción de [(CF₃)₃Ag(MeCN)] con [N(PPh₃)₂]F, KF y HF hayan sido infructuosos.^[13] Sin embargo, el complejo [PPh₄][(CF₃)₃AgF] (**3**) se puede obtener limpiamente por reacción de [PPh₄][(CF₃)₃AgCl] con exceso de AgF en disolución de MeCN (Esquema 3). Este proceso ocurre gracias a la mayor insolubilidad de AgCl con respecto a AgF y ha venido siendo utilizado como método de preparación de otros fluoruros metálicos. Este compuesto constituye el primer ejemplo de un fluoruro organometálico de Ag^{III} y da soporte a existencia de compuestos de este tipo como intermedios en las reacciones de fluoración catalítica mediada por plata (Esquema 1).



Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de los halogenuros y pseudohalogenuros [(CF₃)₃Ag^{III}X]⁻. En todos los casos el catión es [PPh₄]⁺.

Por reacción del compuesto **3** con diferentes silanos Me₃SiX (X = Br, I, CN y N₃) en CH₂Cl₂ se obtienen instantáneamente los compuestos [PPh₄][(CF₃)₃AgX] (X = Br, I, CN y N₃) de manera limpia (Esquema 3). Este sencillo procedimiento sintético ha permitido aislar libre de impurezas el derivado [PPh₄][(CF₃)₃AgCN] (**7**), que previamente había sido descrito con una impureza del 5% de [Ag(CF₃)₄]⁻^[20], así como aislar por primera vez los complejos [PPh₄][(CF₃)₃AgBr] (**5**) y [PPh₄][(CF₃)₃AgI] (**6**).

La obtención del complejo con el ligando azida $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgN}_3]$ (**8**) (Esquema 3) tiene una particular relevancia dada la gran importancia del grupo azida en la química de plata.^[21] La azida binaria de plata(I), AgN_3 , es conocida desde hace más de un siglo, y su uso como explosivo ha sido ampliamente estudiado.^[22] Considerando el potencial del complejo **8** como explosivo, solo se manipuló en pequeñas cantidades y con mucha precaución. Sin embargo, en base a nuestra experiencia, el compuesto **8** no parece ser especialmente sensible a los golpes o al calentamiento, siendo un compuesto moderadamente estable que descompone sin explosión a 92 °C. Este comportamiento se puede atribuir al gran tamaño de catión $[\text{PPh}_4]^+$, como ocurre en diferentes sales de azidas metálicas.^[23] Este compuesto constituye el primer ejemplo de una azida de plata(III), lo que contrasta con el gran número de azidas de oro(III) descritas hasta la fecha.^[24] Además, el aislamiento de **8** da soporte a la idea de que la especie relacionada $[\text{Ag}(\text{OH})_3(\text{N}_3)]^-$, pueda actuar efectivamente como intermedio en la reducción del complejo de Ag^{III} , $[\text{Ag}(\text{OH})_4]^-$, por azida en medio alcalino.^[25]

3. Caracterización de los compuestos $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ (X = F, Cl, Br, I, CN, N₃)

Se llevó a cabo una caracterización analítica y espectroscópica completa de todos los compuestos $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ (X = F, Cl, Br, I, CN, N₃), poniendo especial énfasis en la comparación con los compuestos análogos de Au^{III} , $[(\text{CF}_3)_3\text{AuX}]^-$ ya que ambas especies son isoelectrónicas e isolépticas. Se quiere, además, recabar información acerca de la fortaleza del enlace $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{X}$.

Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Se han registrado los espectros de IR de todos los compuestos, siendo de especial importancia los de **3** y **4** debido a que se observan bandas asociadas al modo de tensión del enlace $\text{Ag}-\text{X}$. Así, la frecuencia de tensión, $\nu(\text{M}-\text{Cl})$, observada en el complejo **4**, $\nu(\text{Ag}-\text{Cl}) = 348 \text{ cm}^{-1}$, es ligeramente superior a la observada en el complejo análogo de oro, $\nu(\text{Au}-\text{Cl}) = 341 \text{ cm}^{-1}$.^[16] por lo tanto, sigue la tendencia general en la variación de la frecuencia $\nu(\text{M}-\text{X})$ de metales 4d y 5d, como se puede ver en el caso de la pareja $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{II}}$.^[26] Sin embargo, la frecuencia de vibración $\nu(\text{M}-\text{F})$ varía en sentido inverso, ya que en el compuesto **3** $\nu(\text{Ag}-\text{F}) = 492 \text{ cm}^{-1}$ es menor que la observada en el complejo análogo de oro: $\nu(\text{Au}-\text{F}) = 511 \text{ cm}^{-1}$.^[16] Dado que el entorno de coordinación de ambos metales es idéntico, la inversión en la tendencia puede indicar que el enlace $\text{Ag}-\text{F}$ es más débil que el enlace $\text{Au}-\text{F}$. Es remarcable que en el caso de las sales $\text{Cs}[\text{MF}_4]$ sí se mantiene la tendencia habitual y que la frecuencia de vibración $\nu(\text{M}-\text{F})$, $\nu(\text{Ag}-\text{F}) = 595 \text{ cm}^{-1}$, es mayor que la observada en oro: $\nu(\text{Au}-\text{F}) = 585 \text{ cm}^{-1}$.^[27]

En los complejos **5** y **6** las frecuencias de vibración $\text{Ag}-\text{Br}$ y $\text{Ag}-\text{I}$, se encuentran fuera del rango de detección del aparato. No obstante, sí se han podido asignar la frecuencia de vibración del enlace $\text{Ag}-\text{CN}$ del complejo **7**, $\nu(\text{Ag}-\text{CN}) = 407 \text{ cm}^{-1}$, y la del enlace con la azida: $\nu(\text{Ag}-\text{N}_3) = 396 \text{ cm}^{-1}$.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F

Los compuestos $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ presentan espectros de RMN de ^{19}F especialmente ricos e informativos. Todos ellos consisten básicamente en dos cuartetos y dos septetes con integración relativa 2:1. Estas señales aparecen desdobladas por acoplamiento con los núcleos $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ cuya abundancia natural es 51.84/48.16 ^[28] y cuyo spin nuclear es $I = \frac{1}{2}$. Este desdoblamiento adicional aumenta considerablemente la complejidad de las señales observadas. Así los dos dobletes de septetes corresponden al CF_3 *trans* a X y los dos dobletes de cuartetete a los dos CF_3 mutuamente *trans*. Los datos correspondientes a los complejos **4-7** habían sido previamente estudiados por Eujen ^[15] en muestras en disolución y coinciden muy bien con los que nosotros hemos observado. A modo de ejemplo se pueden ver en la Figura 1-3 las señales observadas en los espectros de RMN de ^{19}F de los complejos **3**, **4** y **8**.

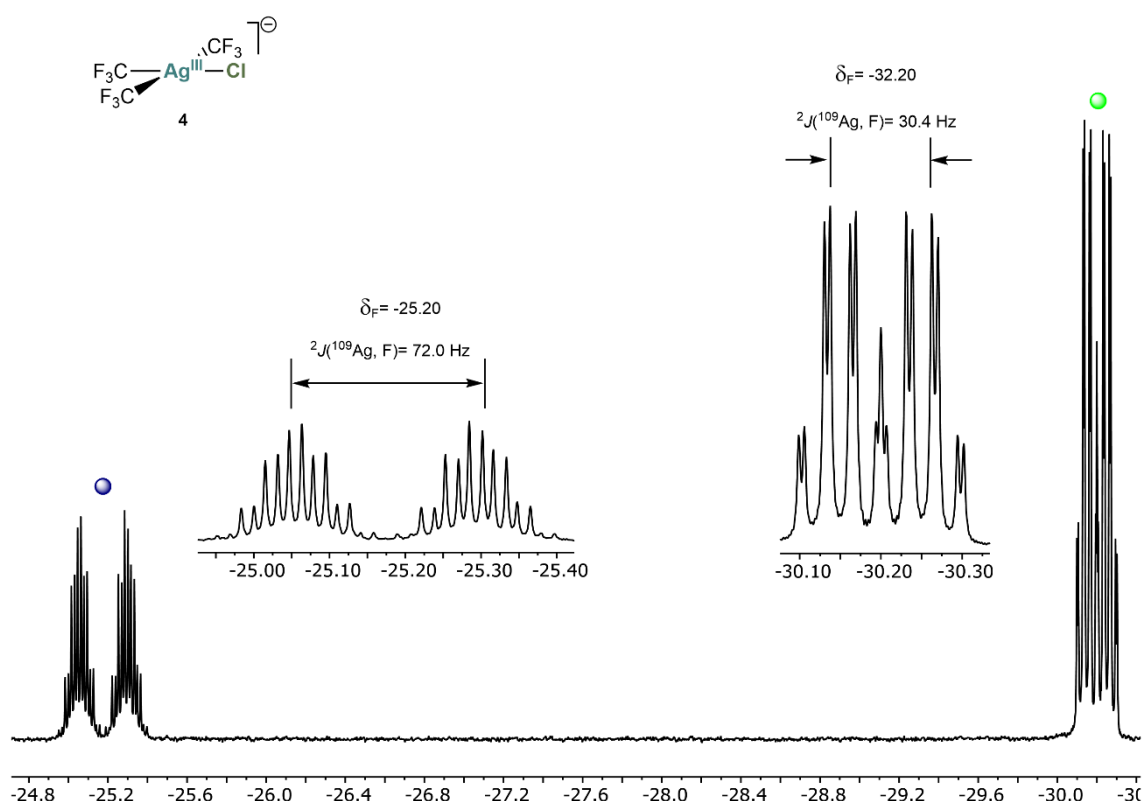


Figura 1. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **3**. Con un círculo de color violeta se indica la señal correspondiente al CF_3 *trans* al ligando Cl y con un círculo color verde la señal de los dos CF_3 mutuamente *trans*. En el centro de la imagen se muestran ampliaciones de ambas señales en las que se indican los principales parámetros, incluyendo su desplazamiento químico (δ_{F} en ppm).

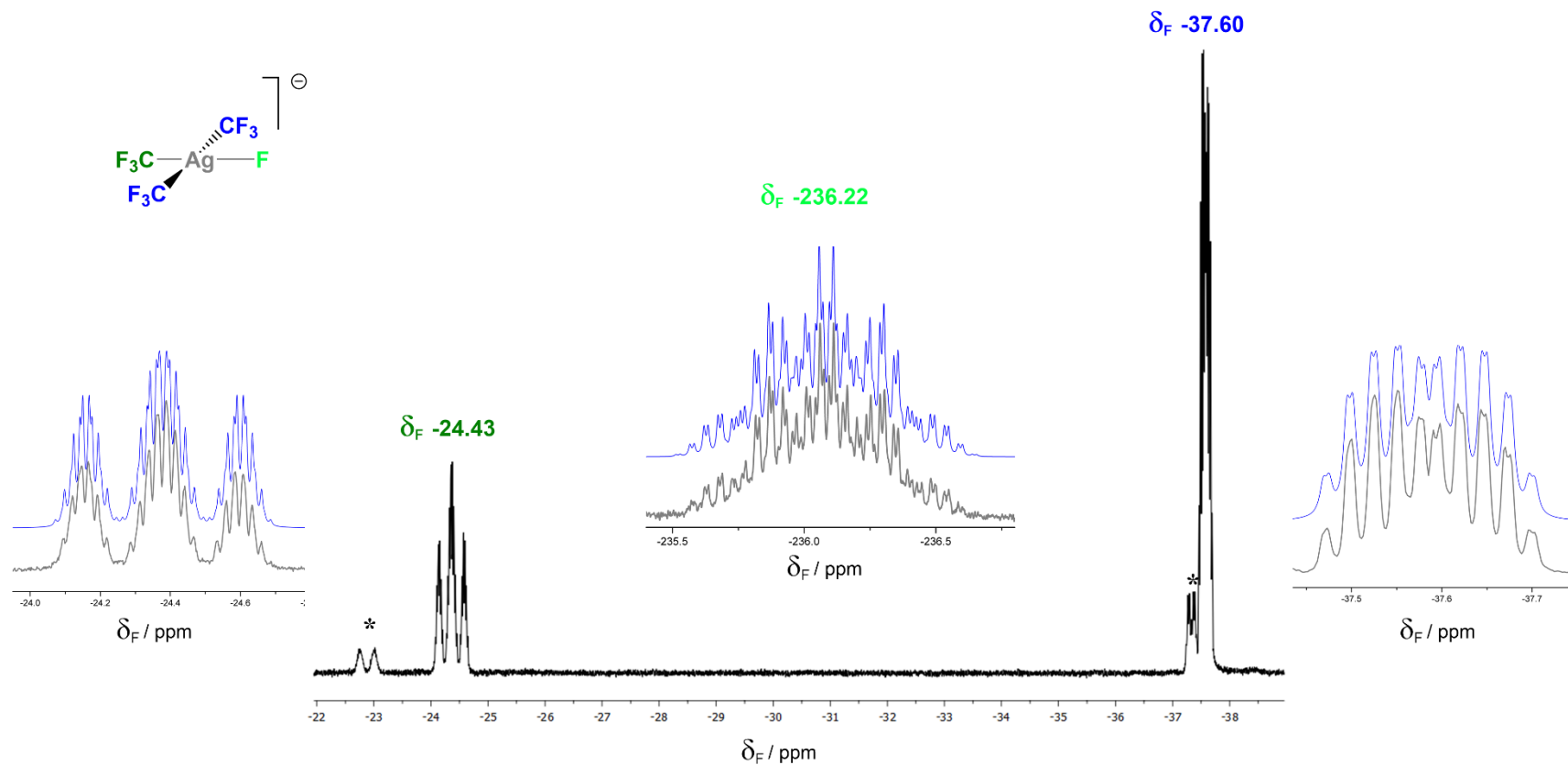


Figura 2. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **3**. Encima de cada señal se puede ver su desplazamiento químico (δ_{F} en ppm) siguiendo el siguiente código de color: verde para el fluoruro terminal, azul para los CF_3 mutuamente *trans* y en marrón la del CF_3 *trans* a F. También se muestran en gris las ampliaciones de las señales, y sobre estas en azul sus simulaciones. Nótese que estas ampliaciones no mantienen la integración relativa de las señales, y que en especial la del fluoruro terminal ha sido amplificada debido a su alta complejidad.

El compuesto **3** muestra un espectro incluso más complejo debido al acoplamiento adicional con el átomo de F unido directamente al centro de Ag (ver Figura 2). El espectro de RMN de **3** tuvo que ser registrado a baja temperatura (193 K) para obtener señales bien resueltas. La complejísima señal del ligando fluoruro aparece muy apantallada ($\delta_F = -236.22$ ppm), aunque algo menos que la señal del fluoruro de plata puramente inorgánico $K[AgF_4]$, que aparece a $\delta_F = -265$ ppm.^[29] La constante de acoplamiento a plata en el compuesto **3**, $^1J(^{109}Ag, F) = 69.9$ Hz, también es mucho menor que la observada en el complejo $K[AgF_4]$, $^1J(^{109}Ag, F) = 425.8$ Hz, lo que sugiere que el enlace Ag–F es más débil en el complejo organometálico. La señal correspondiente a los 2 CF_3 mutuamente *trans* aparece a $\delta_F = -37.60$ ppm y mucho menos apantallada encontramos la del CF_3 *trans* al F, $\delta_F = -24.43$ ppm. La gran diferencia de desplazamiento entre ambas señales $\Delta\delta \approx 13.17$ ppm, da idea de que los entornos químicos de ambas señales son también muy diferentes. Esta situación se observa igualmente en el complejo con el ligando azida **8** para el que $\Delta\delta \approx 9$ ppm (Figura 3). Por el contrario, la separación entre las dos señales de los CF_3 inequivalentes desciende rápidamente conforme se usan halógenos más pesados, siendo de 5 ppm para el complejo **4** (Figura 1), de alrededor de 0.6 ppm para el complejo **5**, e invirtiéndose para el yodo complejo **6**: $\Delta\delta \approx -8.2$ ppm.

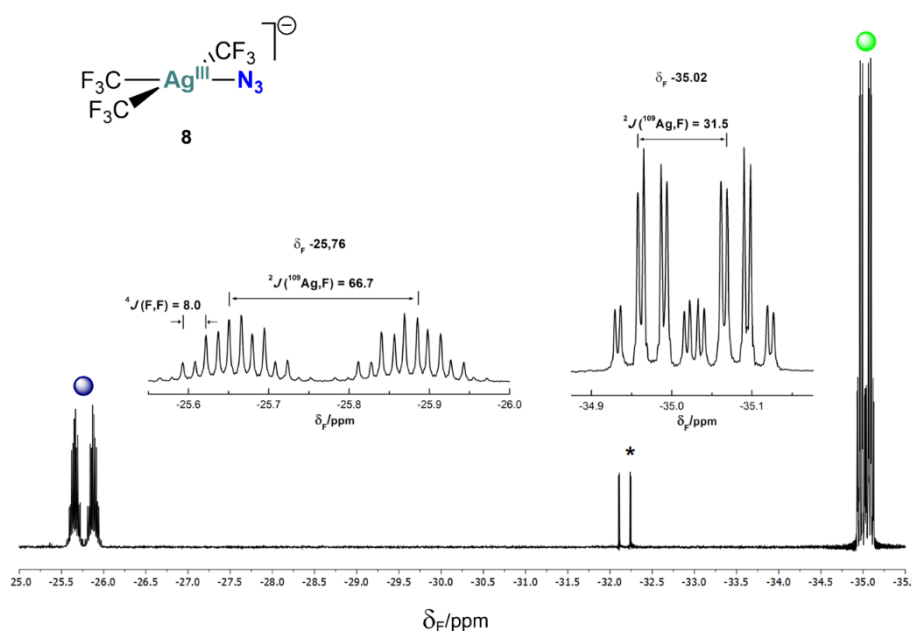


Figura 3. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **8**. Con un círculo de color violeta se indica la señal correspondiente al CF_3 *trans* al ligando N_3 y con un círculo color verde la señal de los dos CF_3 mutuamente *trans*. En el centro de la imagen se muestran ampliaciones de ambas señales en las que se indican los principales parámetros incluyendo su desplazamiento químico (δ_F en ppm). La señal marcada con un asterisco corresponde a una impureza de $[Ag(CF_3)_4]^-$.

El desplazamiento químico de cada tipo de grupo CF_3 muestra una dependencia casi lineal con los valores de electronegatividad de cada halógeno (X) medido utilizando la escala de Sanderson (Figura 4).^[30] Esta llamativa dependencia ya ha sido observada en los sistemas análogos de Au^{III} ^[16] y en sistemas relacionados de Pt^{II} : $[(\text{CF}_3)_3\text{PtX}]^{2-}$ (X = Cl, Br, I).^[31] La inversión del orden habitual del cuartete y el septete no es única para el ligando I, se observa también con el ligando CN en el complejo **7**. Esta característica se observa típicamente en este tipo de sistemas siempre que se usan ligandos aceptores π .^[16, 31-32]

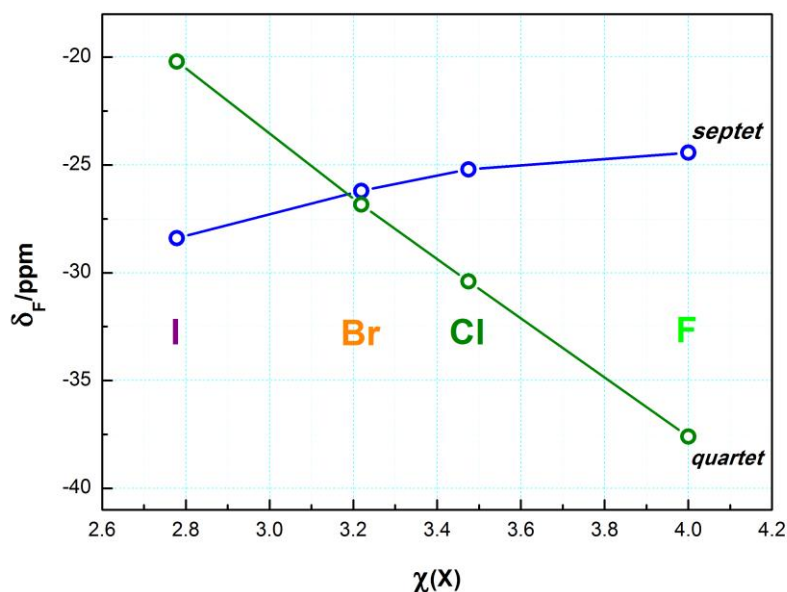


Figura 4. Correlación entre los valores experimentales de δ_F de los complejos $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ (X = F (**3**), Cl (**4**), Br (**5**), I (**6**)) y los valores de electronegatividad de cada halógeno $\chi(X)$ en la escala de Sanderson.^[30]

Difracción de rayos X de monocristal

La difracción de rayos X nos permite obtener una información estructural especialmente valiosa, dados los escasos ejemplos descritos de los complejos organometálicos de Ag^{III} . Como ya se ha comentado en la introducción solo se tienen datos fiables del compuesto relacionado: $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgMe}]$,^[15] ya que en la estructura de $\kappa\text{L}-(\text{BEDT-TTF})_2[(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]\cdot\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ el anión está muy desordenado.^[33] Hemos sido capaces de obtener monocristales adecuados para difracción de rayos X y de resolver todas las estructuras de los complejos de fórmula $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ (**3-8**) salvo en el caso del yodo-derivado **6** (Figura 5).

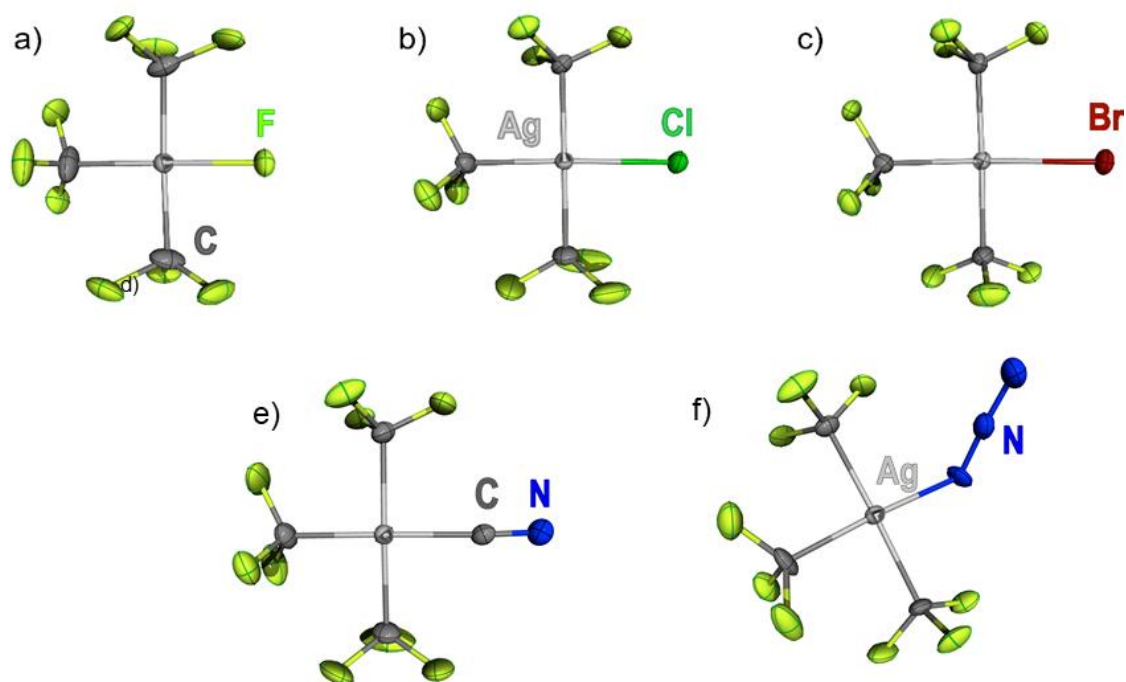


Figura 5. Representación con elipsoides (50% de probabilidad) de los complejos aniónicos $[(CF_3)_3AgX]^-$: a) $[(CF_3)_3AgF]^-$ en **3**, b) $[(CF_3)_3AgCl]^-$ en **4**, c) $[(CF_3)_3AgBr]^-$ en **5**, d) $[(CF_3)_3AgCN]^-$ en **7** y e) $[(CF_3)_3AgN_3]^-$ en **8**.

Como se puede ver en la Figura 5 los aniones de los complejos **3-5**, **7** y **8** presentan, como era esperable para un ion d^8 , una estructura planocuadrada. Los parámetros geométricos más importantes se pueden ver en la Tabla 1, junto con los de las especies $[PPh_4][(CF_3)_3AgMe]$ ^[15] y $[PPh_4][(CF_3)_4Ag]$ (**2_{Ag}**). En general, en todos estos compuestos la geometría del eje $CF_3-Ag-CF_3$ varía poco en función de X, siendo prácticamente lineal y con distancias $Ag-C$ de alrededor de 210 pm. Estas distancias son comparables a las observadas en el complejo homoléptico **2_{Ag}**. Sin embargo, en el eje CF_3-Ag-X , la distancia $Ag-C$ es fuertemente dependiente del sustituyente X y siempre menor que la distancia $Ag-C$ del otro eje debido a la menor influencia *trans* de los halogenuros con respecto al grupo CF_3 .^[34] Especialmente cortas son las distancias $Ag-C$ (≈ 203 pm) observadas en los aniones $[(CF_3)_3AgF]^-$ y $[(CF_3)_3AgN_3]^-$. El caso contrario lo observamos en el derivado $[PPh_4][(CF_3)_3AgMe]$, donde debido a la mayor influencia *trans* del ligando CH_3 , el enlace $Ag-CF_3$ *trans* está elongado (212.7(5) pm), hasta alcanzar un valor similar al correspondiente al enlace $Ag-C$ de los dos CF_3 mutuamente *trans*: 211.5(5) pm.

Tabla 1. Parámetros estructurales más relevantes de las sales $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ determinados por difracción de rayos X en monocristal.^[a]

X	Ag-X [pm]	XAg-CF ₃ [pm] ^[b]	C _{Ag} -CF ₃ [pm] ^[c]	C-Ag-X [°] ^[d]	∑ θ [°] ^[e]
CH ₃ ^[f]	209.7(5)	212.7(5)	211.5(5)	173.8(2)	360.4(2)
CF ₃ (2 _{Ag})	209.8(2)	209.8(2)	209.8(2)	176.8(1)	360.07(9)
F (3)	198.4(1)	203.6(2)	209.8(2)	179.46(7)	359.98(8)
Cl (4)	232.03(4)	206.7(2)	212.3(2)	177.87(5)	359.97(7)
Br (5)	246.25(2)	207.7(2)	211.2(2)	175.03(9)	359.8(1)
CN (7)	204.02(2)	207.1(2)	210.4(2)	178.47(7)	360.08(8)
$[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AuCN}]$ ^[g]	205.9(3)	206.8(3)	211.2(3)	178.50(9)	360.0(1)
N ₃ (8)	205.5(5)	202.9(7)	210.6(13)	176.2(3)	360.0(3)

[a] Se indican valores promedio donde los valores no son únicos [b] Indica la distancia Ag-C *trans* a X. [c] Media de las distancias Ag-C del eje que contiene los CF₃ mutuamente *trans*. [d] Medida del ángulo definido por los átomos en C-Ag-X *trans*. [e] Sumatorio de los ángulos *cis* E-Ag-E, utilizado como medida de la planaridad. [f] referencia 20. [g] referencia 16.

Las distancias Ag^{III}-X son de particular interés, como ya se ha comentado. Así la distancia Ag-F (198.4(1) pm) es más larga que en la sal puramente inorgánica K[AgF₄]: 188.9(3) pm,^[35] lo que puede atribuirse a la mayor influencia *trans* del grupo CF₃.^[36] Además, en la elongación de este enlace, podrían influir también los fuertes enlaces de hidrógeno que establece el ligando F terminal con átomos de H del catión [PPh₄]⁺ (ver Figura 6). Resulta curioso que la distancia Ag-F es idéntica a la observada en fase gas en la sal binaria de plata(I), AgF, 198.32 pm.^[37] Por el contrario las distancias Ag^{III}-Cl (232.03(4) pm) y Ag^{III}-Br (246.25(2) pm) observadas en los complejos **4** y **5** son algo mayores que las encontradas en fase gas en las moléculas diatómicas AgX: Ag^I-Cl = 228.08 pm y Ag^I-Br = 239.22 pm.^[38] Finalmente, la distancia Ag-N (205.6(5) pm) en el complejo [PPh₄][(CF₃)₃AgN₃] (**8**) es bastante más corta que la observada en derivados de Ag^I con ligandos azida como (SIDipp)AgN₃ (209.5(2) pm)^[39] o [PPh₄][Ag(N₃)₂]: 213.9(4) pm.^[21]

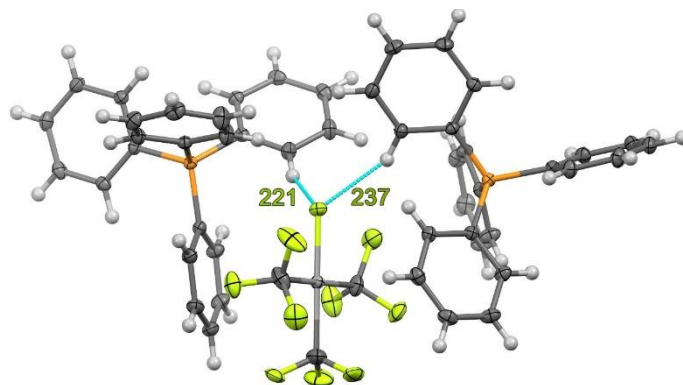


Figura 6. Vista de los enlaces de hidrógeno que se establecen entre el ligando fluoruro terminal en el anión del compuesto **3**, $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$, y el catión, $[\text{PPh}_4]^+$. Se indican las distancias interatómicas F...H más cortas (pm).

Resultaría muy útil poder comparar los parámetros estructurales de los complejos de Ag^{III} , $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$, con los correspondientes análogos de Au^{III} , $[(\text{CF}_3)_3\text{AuX}]^-$, como se ha hecho con los datos espectroscópicos de RMN o IR. Sin embargo, aunque estos compuestos son conocidos^[16] sólo se ha obtenido la estructura de difracción de rayos X del complejo $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AuCN}]$. En este caso la comparación con el ciano-derivado de Ag^{III} $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCN}]$ (**7**) es especialmente fiable ya que ambos monocristales son isomorfos (monoclínicos, $\text{P}2_1/\text{c}$, $Z = 4$), con dimensiones de red y volumen de sus celdillas muy similares. Además, las tomas de datos se efectuaron a la misma temperatura (100K). En ambos compuestos de fórmula $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{MCN}]$, los parámetros estructurales en torno al metal son indistinguibles dentro del error experimental, lo que demuestra que los centros de Ag^{III} y Au^{III} tienen un radio covalente similar, al menos en entornos de coordinación planocuadrados.^[12a]

4. Modelización teórica de las estructuras electrónicas.

Se han optimizado y analizado las geometrías de los iones $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$) mediante métodos DFT/M06 (Figura 7) para poder deducir tendencias generales a lo largo del grupo de los halógenos, centrándonos especialmente en el enlace $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{X}$. Así se encontró que todos los aniones presentan un mínimo de energía para una geometría plano-cuadrada, incluido el derivado con el halógeno más pesado (At). Los niveles de energía de los diferentes complejos se comparan en la Figura 8a y los contornos de una selección de OM en la Figura 8b.

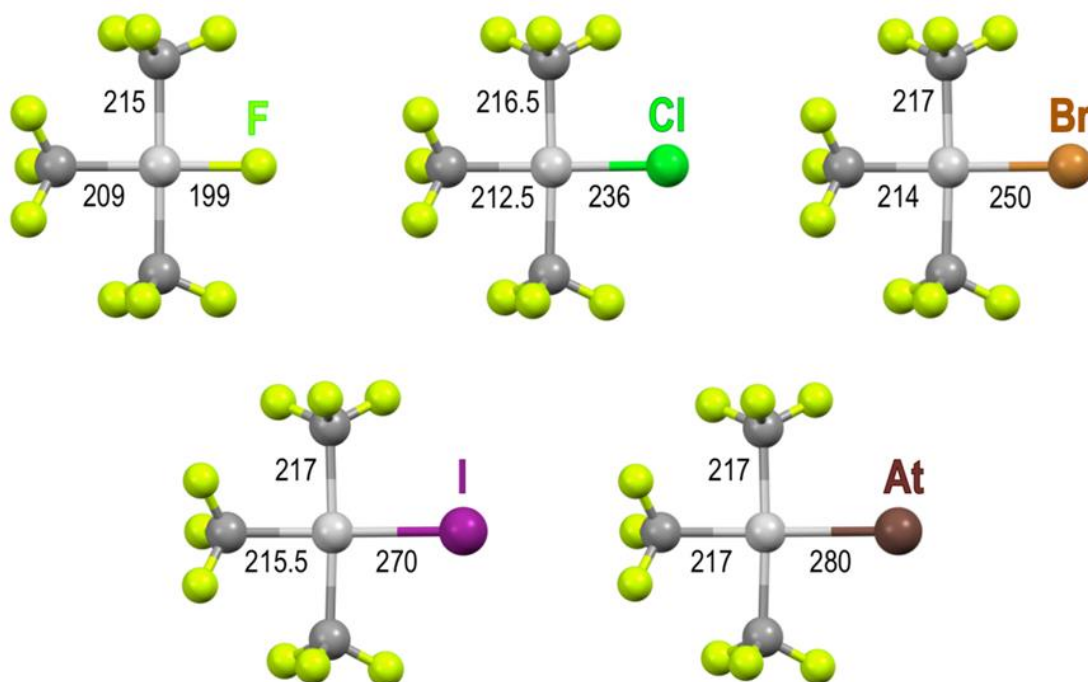


Figura 7. Geometrías optimizadas de los aniones $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$) en fase gas calculados utilizando DFT/M06. Las distancias $\text{Ag}-\text{X}$ y $\text{Ag}-\text{C}$ se encuentran indicadas en pm. En el caso de $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$ los resultados obtenidos son comparables a los previamente dados por Preiss y Crossing.^[40]

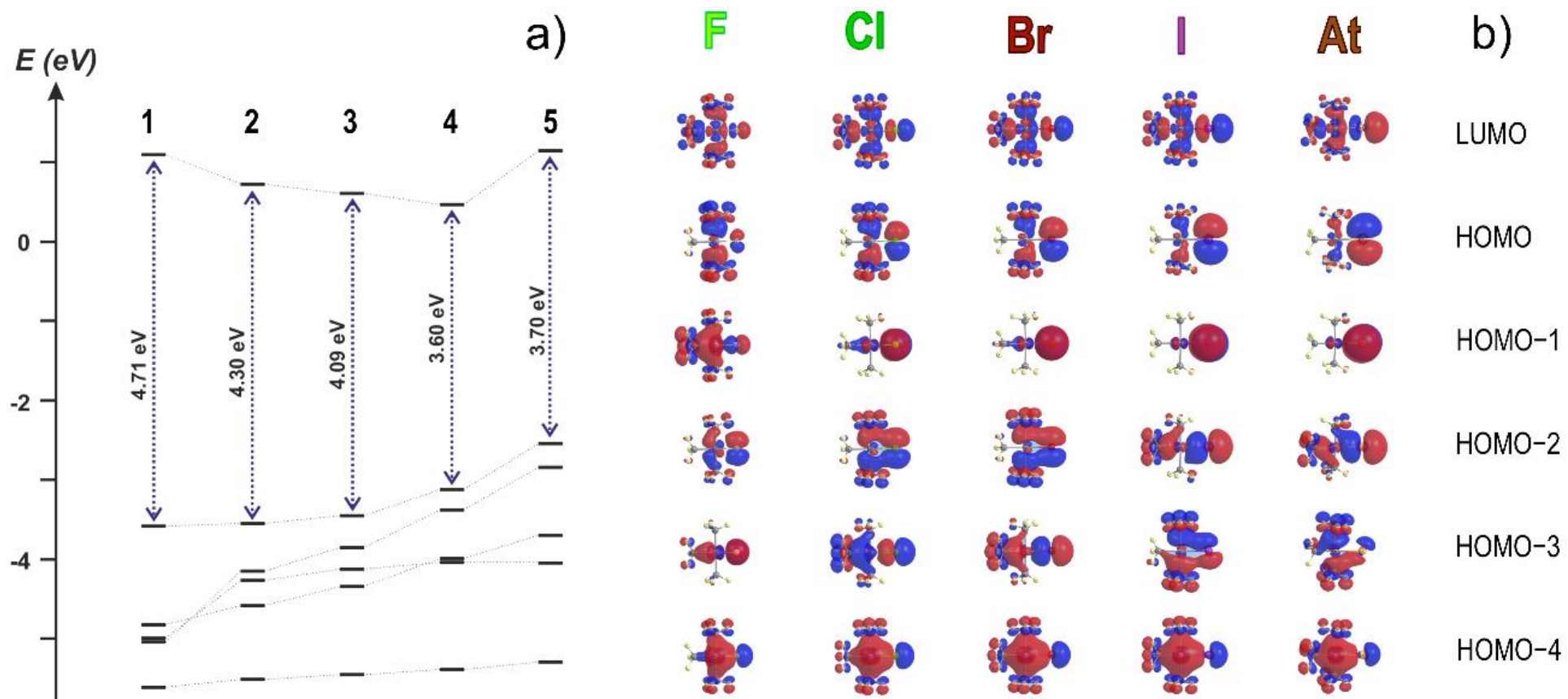


Figura 8. Selección OM frontera y cercanos de los complejos $[(CF_3)_3AgX]^-$ ($X = F, Cl, Br, I, At$) obtenidos mediante DFT/M06. En la figura a) se muestra el diagrama de niveles de energía y en b) las superficies de contorno de cada OM.

La separación HOMO-LUMO (Figura 8a) decrece progresivamente desde el fluoro-derivado **3** (4.71 eV) hasta el yodo-derivado **6** (3.60 eV). Se produce un ligero incremento en el astato-derivado (3.70 eV) debido a una cierta desestabilización del LUMO. A lo largo de toda la serie, los orbitales frontera se encuentran mayoritariamente centrados en el ligando (Figura 8b). Así el LUMO, de simetría a' , en todos los casos es mayoritariamente antienlazante tanto respecto al enlace Ag–X como al enlace Ag–C. Por otro lado, el HOMO, de simetría a'' , es mayoritariamente enlazante con respecto al sistema de enlace σ del eje *trans* C–Ag–C, aunque con una contribución minoritaria en antifase del orbital p_x del halógeno, $X(p_x)$, en el plano de enlace. Este OM adquiere un creciente carácter de $X(p)$ conforma se baja en el grupo de los halógenos y está particularmente desestabilizado con los halogenuros más pesados. Los OM por debajo del HOMO son bastante parecidos para todos los complejos salvo para el $[(CF_3)_3AgF]^-$. Por esta razón nos centraremos en el cloro-derivado **4** como modelo.

El nivel HOMO-1 (de simetría a') en el complejo **4** implica la participación mayoritaria del orbital p_z del halógeno y una contribución marginal en antifase del orbital d_{yz} del metal. El OM análogo se encuentra como HOMO-1 en todos los complejos salvo en el complejo **3**, donde aparece estabilizado como HOMO-3.

El HOMO-2 del complejo **4** presenta solapamiento por enlace de tipo π en antifase de la unidad C–Ag–C(*trans*) con el orbital p_x del halógeno, $X(p_x)$, que está en el plano. En este caso también hay una contribución marginal del orbital d_{xy} de la plata. Este OM de simetría a'' se localiza en el plano de coordinación (xy), y aparece como HOMO-2 en los complejos **3-5** y como HOMO-3 en los complejos con yodo y astato. Muestra poca variación energética a lo largo de la serie, salvo en el fluoro-complejo, donde aparece substancialmente estabilizado (Figura 8a).

El HOMO-4 es un OM enlazante (a') que abarca toda la unidad C_3AgX involucrando a un orbital metálico de tipo sd_{z^2} , así como al orbital p_y del cloruro, $X(p_y)$. Este es común a todos los compuestos y muestra variaciones energéticas muy pequeñas a lo largo de la serie. La variación es mucho mayor en el OM (a') que involucra la participación antienlazante del OA p_y del halógeno. Este OM constituye el HOMO-1 para el complejo **3**, el HOMO-3 para los complejos **4** y **5**, y el HOMO-2 para los complejos con yodo y astato.

Es importante remarcar que los orbitales d de la plata están involucrados de manera marginal tanto en los orbitales frontera como en los cuatro niveles inmediatamente inferiores al HOMO que acabamos de comentar (Figura 8). Finalmente, los orbitales metálicos (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) constituyen el HOMO-5, HOMO-6 y HOMO-7. Tenemos que descender hasta el nivel HOMO-10 para encontrar un OM en el que la contribución del orbital d_{z^2} de la plata sea mayoritaria, e incluso a niveles inferiores para encontrar al orbital metálico $d_{x^2-y^2}$. Como se ha explicado en la Introducción (apartado 5.2.2) esta estructura electrónica indica que se ha producido inversión de campo ligando, como también ocurre para los complejos $[(CF_3)_4M]^-$ ($M = Cu, Ag, Au$) (Capítulo 1, apartado 5).^[41]

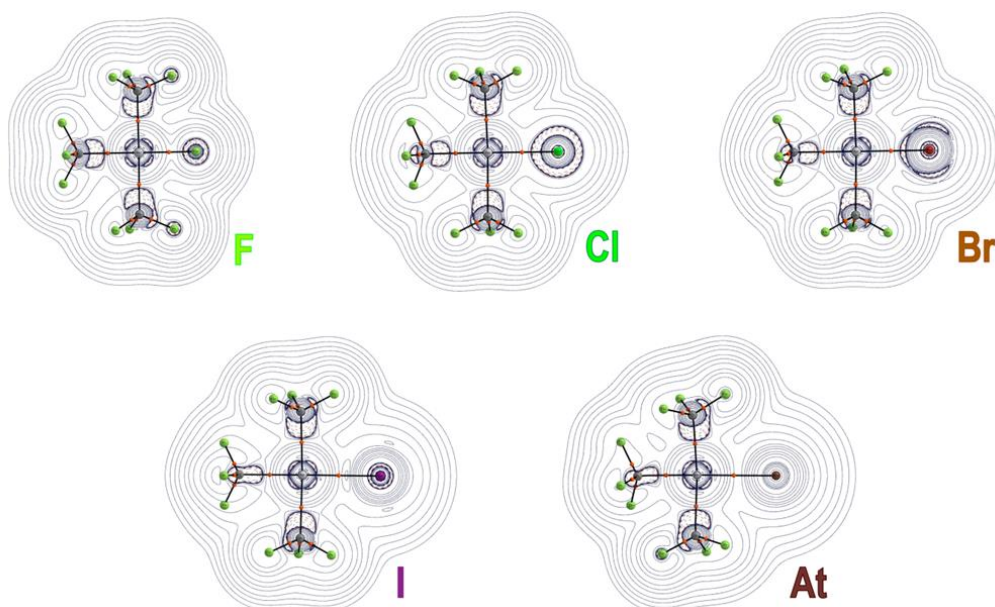


Figura 9. Diagramas de contorno 2D $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ obtenidos del análisis QTAIM de las estructuras optimizadas de los complejos $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$). La sección de corte contiene el plano de coordinación del metal. Los puntos críticos de enlace (esferas naranjas) y caminos de enlace (líneas negras) han sido obtenidos usando un umbral de 0.02.

El análisis topológico de la densidad electrónica de estos compuestos utilizando la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) ^[42] nos aporta una imagen bastante homogénea de la serie (Figura 8 y Tabla 2). La posición del punto crítico de enlace en la línea de enlace Ag–X muestra un cambio relativo marginal (%) con respecto a la correspondiente distancia de enlace, al variar el halógeno. Además, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en su punto crítico disminuye substancialmente al bajar en el grupo lo que indica una disminución de la fortaleza del enlace Ag–X. Los valores positivos de la Laplaciana denotan que los enlaces Ag–X son polares, con un marcado carácter iónico. Este valor es especialmente alto para el fluoro-complejo **3**, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0.544$ au y disminuye progresivamente al bajar en el grupo.

Los cálculos de las estructuras electrónicas los compuestos $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$) señalan claramente que todos son ejemplos de inversión de campo ligando. Además, los estudios teóricos DFT demuestran que enlace Ag–X es intrínsecamente estable y no muestra variaciones anómalas al cambiar el halógeno. En siguientes apartados vamos a evaluar la fortaleza real del enlace Ag–X estudiando los caminos de descomposición más plausibles tanto en fase gas como en fase condensada. Afrontaremos dicho estudio utilizando métodos teóricos y para analizar los resultados de las fragmentaciones obtenidas mediante espectrometría de masas en tándem. Esta estrategia que combina métodos teóricos y experimentales resulta ser particularmente útil y fiable cuando los procesos estudiados tienen lugar en fase gas.

Tabla 2. Topología en torno al punto crítico del enlace Ag–X en los aniones $[(CF_3)_3AgX]^-$ (X = F, Cl, Br, I, At).

X	F	Cl	Br	I	At
$\rho(r)$ [au]	0.099	0.076	0.068	0.058	0.065
$\nabla^2\rho(r)$ [au]	0.544	0.221	0.155	0.086	0.088
Elipticidad, ϵ	0.032	0.025	0.015	0.006	0.008
Ag–X ^[a] [pm]	198.4(1)	232.03(4)	246.25(2)	–	–
Dist. BP [pm]	198.9	236.2	250.2	269.8	267.1
$r_b(\text{Ag})^{[b]}$ [pm]	104.5	114.1	118.5	125.0	123.7
$r_b(\text{X})^{[b]}$ [pm]	94.4	122.1	131.7	144.	143.4
$G(r)$ [au]	0.151	0.071	0.053	0.035	0.040
$V(r)$ [au]	-0.165	-0.087	-0.067	-0.048	-0.058
$H(r)$ [au]	-0.015	-0.016	-0.014	-0.013	-0.018
$G(r)/\rho(r)$	1.518	0.933	0.778	0.599	0.611

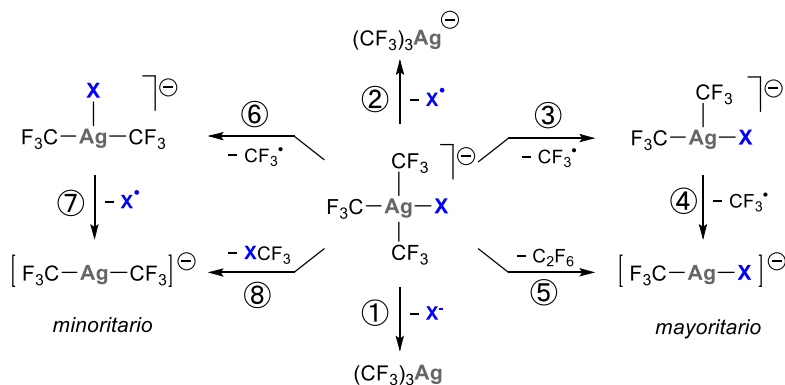
[a] Valores experimentales obtenidos por difracción de rayos X (Tabla 1). [b] Los radios de enlace $r_b(\text{Ag})$ y $r_b(\text{X})$ a lo largo del eje Ag–X se definen como la distancia desde el núcleo dado al punto crítico.

5. Estabilidad de los aniones $[(CF_3)_3AgX]^-$ (X = F, Cl, Br, I, CN, N₃) en fase gas. Experimentos de masas en tándem y modelización teórica.

El estudio de la evolución de una molécula mediante espectrometría de masas en tándem (MS^n) en condiciones de disociación por colisión (CID) nos permite observar los mecanismos de descomposición unimolecular de un compuesto en fase gas (ver Metodología, apartado 3). En dichas condiciones se evita cualquier efecto o alteración que la presencia de disolventes u otras especies presentes en el medio pudieran causar.^[43] Así, hemos llevado a cabo medidas de este tipo para todos los aniones de fórmula $[(CF_3)_3AgX]^-$ descritos en este Capítulo. Adicionalmente a las fragmentaciones unimoleculares por MS^2 , hemos efectuado un análisis completo de los posibles mecanismos de descomposición mediante métodos teóricos en idénticas condiciones, a fin de que sean perfectamente comparables. Los procesos estudiados más importantes se encuentran resumidos en el Esquema 4 y los valores de energía calculados se encuentran en la Tabla 3. Con fines comparativos hemos calculado también las posibles vías de descomposición del derivado $[(CF_3)_3AgAt]^-$.

Uno de los principales objetivos de este trabajo era evaluar la fortaleza del enlace $Ag^{III}-X$. Este enlace se puede romper de forma heterolítica (camino 1, Esquema 4) o de forma homolítica

(camino 2, Esquema 4). El primer proceso, la disociación de X^- , llevaría a la formación de la especie neutra $(CF_3)_3Ag$, no observable en MS y X^- . Estos iones tan pequeños no se pueden observar tampoco utilizando la trampa de iones, así que se buscaron utilizando un instrumento Q-TOF. Sin embargo, en ningún caso se encontró indicio de la formación de X^- . Estas observaciones experimentales, junto con los altos valores de energía calculados para este proceso $74.5-50.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (entrada 1 en Tabla 3), indican que la ruptura heterolítica del enlace $Ag^{III}-X$ no parece la vía de descomposición de estas moléculas en las condiciones estudiadas. La ruptura homolítica de este enlace tampoco parece una vía de descomposición factible. En este caso la especie formada sería $[(CF_3)_3Ag^{II}]^-$, que en ningún caso ha sido observada en los experimentos de MS². Esto puede deberse a que, como se comentó en el apartado 4 del Capítulo 1 esta especie de capa abierta es inestable y se descompone espontáneamente ($-1.2 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) disociando el grupo CF_3 *trans* al hueco y formando anión lineal $[Ag(CF_3)_2]^-$ (1_{Ag}).^[44] El anión 1_{Ag} se observa como una especie muy minoritaria en la mayoría de los casos y ni siquiera se observa en el caso de fluoro-derivado **3**. Para justificar la formación de 1_{Ag} los cálculos indican que, tanto este proceso ($68.4-37.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), como la disociación consecutiva de un radical CF_3^\bullet y X^\bullet (camino 6+7 en Esquema 4) son muy endergónicos y por tanto poco probables. La formación de 1_{Ag} se podría deber a un proceso de eliminación reductora concertada de XCF_3 , que está energéticamente favorecido gracias a gran estabilización que produce la formación del enlace $X-CF_3$. Sin embargo, este proceso lleva asociadas barreras de activación considerables en todos los casos, $\Delta G^\ddagger = 41.8-31.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (entrada 8 en Tabla 3), aunque algo menores con los halógenos más pesados. Esta situación podría justificar que la presencia de $[Ag(CF_3)_2]^-$, como producto minoritario en experimentos de MS², va aumentando conforme bajamos en el grupo de los halógenos.



Esquema 4. Patrones de descomposición más relevantes calculados para los aniones $[CF_3AgX]^-$. Los valores de energía calculados para estos procesos se encuentran en la Tabla 3.

En todos los casos la especie mayoritaria observada tras la fragmentación es el ion $[CF_3AgX]^-$, que conserva el enlace $Ag^{III}-X$. Este anión se forma por la pérdida formal de C_2F_6 . En este caso la eliminación reductora concertada (camino 5, Esquema 4) no parece ser el mecanismo más favorecido, pues requiere mucha energía para alcanzar el estado de transición: $\Delta G^\ddagger = 37.9-31.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Más favorable resulta el mecanismo de descomposición radicalaria de dos pasos (camino 3+4, Esquema 4), que supone la ruptura homolítica de uno de los enlaces $Ag-C$ del eje $CF_3-Ag-CF_3$ ($< 25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y seguido de una pérdida casi espontánea ($\leq 1.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) del segundo CF_3^\bullet del mismo eje.^[44] Concluimos de este modo que el mecanismo de descomposición unimolecular principal de los aniones $[(CF_3)_3Ag^{III}X]^-$ consiste en la pérdida consecutiva de dos radicales CF_3^\bullet y la formación de los complejos mixtos de Ag^I : $[(CF_3)Ag^IX]^-$. Este mecanismo está

en consonancia con la elongación del enlace Ag–C del eje CF₃–Ag–CF₃, así como con las observaciones descritas en el Capítulo 1 acerca de la descomposición del complejo [Ag(CF₃)₄][−] (**2**_{Ag}).

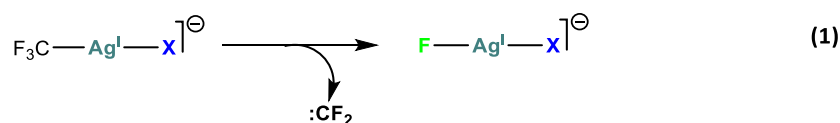
Tabla 3. Valores de energía libre ΔG°(kcal·mol^{−1}) calculados para los procesos de descomposición indicados en los aniones [(CF₃)₃AgX][−].

Proceso ^[a]	X = F	X = Cl	X = Br	X = I	X = At	X = CN	X = N ₃
1	74.5	57.2	54.0	50.3	49.6		
2	68.4	58.3	46.0	37.3	34.1	70.5	29.6
3	24.8	19.8	19.5	18.6	19.3	23.2	23.5
4	1.1	0.1	0.3	-0.5	-0.2	-0.2	-2.4
5 ^[a]	[37.9] -55.3	[33.5] -61.3	[32.3] -62.0	[31.7] -63.1	[31.8] -62.0	[36.5] -58.1	[36.9] -60.2
6	35.3	30.4	26.7	22.1	19.8	33.8	27.0
7	32.0	26.7	18.1	14.0	13.1	35.5	1.3
8 ^[a]	[41.8] -52.4	[40.3] -30.8	[37.8] -16.2	[31.8] -13.2	[29.1] -12.7	[30.5] -31.7	[39.6] -37.9

[a]La numeración de cada proceso corresponde a la indicada en el Esquema 4. [b]Los valores indicados entre corchetes indican la energía necesaria (ΔG[‡]) para alcanzar el estado de transición.

Los patrones de descomposición de los aniones con pseudohalógenos [(CF₃)₃AgCN][−] (**7**) y [(CF₃)₃AgN₃][−] (**8**) así como los resultados de cálculos de los mecanismos de reacción son similares en tónica general a los de los complejos con halógenos. El producto de descomposición mayoritario es igualmente [(CF₃)AgX][−] (X = CN, N₃), que según los cálculos se formaría también siguiendo un mecanismo que involucra la pérdida consecutiva de dos radicales CF₃[•]. En el caso del compuesto **7**, se observa una cantidad de **1**_{Ag} como subproducto minoritario similar a la que se ve con los aniones con los halógenos más pesados, lo que se encuentra de acuerdo con la energía calculada para la eliminación reductora concertada (ΔG[‡] = 30.5 kcal·mol^{−1}), similar a la obtenida para el compuesto **6**. En el caso del compuesto **8** su comportamiento es más parecido al del fluoro-derivado, siendo la cantidad de **1**_{Ag} observada prácticamente despreciable.

Hemos estudiado también la fragmentación de los complejos mixtos de Ag^I, [(CF₃)Ag^IX][−] (X = F, Cl, Br, I, CN, N₃), mediante experimentos MS³ bajo condiciones CID. En todos los casos se observa un proceso de extrusión de CF₂, formándose los complejos triatómicos [FAg^IX][−] (Ecuación 1). A excepción de [FAg^IF][−], ninguno de los compuestos mixtos había sido detectado hasta la fecha.^[45] Este comportamiento es análogo al observado en derivados análogos de Au^I: [(CF₃)AuX][−].^[46]



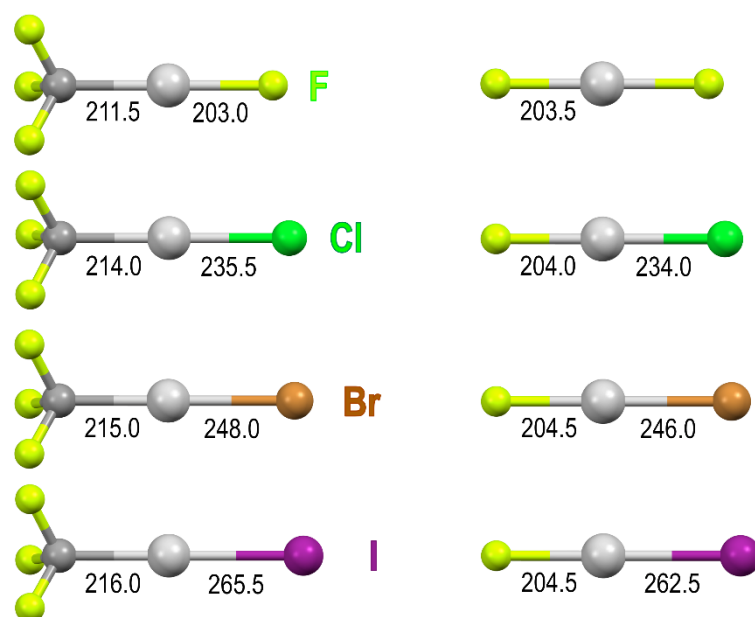


Figura 10. Geometrías optimizadas de los complejos aniónicos $[\text{CF}_3\text{AgX}]^-$ (izquierda) y $[\text{FAgX}]^-$ (derecha) en fase gas ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) calculadas utilizando DFT/M06. Estas especies fueron observadas mediante espectrometría de masas tándem (MS^n). Los valores de las distancias de enlace [pm] Ag-C y Ag-X están indicados.

Hemos llevado a cabo la optimización de las estructuras en fase gas de los aniones $[(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{I}}\text{X}]^-$ y $[\text{FAg}^{\text{I}}\text{X}]^-$ mediante cálculos DFT, principalmente para evaluar los cambios en el enlace Ag-X. El conjunto de estructuras optimizadas junto con las distancias de enlace puede verse en la Figura 10. En todos los casos las distancias de enlace Ag-X son similares a las calculadas y observadas para los derivados de Ag^{III} , $[(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{III}}\text{X}]^-$. Cabe destacar que la distancia calculada para el enlace Ag-Cl (235.5 pm) se aproxima mucho a la distancia experimental observada en la sal $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{CF}_3\text{AgCl}]$ (233.88(15) pm).^[47] Por otro lado, la distancia Ag-Cl es algo más larga que la distancia Au-Cl encontrada en el complejo análogo de oro $[\text{PPh}_4][\text{CF}_3\text{AuCl}]$: 229.1(1) pm.^[48] Esta observación es consistente con el menor radio del Au^{I} en comparación con el de Ag^{I} ,^[49] debido a los marcados efectos relativistas que operan en oro. Como ya se ha comentado anteriormente, esta diferencia desaparece en Au^{III} y Ag^{III} , que tienen un radio covalente similar. Asimismo, se observa que las distancias Ag-X obtenidas en ambas series de complejos $[(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{I}}\text{X}]^-$ y $[\text{FAg}^{\text{I}}\text{X}]^-$ son significativamente más largas que las obtenidas en las moléculas diatómicas AgX, lo que podría deberse a un incremento en el número de coordinación y en la carga del metal.

Es importante remarcar que el enlace Ag-X se mantiene a lo largo de todos los experimentos de MS^n llevados a cabo, lo que es una prueba de su estabilidad intrínseca. Por el contrario, ninguno de los enlaces Ag-C se mantienen en los productos finales de la fragmentación.

6. Estabilidad de los aniones $[(CF_3)_3AgX]^-$ ($X = F, Cl, Br, I, CN, N_3$) en fase condensada. Experimentos de TGA/DTA y termólisis.

Hemos estudiado la estabilidad de los compuestos aislados $[PPh_4][(CF_3)_3AgX]$ (**3-8**) en estado sólido mediante TGA/DTA (ver Metodología, apartado 5). En el caso de los compuestos con halogenuros la estabilidad decrece conforme se desciende en el grupo de los halógenos hacia los más pesados, con temperaturas de descomposición que van desde los 145 °C del fluoro-derivado **3** (Figura 11, Tabla 4) hasta los 78 °C del yodo-derivado **6** (Tabla 4). Podemos concluir que los haluros organometálicos de Ag^{III} presentan una considerable estabilidad en estado sólido incluso con los halógenos más pesados. Ahora bien, estos compuestos son más inestables que el complejo homoléptico $[PPh_4][Ag(CF_3)_4]$, que se descompone a 188 °C, y mucho menos estables que los complejos homólogos de Au^{III} , $[PPh_4][(CF_3)_3AuX]$, que se descomponen por encima de 245 °C (Tabla 4).^[16]

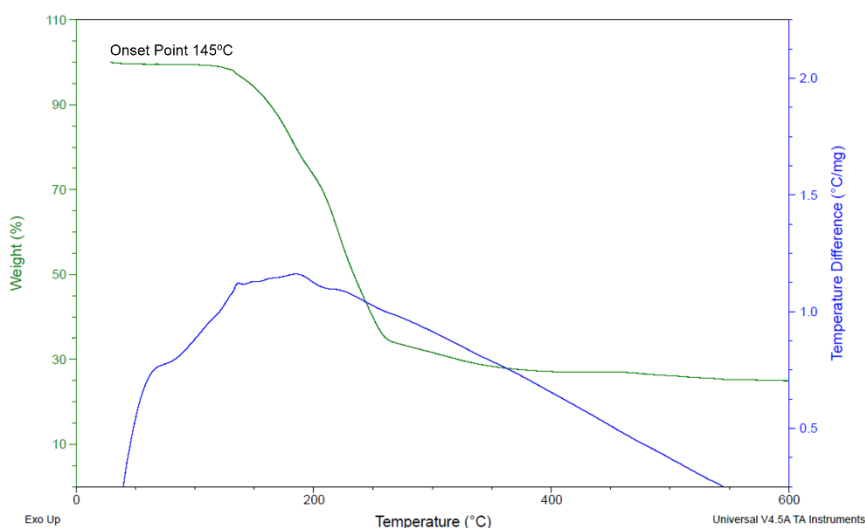


Figura 11. Estudio de la estabilidad de $[PPh_4][(CF_3)_3AgF]$ (**3**) mediante TGA/DTA .

Tabla 4. Comparación de las temperaturas de descomposición (°C) de los derivados de plata y oro de fórmula: $[PPh_4][(CF_3)_3MX]$.

<i>X</i>	Ag	Au
<i>F</i>	145	267
<i>Cl</i>	140	315
<i>Br</i>	134	295
<i>I</i>	78	245
CF_3	188	370
<i>CN</i>	144	350

Una vez conocidas las temperaturas a las que descomponen los compuestos **3-6** llevamos a cabo sus termólisis en estado sólido y analizamos los productos resultantes solubles mediante RMN de ^{19}F . En la mayoría de casos aparecen ciertas cantidades de Ag^0 en forma de un precipitado negro insoluble. Tras redissolver el residuo resultante, en todos los casos se observa la formación mayoritaria del derivado homoléptico $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ (**2_{Ag}**), que aparece por reacciones de intercambio de ligando. Esta es la principal diferencia con las descomposiciones en fase gas, que al ser procesos unimoleculares evitan este tipo de reorganizaciones. Como se ha comentado en el apartado anterior, el mecanismo principal de descomposición en fase gas consiste en la pérdida radicalaria de CF_3^\bullet . Este proceso viene refrendado en sólido por la presencia de HCF_3 , que se observa junto con la trifluorometilación de los anillos del catión $[\text{PPh}_4]^+$. Además, el mecanismo de descomposición secundario que lleva a la formación de $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]^-$ (**1_{Ag}**) como producto minoritario en MS^2 , queda probado por la presencia de cantidades variables de CF_3X y $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]^-$ (**1_{Ag}**). La cantidad de estos productos va en aumento con los halógenos más pesados, observándose cantidades significativas en la descomposición de $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgI}]$, (Figura 12) lo que está en consonancia con las energías calculadas para el proceso concertado de eliminación reductora de XCF_3 (Tabla 3).

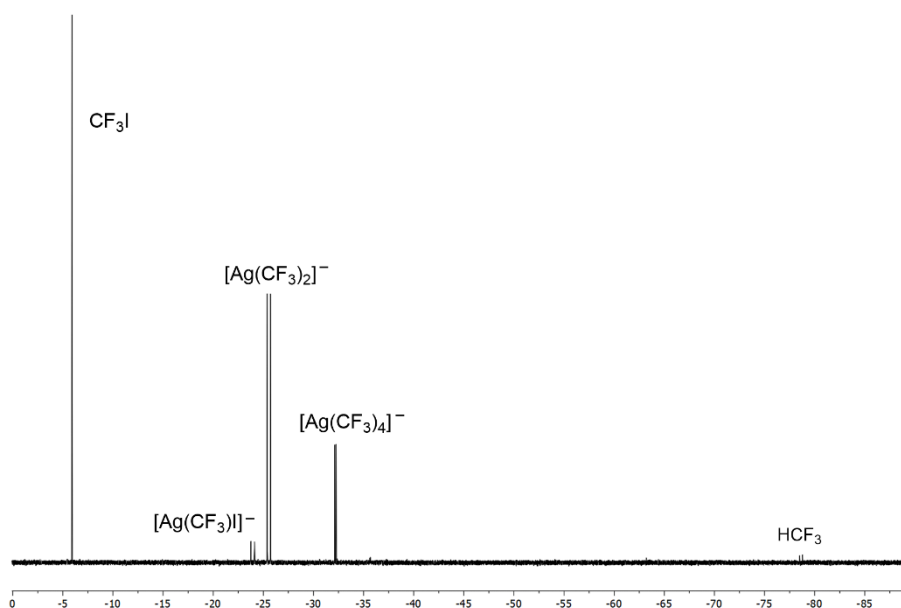


Figura 12. Espectro de RMN de ^{19}F correspondiente a la termólisis de **6** a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 min.

La temperatura de descomposición del complejo con **7** es de $144\text{ }^\circ\text{C}$, lo que lo hace uno de los compuestos más estables en estado sólido junto con el fluoro-derivado **3**. Por otro lado, el complejo $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgN}_3]$ (**8**) es mucho más inestable, descomponiéndose a $92\text{ }^\circ\text{C}$. Sorprendentemente el análisis de TGA/DTA no muestra signos de que este producto sea explosivo, a diferencia de otros derivados de Ag^{I} con ligandos azida. Los resultados de la termólisis de estos dos productos son equivalentes a los observados en los complejos **3-6** (Figura 13).

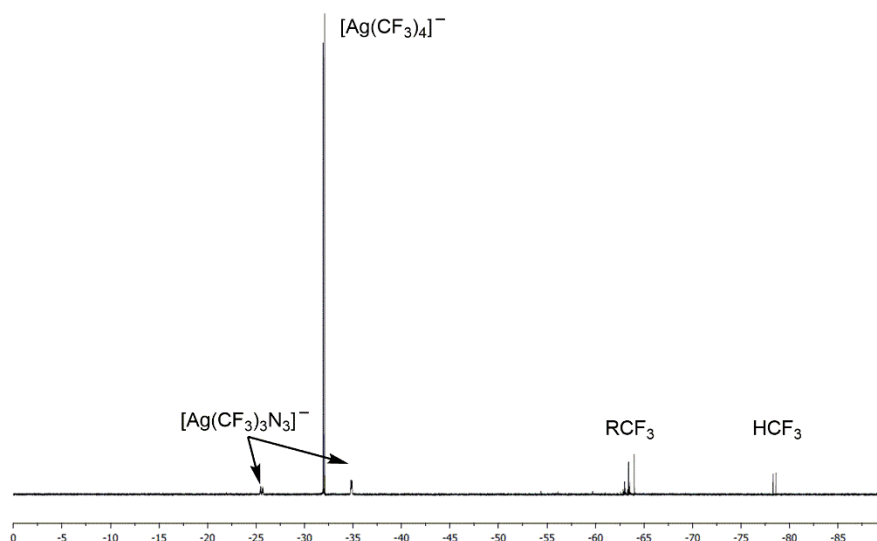


Figura 13. Espectro de RMN de ^{19}F correspondiente a la termólisis de **8** a 88°C durante 2 min.

7. Comportamiento del complejo $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ en disolución. Trifluorometilación de tioles

La menor frecuencia de tensión del enlace $\text{Ag}-\text{F}$ en el complejo $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ en comparación con la $\nu(\text{Au}-\text{F})$ del compuesto homólogo de Au^{III} , así como la presencia de fuertes enlaces de H entre el ligando F terminal y el catión $[\text{PPh}_4]^+$ en la estructura del compuesto **3**, indican que el ligando F posee un importante carácter nucleófilo. Hemos observado también que en el espectro de RMN de ^{19}F a temperatura ambiente sólo se observa un conjunto de señales sin resolver, como se ha indicado en el apartado 3 de este Capítulo. No obstante, a bajas temperaturas estas señales se separan en dos conjuntos diferenciados: uno muy mayoritario que se identifica como el fluoro-complejo **3** (Figura 2) y otro que se identifica tentativamente con el producto de hidrólisis $[(\text{CF}_3)_3\text{AgOH}]^-$ (Figura 14a). El estudio de la evolución del complejo **3** en disolución revela que incluso a 193 K con el tiempo aumenta la proporción de OH/F. Para corroborar que efectivamente se trata del producto de hidrólisis, se llevó a cabo la adición controlada de agua en acetona a baja temperatura (Figura 14b), observándose la formación cuantitativa del complejo $[(\text{CF}_3)_3\text{AgOH}]^-$. Desafortunadamente los numerosos intentos de aislamiento realizados han sido infructuosos, hasta la fecha.

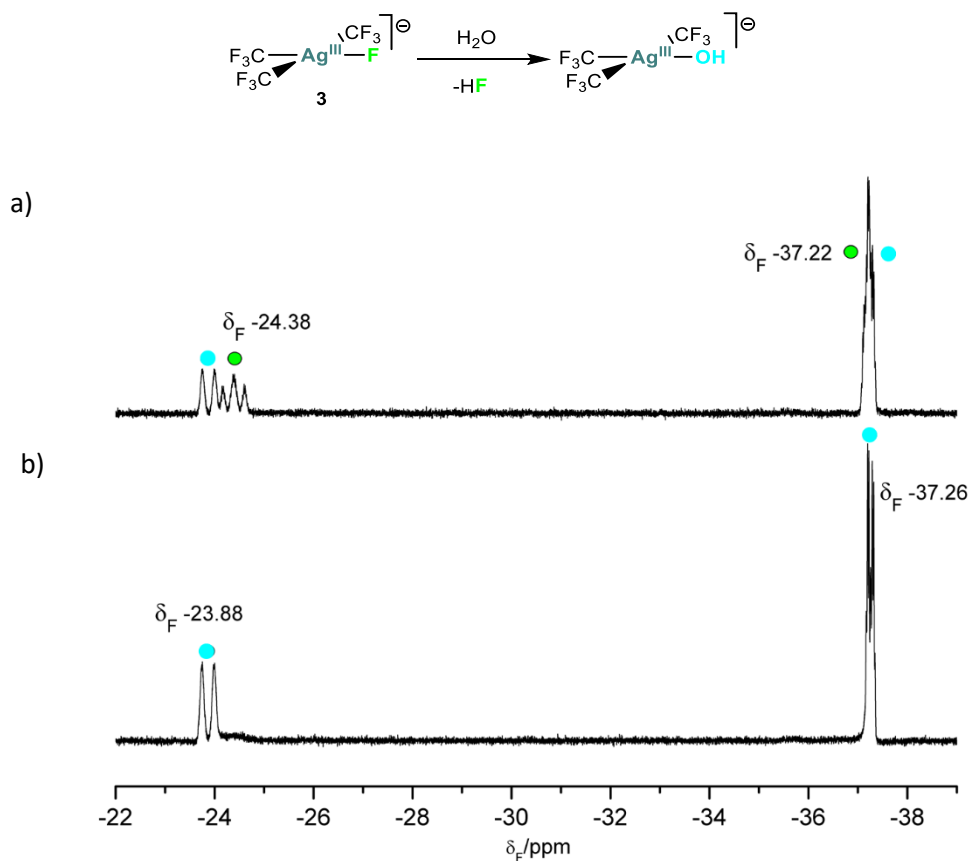
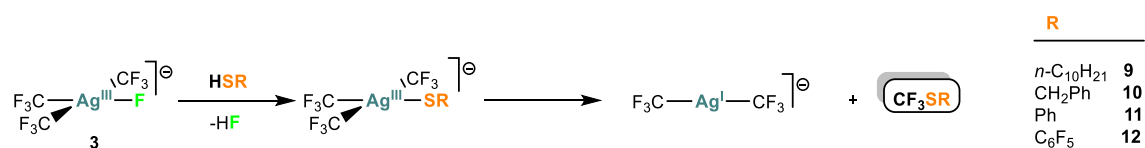


Figura 14. Hidrólisis del complejo **3**. En la parte superior (a) se puede ver el espectro de RMN de ^{19}F a 193 K en acetona- d_6 que contiene la mezcla de los complejos $[(\text{CF}_3)_3\text{AgOH}]^-$ (marcado en azul) y $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$ (marcado en verde), con indicación de desplazamientos químicos del compuesto **3** (en ppm). (b) Espectro observado tras la adición de H_2O . Las señales se atribuyen al complejo $[(\text{CF}_3)_3\text{AgOH}]^-$, del que se indican los desplazamientos químicos de sus señales (en ppm) y que es minoritario en el espectro (a).

La probada nucleofilia del ligando fluoruro terminal nos animó a estudiar las reacciones del complejo **3** frente a diferentes tioles, RSH. A tal fin, se seleccionaron algunos ejemplos representativos con diferentes grupos R (Esquema 5). En todos los casos las reacciones ocurren rápidamente, formándose los correspondientes complejos tiolato $[(\text{CF}_3)_3\text{AgSR}]^-$ (**9-12**). Estos compuestos fueron detectados mediante espectroscopía de RMN de ^{19}F (Figura 15) y mediante espectrometría de masas, pero no fueron aislados. Esta observación es remarcable, pues hasta la fecha sólo se había reportado la síntesis de un único complejo con enlace $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{S}$: $(\text{CF}_3)_2\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$.^[13]



Esquema 5. Reacciones del compuesto **3** con diferentes tioles para formar los complejos $[(\text{CF}_3)_3\text{AgSR}]^-$ (**9-12**), así como su descomposición mayoritaria en disolución para formar los correspondientes trifluometiltioéteres.

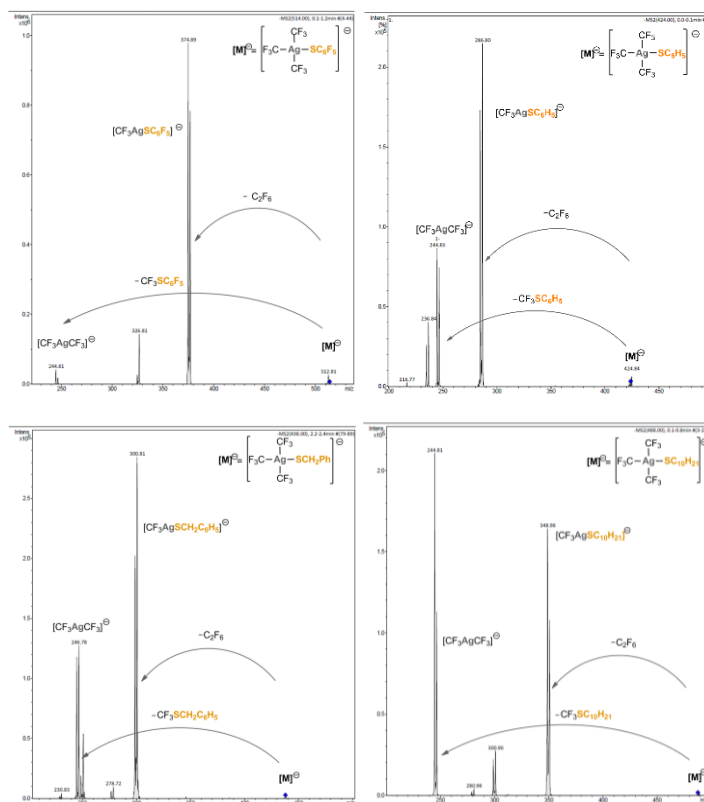


Figura 15. Resultados de espectrometría de MS² obtenidos en una trampa de iones de cuadrupolo en condiciones CID de los aniones [(CF₃)₃AgSR]⁻ (**9-12**).

El estudio de las descomposiciones unimoleculares de los complejos **9-12** en fase gas mediante MS² bajo condiciones CID revela patrones de comportamiento similares en todos los compuestos (Figura 14), observándose dos posibles procesos de eliminación reductora. Por un lado, la eliminación formal de C₂F₆ y formación de [(CF₃)₂Ag(SR)]⁻. Por otro lado, la eliminación de RSCF₃ y formación de [Ag(CF₃)₂]⁻ (**1Ag**). El primer patrón de descomposición está más favorecido utilizando los tioles arílicos (R = SC₆H₅ y SC₆F₅) y el segundo está algo más favorecido con tioles alquílicos (R = SCH₂C₆H₅ y S(*n*-C₁₀H₂₁)). En disolución se sigue una tendencia similar, pero con una mayor preferencia por la eliminación reductora de RSCF₃. Así, la descomposición de los tiolatos alquílicos **9** y **10** ocurre espontáneamente a temperatura ambiente y con excelentes rendimientos (Tabla 5). En el caso de los tiolatos arílicos **11** y **12** es necesario calentar la disolución a 40 °C y los rendimientos son más moderados, observándose más competencia con procesos laterales (formación de HCF₃ y [Ag(CF₃)₄]⁻) (Figura 16). Aún con todo, la formación de los trifluorometiltioléteres es en todos los casos muy rápida y ocurre con buenos rendimientos (Tabla 5); por lo que somos optimistas en cuanto a la posible aplicabilidad de esta reacción como un procedimiento sencillo para la trifluorometilación de tioles. Dada la gran importancia de los productos orgánicos obtenidos (RSCF₃) en agroquímica y farmacia, el desarrollo de métodos para su obtención ha atraído un gran interés en los últimos años.^[50] Cabe resaltar que el método aquí presentado permite obtener buenos rendimientos de manera rápida y sencilla incluso con tioles desactivados (HSC₆F₅). Además, se ha logrado describir la detección de los intermedios de tipo Ag^{III}-tiolato (**9-12**).^[13]

Tabla 5. Reacciones de transferencia de CF₃ a diferentes tiolatos (HSR) para formar los correspondientes trifluorometiltioéteres (CF₃SR) según el proceso indicado en el Esquema 5.

<i>R</i>	Transferencia CF ₃ (%) [a]	Transferencia CF ₃ (%) [a]
	1h, 25 °C	10 min, 40 °C
<i>S</i> (n-C ₁₀ H ₂₁)	99	-
<i>S</i> CH ₂ C ₆ H ₅	88	-
<i>S</i> C ₆ H ₅	7	79
<i>S</i> C ₆ F ₅	0	83

[a] La cantidad del correspondiente trifluorometiltioéteres ha sido calculada utilizando como patrón interno C₆F₆.

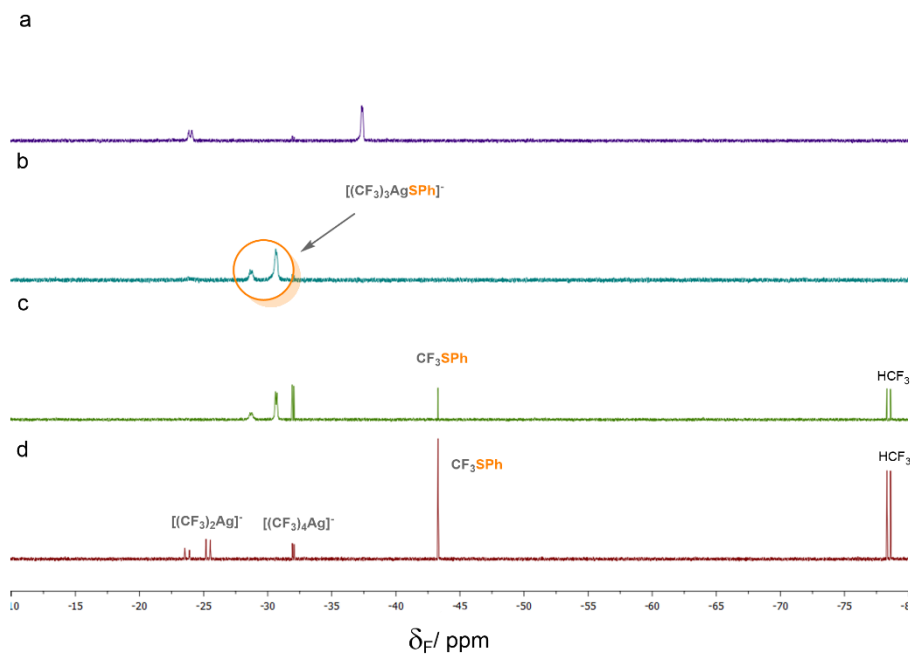


Figura 16. Espectros de RMN de ¹⁹F registrados a temperatura ambiente a lo largo de la secuencia de reacción correspondiente al proceso que se indica a continuación: a) compuesto **3** antes de la adición de tiol; b) inmediatamente después de la adición de tiol; c) después de 1 h a temperatura ambiente; d) después de 10 minutos a 40 °C. Además de los productos indicados en el Esquema 5 se observa la formación de CF₃H junto con pequeñas cantidades de [Ag(CF₃)₄]⁻ (**2**_{Ag}).

8. Conclusiones

- Se ha encontrado una ruta eficiente y sencilla para el acceso a la serie de complejos con ligandos halogenuro y pseudohalogenuro: $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{N}_3$). Todos los compuestos de la serie han sido aislados y adecuadamente caracterizados.
- El estudio de sus OM indica que todos ellos son ejemplos de Inversión de Campo Ligando.
- El complejo $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ constituye el primer ejemplo de un fluoruro organometálico de plata(III). Su aislamiento supone un gran apoyo experimental a propuestas previas acerca de la existencia de especies de este tipo como intermedios en reacciones de fluoración. Además, se comprobó que el ligando fluoruro de este complejo posee carácter nucleófilo, reaccionando rápidamente con diferentes tioles para formar los correspondientes tiolato complejos $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgSR}]$, que han sido detectados en disolución, pero no aislados. Estos complejos tienden a descomponerse rápidamente mediante la eliminación reductora del trifluorometil tioéter CF_3SR correspondiente. Este proceso permite trifluorometilar tioles en condiciones suaves.
- También resulta de especial importancia el aislamiento del compuesto $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgN}_3]$, por ser el primer complejo con azida de plata(III).
- Al disponer de la serie completa de complejos $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) hemos podido realizar un estudio en profundidad de su estabilidad en función de la naturaleza del ligando halogenuro. Así gracias al estudio combinado mediante TGA/DTA, MS^n/CID y cálculos teóricos, hemos podido concluir que todos los complejos tienen una notable estabilidad, que disminuye paulatinamente al bajar en el grupo de los halógenos. El mecanismo de descomposición unimolecular que opera en estos compuestos consiste en la pérdida consecutiva de dos radicales CF_3^\bullet , con formación de $[(\text{CF}_3)\text{Ag}^{\text{I}}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Estos compuestos a su vez se descomponen liberando CF_2 y formando $[\text{F}\text{AgX}]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Así, el enlace $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{X}$ demuestra ser sorprendentemente robusto, incluso con los halogenuros más pesados y polarizables ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Además, la eliminación reductora concertada de CF_3X es un proceso secundario que gana importancia en los complejos con los halogenuros más pesados, lo que parece ser la causa de su mayor inestabilidad relativa.

9. Referencias

- [1] a) M. Font, F. Acuña-Parés, T. Parella, J. Serra, J. M. Luis, J. Lloret-Fillol, M. Costas, X. Ribas, *Nature Communications* **2014**, *5*, 4373; b) L. Capdevila, E. Andris, A. Briš, M. Tarrés, S. Roldán-Gómez, J. Roithová, X. Ribas, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 10430-10436; c) T. Elkoush, C. L. Mak, D. W. Paley, M. G. Campbell, *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 4820-4826.
- [2] a) M. Deuker, Y. Yang, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, *Organometallics* **2021**; b) S. Weske, R. A. Hardin, T. Auth, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, C. A. Ogle, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 5086-5089.
- [3] a) B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Vondreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 4192-4198; b) G. M. Lucier, J. M. Whalen, N. Bartlett, *Journal of Fluorine Chemistry* **1998**, *89*, 101-104.
- [4] W. Grochala, R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2742-2781.
- [5] a) T. Jia, X. Zhang, T. Liu, F. Fan, Z. Zeng, X. G. Li, D. I. Khomskii, H. Wu, *Physical Review B* **2014**, *89*, 245117; b) R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 501-501.
- [6] H.-C. Müller-Rösing, A. Schulz, M. Hargittai, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8133-8145.
- [7] M. Derzsi, A. Grzelak, P. Kondratiuk, K. Tokár, W. Grochala, *Crystals* **2019**, *9*, 423.
- [8] D. F. C. Morris, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *7*, 214-217.
- [9] a) D. Grzybowska, P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2008**, *73*, 1729-1746; b) G. Cady, A. Grosse, E. Barber, L. Burger, Z. Sheldon, *Industrial & Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 290-292; c) E. McBee, B. Hotten, L. Evans, A. Alberts, Z. Welch, W. Ligett, R. Schreyer, K. Krantz, *Industrial & Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 310-313; d) F. Stilmar, W. Strue, W. Wirth, *Industrial & Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 348-350; e) W. Struve, A. Benning, F. Downing, R. Lulek, W. Wirth, *Industrial & Engineering Chemistry* **1947**, *39*, 352-354; f) A. Zweig, R. G. Fischer, J. E. Lancaster, *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 3597-3603; g) D. A. Rausch, R. A. Davis, D. W. Osborne, *The Journal of Organic Chemistry* **1963**, *28*, 494-497; h) R. G. Plevy, M. P. Steward, J. C. Tatlow, *Journal of Fluorine Chemistry* **1974**, *3*, 259-266; i) A. A. Goryunkov, V. Y. Markov, O. V. Boltalina, B. Žemva, A. K. Abdul-Sada, R. Taylor, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 191-196; j) S. Mizuta, K. Kitamura, A. Kitagawa, T. Yamaguchi, T. Ishikawa, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 5930-5935; k) J. K. Busse, E. J. Stoner, C. L. Ladd, *Silver(I) Fluoride in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, **2015**, pp. 1-6.
- [10] a) Z. Li, Z. Wang, L. Zhu, X. Tan, C. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 16439-16443; b) X. Zhang, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2017**, *30*, 3655; c) F. Yin, Z. Wang, Z. Li, C. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10401-10404; d) Z. Li, L. Song, C. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 4640-4643.
- [11] C. M. Wyss, B. K. Tate, J. Bacsá, M. Wieliczko, J. P. Sadighi, *Polyhedron* **2014**, *84*, 87-95.
- [12] a) A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, *57*, 6517-6521; b) A. Genoux, M. Biedrzycki, E. Merino, E. Rivera-Chao, A. Linden, C. Nevado, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 4164-4168; c) M. Winter, N. Limberg, M. A. Ellwanger, A. Pérez-Bitrián, K. Sonnenberg, S. Steinhauer, S. Riedel, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 16089-16097; d) J. Miró, C. del Pozo, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 11924-11966.
- [13] D. Naumann, W. Tyrra, F. Trinius, W. Wessel, T. Roy, *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *101*, 131-135.
- [14] W. Dukat, D. Naumann, *Revue de Chimie Minérale* **1986**, *23*, 589-603.

- [15] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 1464-1475.
- [16] A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 6919-6929.
- [17] G. Helgesson, S. Jagner, *Dalton Transactions* **1988**, 2117-2120.
- [18] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, **1978**, Ch 1, p. 22.
- [19] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1958**, *12*, 265-276.
- [20] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 3160-3166.
- [21] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 72-74.
- [22] J. L. Ennis, E. S. Shanley, *Journal of Chemical Education* **1991**, *68*, A6-A8.
- [23] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chemische Berichte* **1967**, *100*, 2335-2361.
- [24] a) E. Schuh, S. Werner, D. Otte, U. Monkowius, F. Mohr, *Organometallics* **2016**, *35*, 3448-3451; b) K. Peng, A. Friedrich, U. Schatzschneider, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 8142-8145; c) T. Roth, H. Wadepohl, L. H. Gade, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 1184-1191; d) S. Afyon, P. Höhn, M. Armbrüster, A. Baranov, F. R. Wagner, M. Somer, R. Kniep, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2006**, *632*, 1671-1680; e) T. M. Klapötke, B. Krumm, J.-C. Gálvez-Ruiz, H. Nöth, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9625-9627; f) W. Beck, T. M. Klapötke, P. Klüfers, G. Kramer, C. M. Rienäcker, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2001**, *627*, 1669-1674.
- [25] E. T. Borish, L. J. Kirschenbaum, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 2355-2359.
- [26] F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*; Applied Science Pub.: London, **1973**, pp. 240-244.
- [27] M. A. Ellwanger, S. Steinhauer, P. Golz, H. Beckers, A. Wiesner, B. Braun-Cula, T. Braun, S. Riedel, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 13501-13509.
- [28] J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, P. D. Bièvre, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, *Pure and Applied Chemistry* **2016**, *88*, 265-291.
- [29] R. Eujen, B. Zemva, *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, *99*, 139-140.
- [30] a) R. T. Sanderson, in *Simple Inorganic Substances*, Krieger Pub, Malabar, **1989**, pp. 20-28; b) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, in *Inorganic Chemistry*, 4 ed., Harper-Collins, New York, **1993**, pp. 182-199.
- [31] S. Martínez-Salvador, J. Forniés, A. Martín, B. Menjón, I. Usón, *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 324-337.
- [32] A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 14918-14930.
- [33] J. A. Schlueter, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, B. Hoge, R. Eujen, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *190-192*, 781-810.
- [34] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coordination Chemistry Reviews* **1973**, *10*, 335-422.
- [35] K. Lutar, S. Milicev, B. Zemva, B. G. Muller, B. Bachmann, R. Hoppe, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* **1991**, *28*, 1335-1346.
- [36] A. G. Algarra, V. V. Grushin, S. A. Macgregor, *Organometallics* **2012**, *31*, 1467-1476.
- [37] J. Hoeft, F. J. Lovas, E. Tiemann, T. Törring, *Zeitschrift. Naturforsch Teil A* **1970**, *25*, 35-39.
- [38] a) L. C. Krisher, W. G. Norris, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 974-976; b) L. C. Krisher, W. G. Norris, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 391-394.
- [39] D. V. Partyka, T. J. Robilotto, J. B. Updegraff, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 795-801.
- [40] U. Preiss, I. Crossing, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2007**, *633*, 1639-1644.

- [41] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill, T. Zeng, G. Manca, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 8173-8192.
- [42] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules* (Eds.: C. F. Matta, R. J. Boyd), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [43] R. A. J. O'Hair, *Chemical Communications* **2006**, 1469-1481.
- [44] W. Grochala, Z. Mazej, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2015**, *373*, 20140179.
- [45] N. J. Rijs, R. A. J. O'Hair, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 3395-3406.
- [46] M. Baya, A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, J. M. Casas, B. Menjón, J. Orduna, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 1512-1515.
- [47] a) W. E. Tyrra, *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112*, 149-152; b) W. Tyrra, D. Naumann, *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, *125*, 823-830.
- [48] M. Baya, A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, A. Martín, J. M. Casas, B. Menjón, J. Orduna, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 1514-1517.
- [49] U. M. Tripathi, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Dalton Transactions* **1997**, 2865-2868.
- [50] a) A. Harsányi, É. Dorkó, Á. Csapó, T. Bakó, C. Peltz, J. Rábai, *Journal of Fluorine Chemistry* **2011**, *132*, 1241-1246; b) O. Sala, N. Santschi, S. Jungen, H. P. Lüthi, M. Iannuzzi, N. Hauser, A. Togni, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 1704-1713; c) F. Sladojevich, E. McNeill, J. Börgel, S.-L. Zheng, T. Ritter, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3712-3716.

CAPÍTULO 3:

**AMPLIACIÓN DE COORDINACIÓN EN SISTEMAS DE Ag^{III} .
EL PRIMER COMPUESTO PENTACOORDINADO CON INVERSIÓN DE
CAMPO LIGANDO.**

1. Introducción

La inmensa mayoría de compuestos caracterizados de Ag^{III} hasta la fecha son diamagnéticos y muestran una geometría planocuadrada ($SP-4$) (Figura 1). Esta geometría parece ser realmente la preferida, ya que se da en complejos con ligandos pequeños monodentados sin impedimentos estéricos como en los complejos homolépticos $[\text{AgF}_4]^-$ [1] y $[\text{AgR}_4]^-$ ($\text{R} = \text{CHF}_2$, [2] CF_3). [3] Además, con ligandos macrocíclicos grandes, como se comentó en el apartado 4.3 de la Introducción, la Ag^{III} siempre se encuentra en un entorno de coordinación planocuadrado. Otras geometrías son verdaderamente difíciles de encontrar para este ion d^8 ; y en los pocos casos en que se dan, están basadas en la simetría tetragonal. Por ejemplo, el complejo $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}(\text{phen})$ muestra una geometría de tipo pirámide de base cuadrada ($SPY-5$; $\tau < 0.1$). [4] En esta molécula, la larguísima interacción axial $\text{Ag}\cdots\text{N}$ (>240 pm) induce tan solo una ligera distorsión de la geometría planocuadrada. [5] Esta estructura parece fruto de la rigidez que impone el ligando bidentado fenantrolina. En la estructura en cadena de AgF_3 se establecen interacciones axiales $\text{Ag}\cdots\text{F}$ (254.0(4) pm) entre cadenas vecinas. Estas interacciones adicionales hacen que el entorno de coordinación de la Ag pueda ser descrito como pseudooctaédrico o incluso como bipirámide de base cuadrada ($SBPY-6$). [6] Por último, la geometría octaédrica ($OC-6$) se da únicamente en el complejo paramagnético $\text{Cs}_2\text{K}[\text{AgF}_6]$. [7]

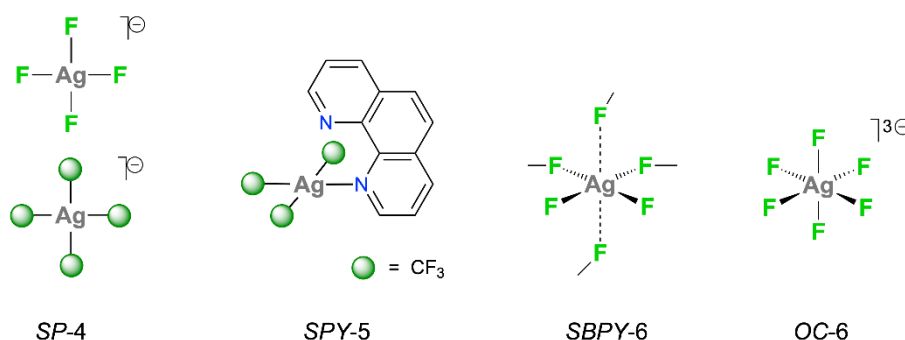


Figura 1. Diferentes tipos de geometrías descritas para los centros de Ag^{III} (d^8).

La estructura mononuclear de AgF_3 , calculada en fase gas (Figura 2) [8] y observada mediante espectroscopia de IR en matrices inertes, [8a] es en forma de T; es decir, es planocuadrada con una posición de coordinación vacante. La coordinación de simetría trigonal (D_{3h}) parece impedida por el efecto Jahn-Teller. [8b] Como se comentó en el Capítulo 2, las estructuras para los compuestos AgX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) deben ser descritas como aductos de X_2 , en los que la plata está reducida a Ag^{I} . Esta tendencia a reducirse explica por qué la gran mayoría de compuestos de Ag^{III} aislados están estabilizados por ligandos duros con átomos donadores de la primera serie ($\text{C}, \text{N}, \text{F}$) (ver Introducción, apartado 4) y por qué ninguno de los halogenuros pesados de fórmula AgX_3 o $[\text{AgX}_4]^-$ se conoce hasta la fecha.

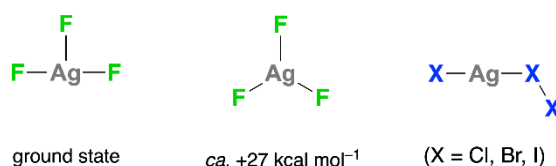
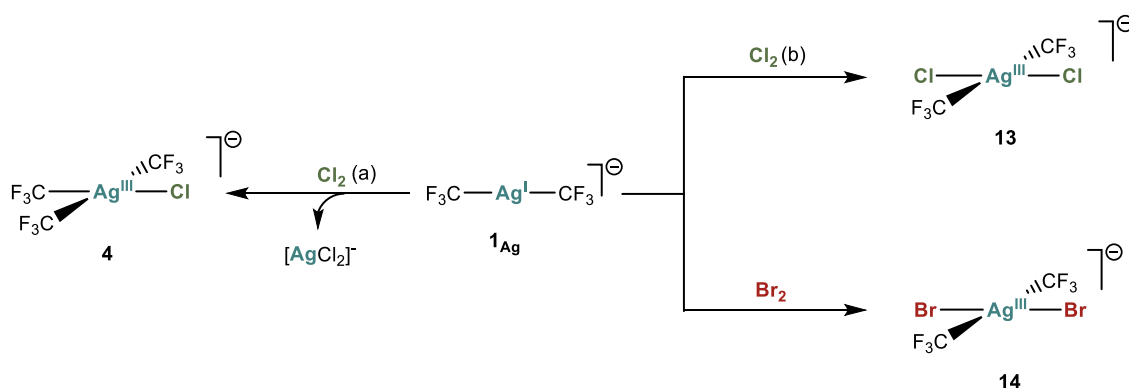


Figura 2. Estructuras calculadas para los compuestos mononucleares AgX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). En el caso de $\text{X} = \text{F}$, se incluye tanto la estructura con forma de T (C_{2v}) como la trigonal plana (D_{3h}), con indicación de la diferencia de energía entre ellas.

A lo largo de este capítulo vamos a comentar la síntesis de los compuestos $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]$, así como su tendencia a asociar un ligando adicional X^- para formar los complejos $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_3]$, que muestran una geometría trigonal sin precedentes hasta la fecha para este estado de oxidación.

2. Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]$

Como se comentó en el Capítulo 2, la adición lenta de PhICl_2 sobre el compuesto homoléptico de Ag^{I} $[\text{PPh}_4][\text{CF}_3\text{AgCF}_3]$ ($\mathbf{1}_{\text{Ag}}$) a baja temperatura lleva a la formación del complejo $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]$ ($\mathbf{4}$) (Esquema 1). Sin embargo, si se añade lentamente $\mathbf{1}_{\text{Ag}}$ sobre una disolución de Cl_2 en $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, el producto obtenido es un sólido naranja que se identifica como $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgCl}_2]$ ($\mathbf{13}$). Parece que el exceso local de oxidante impide la redistribución de ligandos observada en la síntesis de $\mathbf{4}$ (ver Capítulo 2, apartado 2). Es llamativo que en sistemas análogos de Au^{I} y Pt^{II} , no se dan estos procesos de redistribución, obteniéndose siempre los derivados $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AuX}_2]$ ^[9] y $[\text{NBu}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_4\text{PtX}_2]$. ^[10]



Esquema 1. Reacción de oxidación de $\mathbf{1}_{\text{Ag}}$ con Cl_2 y Br_2 . Nótese que dependiendo de si hay exceso local de $\mathbf{1}_{\text{Ag}}$ (a) o Cl_2 (b) se obtienen los compuestos $\mathbf{4}$ o $\mathbf{13}$ respectivamente.

Tras la cloración en las condiciones indicadas, la señal de RMN de ^{19}F se desplaza desde $\delta_{\text{F}} = -25.6$ ppm para el compuesto $\mathbf{1}_{\text{Ag}}$ hasta $\delta_{\text{F}} = -24.58$ ppm en el producto final $\mathbf{13}$. El cambio más llamativo, sin embargo, se da en la disminución de la constante de acoplamiento, $^2J(^{109}\text{Ag}, ^{19}\text{F})$, que pasa de 100.7 Hz en $\mathbf{1}_{\text{Ag}}$ a 14.0 Hz en $\mathbf{13}$. Este pequeño valor indica no solo el aumento en el estado de oxidación del centro metálico, sino una disposición *trans* de los sustituyentes. Los datos espectroscópicos obtenidos están de acuerdo con los observados por Eujen quien detectó el compuesto $\mathbf{13}$ en disolución, obtenido por reacción de $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{Ag}(\text{CN})_2]$ con AcCl . ^[11] Sin embargo, este método preparativo no permitió aislar el producto puro, ya que, al ser lento, no se pueden evitar procesos de descomposición u otros procesos laterales que generan productos no deseados.

La composición del anión $[trans-(CF_3)_2AgCl_2]^-$ se determinó mediante espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) (m/z 413.8339). La estereoquímica *trans* se asignó inequívocamente gracias a la difracción de rayos X de monocristal (Figura 3). Así, este derivado planoc cuadrado tiene la distancia Ag–C (213.7(3) pm) más larga de las observadas para un derivado organometálico de plata(III), siendo comparable con la observada en el derivado tropioporfirinato de Ag^{III} (212.62(8) pm).^[12] Esta larga distancia Ag–C es consistente con el bajísimo valor de $^2J(^{109}Ag, ^{19}F)$ observado. Por otro lado, la distancia Ag–Cl (228.68(8) pm) es significativamente más pequeña que la observada en el compuesto **4** (232.03(4) pm), sin que se hayan descrito más compuestos hasta la fecha con enlace Ag^{III}–Cl. Esta observación, junto con la mayor frecuencia de vibración de la banda asignada al enlace Ag–Cl en espectroscopía IR del compuesto **13** en comparación con la del compuesto **4** (386 cm^{-1} vs 348 cm^{-1}), evidencian una vez más la alta influencia *trans* del ligando CF_3 .^[13]

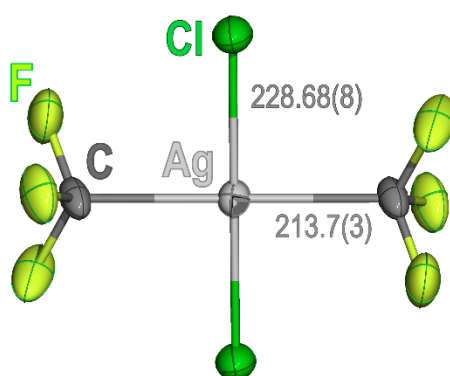


Figura 3. Representación con elipsoides (50% probabilidad) del anión $[trans-(CF_3)_2AgCl_2]^-$ obtenido a partir de monocristales de **13** mediante difracción de rayos X. Con indicación de las distancias Ag–Cl y Ag–C [pm].

Siguiendo un método similar al del cloro-derivado **13**, hemos obtenido también el compuesto $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgBr_2]$ (**14**) por reacción de 1_{Ag} con Br_2 (Esquema 1). En este caso, el cambio en el desplazamiento químico es más acusado, pues la señal del compuesto **14**, $\delta_F = -16.14$ ppm, aparece considerablemente más desapantallada que la de 1_{Ag} : $\delta_F = -25.60$ ppm. La constante de acoplamiento, $^2J(^{109}Ag, ^{19}F) = 18.1$ Hz, tiene un valor similar al observado en el compuesto **13**, indicativo de una disposición *trans*.^[11] Como en el caso anterior, la composición del anión $[(CF_3)_2AgBr_2]^-$ fue corroborada mediante HRMS (m/z 402.7316).

Desafortunadamente, no se pudieron obtener los complejos $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$ ($X = F, I$) en las condiciones ensayadas. No se observó oxidación del producto 1_{Ag} con I_2 , y la oxidación con XeF_2 en sólido resultó ser explosiva y en disolución llevó a la formación de mezclas complejas. Por otro lado, el tratamiento del cloro-derivado **13** con AgF provoca la reducción masiva a Ag^0 .

Tanto el compuesto **13** (naranja) como el **14** (naranja muy oscuro) son intensamente coloreados, hecho poco habitual en la química de metales del grupo 11 con ligandos CF_3 , que suelen ser blancos o ligeramente amarillentos. En los espectros de UV-Vis en Me_2CO a $-50\text{ }^\circ C$ se observan bandas de absorción intensas en la región del visible a $\lambda = 369$ nm para el cloro-derivado, y a $\lambda = 405$ nm para el bromo-derivado (Figura 4). El desplazamiento batocrómico al pasar de **13** a **14**

sugiere que las absorciones sean de transferencia de carga ligando-metal (LMCT) asociadas con pares solitarios (np) de los ligandos halogenuro (X).

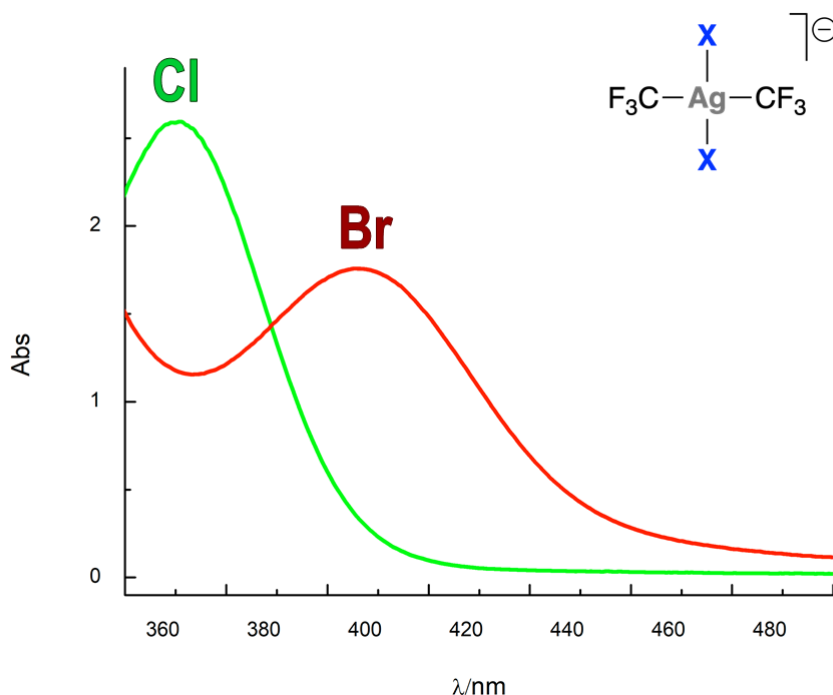
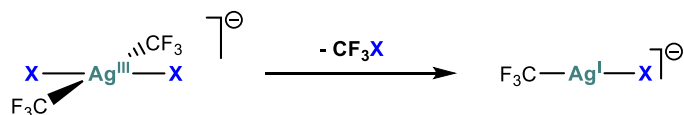


Figura 4. Espectro de absorción electrónica de los compuestos $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$ ($X = Cl, Br$) en disolución de Me_2CO a $-50^\circ C$.

3. Estabilidad de los compuestos $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$

Los complejos $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$ ($X = Cl, Br$) se pueden almacenar en sólido a $-30^\circ C$ durante días sin signos aparentes de descomposición, pero muestran una limitada estabilidad en disolución. Para mantener su integridad, hay que disolverlos a baja temperatura y en disolventes coordinantes, ya que su estabilidad desciende mucho en disolventes no coordinantes como CH_2Cl_2 . Por ejemplo, el compuesto **13** se descompone a $-30^\circ C$ CH_2Cl_2 , mientras que en acetona es estable hasta $0^\circ C$. Por su parte, el bromo-derivado **14** es demasiado inestable en CH_2Cl_2 , observándose sólo productos de descomposición incluso a $-80^\circ C$, mientras que en acetona empieza a descomponerse alrededor de $0^\circ C$. Cabe recalcar que son compuestos altamente fotosensibles pues su exposición a la luz durante cortos periodos de tiempo acelera su descomposición. En todos los casos los productos de descomposición observados son los mismos independientemente del halógeno ($X = Cl, Br$), del disolvente utilizado o de la exposición a la luz. Así, la vía de descomposición mayoritaria conlleva la eliminación reductora de CF_3X y la formación de $[(CF_3)Ag^I X]^-$ (Esquema 2, Figura 5). Además, se observa un proceso minoritario de reordenación de ligandos y formación de las especies $[(CF_3)_3Ag^{III} X]^-$ (Figura 5).



Esquema 2. Proceso de descomposición principal de los compuestos **13** y **14** observado tanto en disolución como en fase gas.

El estudio de las fragmentaciones en fase gas mediante espectrometría de masas tandem bajo condiciones de colisión inducida (MS^n -CID) muestra descomposiciones idénticas para los compuestos **13** y **14**. Estos procesos de descomposición unimolecular se encuentran en consonancia con los observados en disolución. El proceso de fragmentación principal consiste en la pérdida de CF_3X y la formación de $[(\text{CF}_3)\text{Ag}^{\text{I}}\text{X}]^-$ (Esquema 2). Además, se observa un proceso minoritario de pérdida formal de C_2F_6 , y formación de $[\text{Ag}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$, similar al observado en los compuestos $[\text{Ag}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_4]^-$ (ver Capítulo 1, apartado 3) y $[(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{III}}\text{X}]^-$ (ver Capítulo 2, apartado 5).

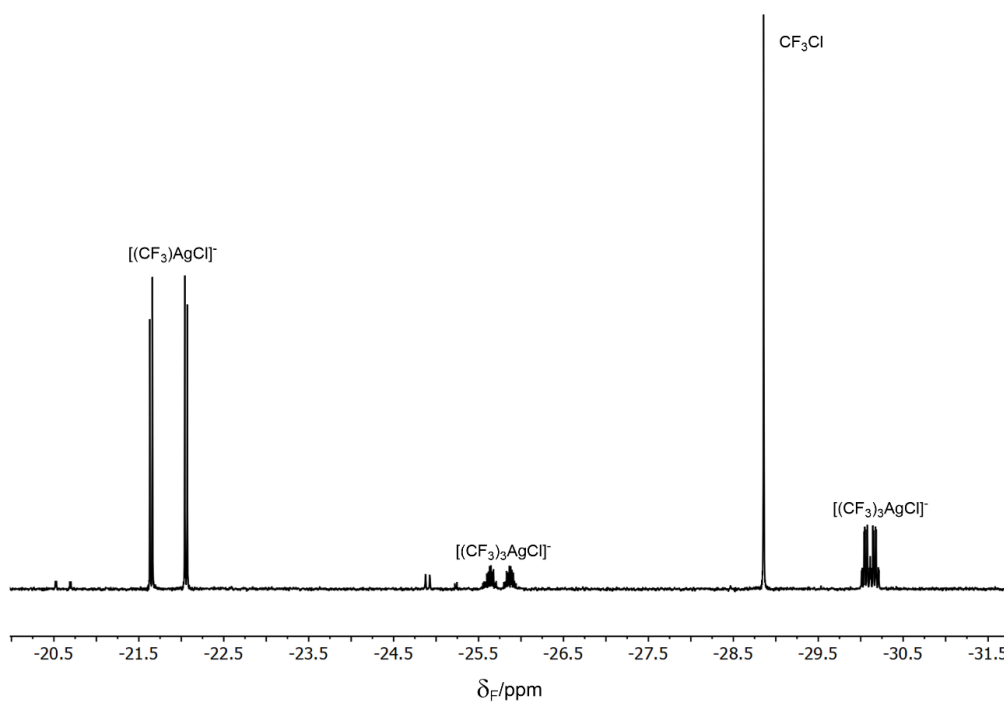


Figura 5. Espectro de RMN de ^{19}F en acetona de una muestra descompuesta del compuesto **13**. Los productos observados en la descomposición del compuesto **14** son análogos.

4. Modelización teórica de los isómeros $[cis/trans-(CF_3)_2AgX_2]^-$ (X= F, Cl, Br, I)

Al redissolver una muestra del bromo-derivado **14** en acetona a -80°C , se observa la aparición de una nueva señal minoritaria (proporción 20:1) a $\delta_F = -18.25$ ppm con una constante de acoplamiento con la plata ${}^2J({}^{109}\text{Ag}, {}^{19}\text{F}) = 52.96$ Hz, que se asigna tentativamente al isómero $[\text{PPh}_4][cis-(CF_3)_2AgBr_2]$ (Figura 6).

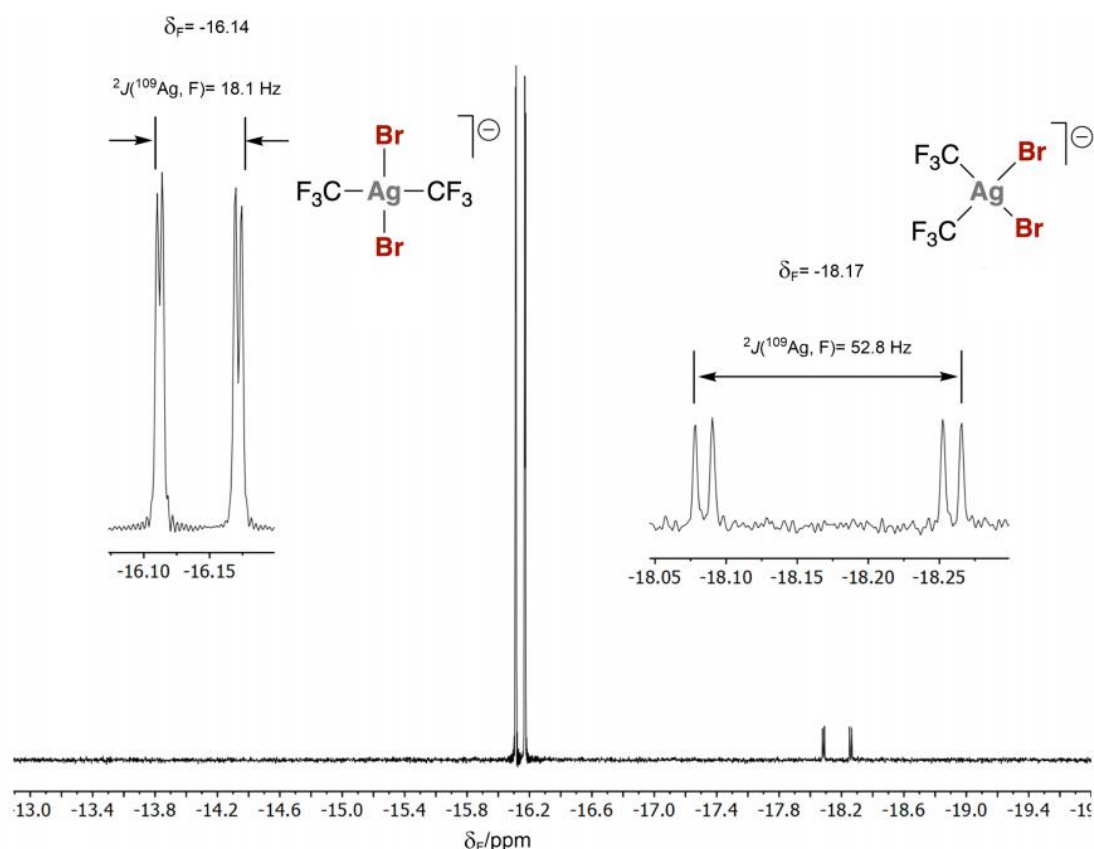


Figura 6. Espectro de RMN de ${}^{19}\text{F}$ del compuesto **14** en disolución de acetona. El producto minoritario se asigna al isómero $[\text{PPh}_4][cis-(CF_3)_2AgBr_2]$. En las ampliaciones se han señalado los valores de desplazamiento químico (δ_F , en ppm) y ${}^2J({}^{109}\text{Ag}, {}^{19}\text{F})$ para los dos isómeros.

Esta observación nos animó a estudiar mediante cálculos teóricos la isomerización *cis/trans* de estos compuestos. Se optimizaron las estructuras de los dos isómeros de los iones $[(CF_3)_2AgX_2]^-$ (X = F, Cl, Br, I), encontrándose mínimos en todos casos (Figura 7), incluso para los derivados con X = F y I, que no se observan experimentalmente. Los datos estructurales obtenidos para el anión $[(CF_3)_2AgCl_2]^-$ muestran un acuerdo razonable con los obtenidos por difracción de rayos X para el compuesto **13**. Todas las estructuras optimizadas presentan una geometría planocuadrada, observándose una notable desviación de la planaridad en el yodo-derivado $[trans-(CF_3)_2AgI_2]^-$. En todos los casos los enlaces Ag–X son más largos para los isómeros *cis*, y los enlaces Ag–C son más largos en los isómeros *trans*, lo que sin duda se debe a la fuerte influencia *trans* del ligando CF_3 .^[13] Además, las estructuras electrónicas de todos los isómeros *cis* presentan inversión de campo ligando (Figura 8).^[14]

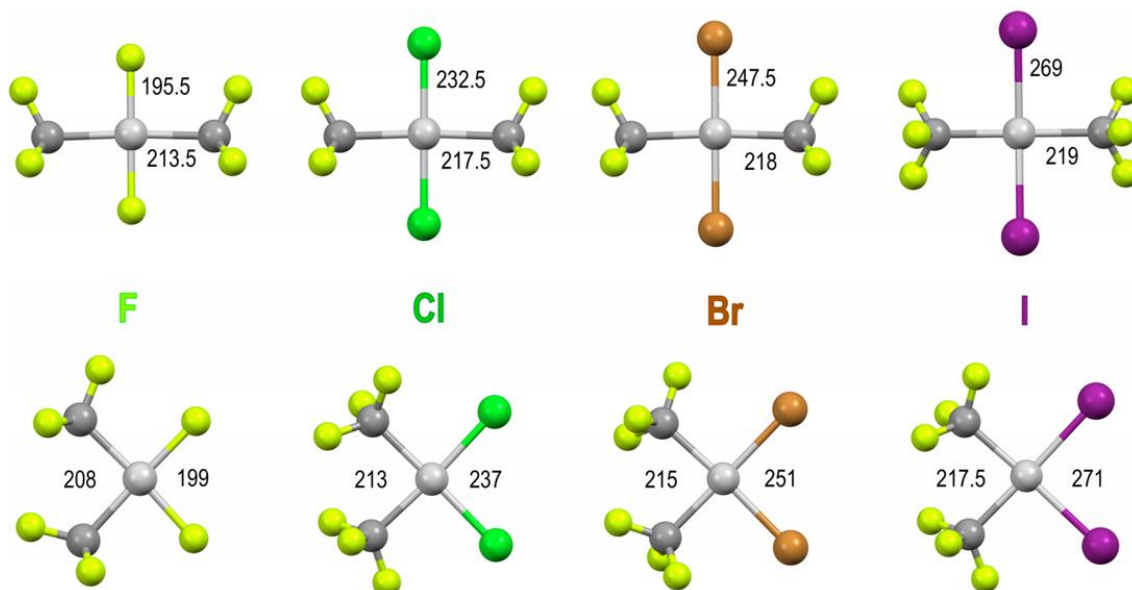
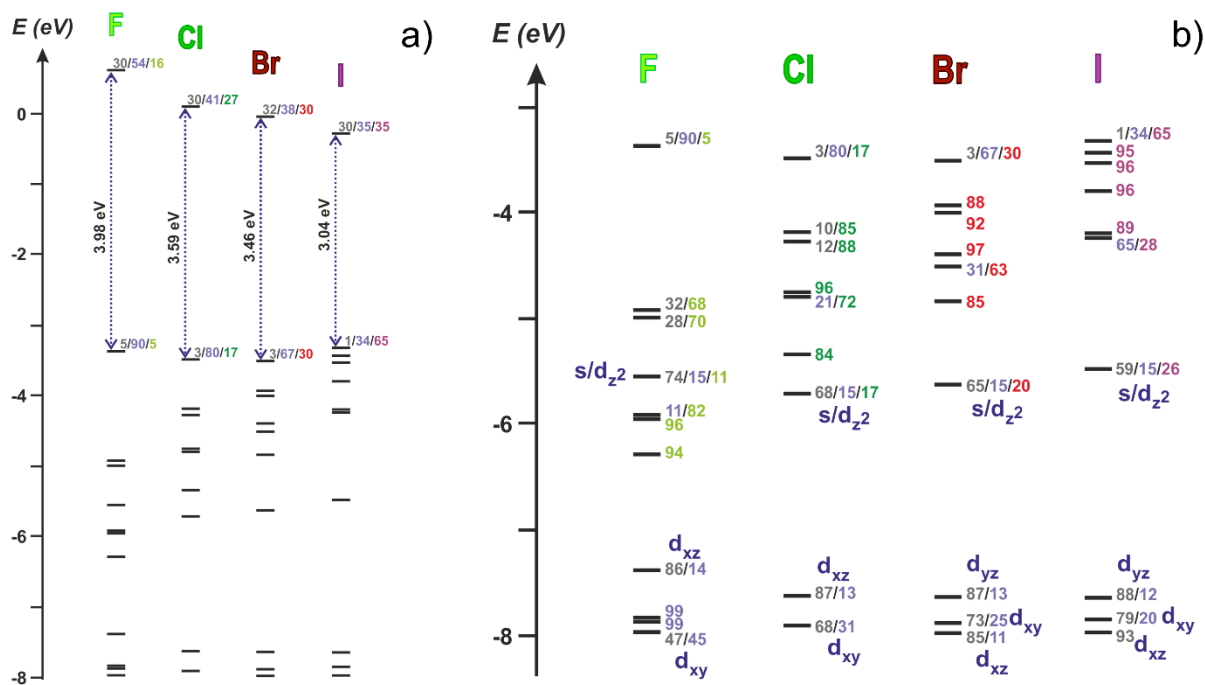


Figura 7. Geometrías optimizadas de los isómeros *cis* y *trans* de los aniones $[(CF_3)_2AgX_2]^-$ ($X = F, Cl, Br, I$) en fase gas calculadas en el nivel DFT/M06, con indicación las distancias de enlace Ag-C y Ag-X [pm].



En todos los casos los estereoisómeros *cis* son invariablemente más estables termodinámicamente que los *trans* (Figura 9). La diferencia de estabilidad es especialmente alta en el anión $[(CF_3)_2AgF_2]^-$ ($8.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) y decrece paulatinamente a lo largo de la serie hasta el derivado $[(CF_3)_2AgI_2]^-$ ($0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). En base a estos cálculos sería esperable que la isomerización de los complejos **13** y **14** (isómeros cinéticos) pudiera llevarse a cabo calentando muestras de estos compuestos. Sin embargo, su escasa estabilidad lleva a que se descompongan antes de isomerizar.



Figura 9. Energías relativas de los estereoisómeros $[cis/trans-(CF_3)_2AgX_2]^-$ (X = F, Cl, Br, I) en fase gas.

5. Ampliación de coordinación en derivados $[(CF_3)_2AgX_2]^-$. Formación de las especies pentacoordinadas: $[PPh_4]_2[(CF_3)_2AgX_3]$

Es de sobra conocido que la isomerización de sistemas d^8 planocuartados de fórmula X_2ML_2 tiene lugar más rápidamente con los halogenuros más pesados y en presencia de bases de Lewis.^[15] Así pues, pensamos que la adición de un equivalente de PPh_4X a disoluciones de los complejos $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$ (X = Cl, Br) podría facilitar su isomerización. Sin embargo, en el RMN de ^{19}F registrado tras la adición de X^- no se observa la formación de los isómeros *cis*, sino el ensanchamiento de la señal del estereoisómero *trans*. Este efecto es especialmente llamativo en el bromo-derivado **14** (Figura 10). Además, las señales se desplazan ligeramente a mayores frecuencias: $\Delta\delta_F = -0.14 \text{ ppm}$ en el caso de **13** y $\Delta\delta_F = -0.72 \text{ ppm}$ en el caso de **14**. Este comportamiento encaja con la existencia de un proceso dinámico de asociación de un quinto ligando. Este tipo de interacciones han sido sugeridas para Ag^{III} en disolución,^[16] aunque con escaso soporte estructural.^[17]

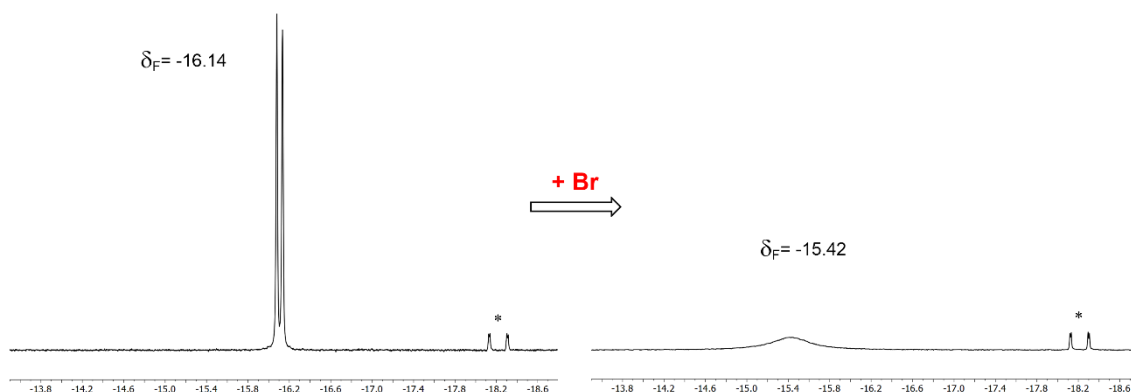


Figura 10. Izquierda: espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **14** a $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Derecha: Efecto observado tras la adición de PPh_4Br a una disolución de **14** a $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Encima de cada señal se indica su desplazamiento químico (ppm). Con asterisco se marca una pequeña cantidad de $[\text{PPh}_4][\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]$, que permanece inalterada tras la adición de PPh_4Br .

Hemos investigado la interacción de los aniones $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con un ligando X^- adicional mediante cálculos DFT. En todos los casos se ha encontrado un mínimo local para la formación del derivado $[(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_3]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). La interacción está entálpicamente favorecida pero el efecto adverso de la entropía, como en cualquier proceso asociativo, hace que los valores de ΔG^0 del proceso sean más bajos, llegando a ser procesos endergónicos para los halogenuros más ligeros (Tabla 1).

Tabla 1. Energía requerida para la interacción de $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) con un ligando adicional X^- en el disolvente indicado. ^[a]

Disolvente	X = F		X = Cl		X = Br		X = I	
	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
<i>Me₂CO</i>	4.4	-3.2	1.6	-7.5	-1.2	-9.5	-0.4	-0.8
<i>MeCN</i>	4.1	-4.8	0.3	-8.7	-2.4	-10.7	-1.0	-9.2

[a] Valores de energía [kcal mol^{-1}] calculados mediante DFT/M06.

La geometría optimizada para todos los complejos $[(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_3]^{2-}$ puede describirse como bpirámide trigonal (*TBPY-5*), salvo en el caso del fluoro-derivado $[(\text{CF}_3)_2\text{AgF}_3]^{2-}$, que debe ser considerada una pirámide de base cuadrada (*SPY-5*) (Figura 11).

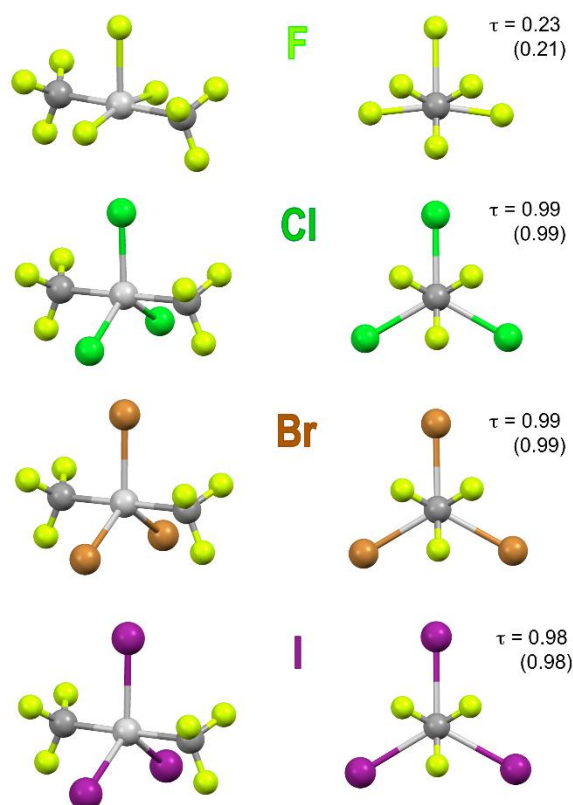
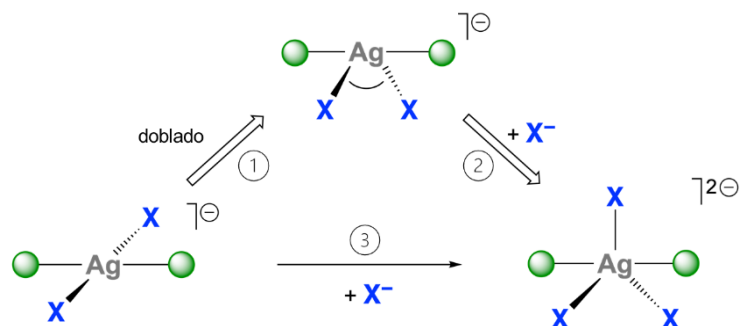


Figura 11. Dos perspectivas de las geometrías de los aniones $[(CF_3)_2AgX_3]^{2-}$ calculadas en disolución de MeCN mediante DFT/M06. Las geometrías obtenidas en Me_2CO , son equivalentes. Con indicación de los valores de τ entre paréntesis.

Para comprender por qué dentro de esta serie coexisten dos geometrías dependiendo del halogenuro se estudió el proceso de coordinación de X^- en dos etapas: el doblado del eje $X-Ag-X$ desde 180° hasta 120° (Esquema 3 y Tabla 2, etapa 1) y la subsiguiente asociación del tercer ligando halogenuro (X^-) (Esquema 3 y Tabla 2, etapa 2). Encontramos que la energía necesaria para la primera etapa desciende al bajar en el grupo $F > Cl > Br > I$ (Figura 12). En sistemas de tipo $[XAg^IX]^-$ ya se había observado una tendencia similar.^[18] Como se puede observar en la Tabla 2, parece que el ligando Br^- ocupa una posición privilegiada en la serie.



Esquema 3. Abajo: reacción directa de $[trans-(CF_3)_2AgX_2]^-$ con un ligando X^- adicional (3). Arriba: descomposición del proceso es dos etapas. Primero la preparación geométrica del metal (1) y después la asociación del ligando X^- (2).

Tabla 2. Valores de energía [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$] calculados en el disolvente indicado para cada etapa representada en el Esquema 3 ($\theta = 120^\circ$).

Disolvente	X = F		X = Cl		X = Br		X = I	
	Me ₂ CO	MeCN	Me ₂ CO	MeCN	Me ₂ CO	MeCN	Me ₂ CO	MeCN
① $E_{\text{doblado}}^{[a]}$	15.8	15.4	10.4	10.2	8.8	8.7	6.6	6.5
② E_{coord}	-18.0	-18.7	-18.2	-19.1	-18.5	-19.6	-14.9	-16.0
③ $E_{\text{total}}^{[b]}$	-2.2	-2.3	-7.8	-8.9	-9.7	-10.9	-8.3	-9.5

[a] La variación de la E_{doblado} del eje X–Ag–X con respecto a θ en MeCN está representada en la Figura 12; los valores representados en esta Tabla corresponden a E_{doblado} cuando $\theta = 120^\circ$. [b] Excepto para X = F, los valores de E_{total} muestran un excelente acuerdo con los valores calculados de ΔH para el proceso en conjunto sin restricciones (Tabla 1); la excepción es debida a la desviación del valor ideal de $\theta = 120^\circ$ en la estructura optimizada sin restricciones $[(\text{CF}_3)_2\text{AgF}_3]^{2-}$ (Figura 11).

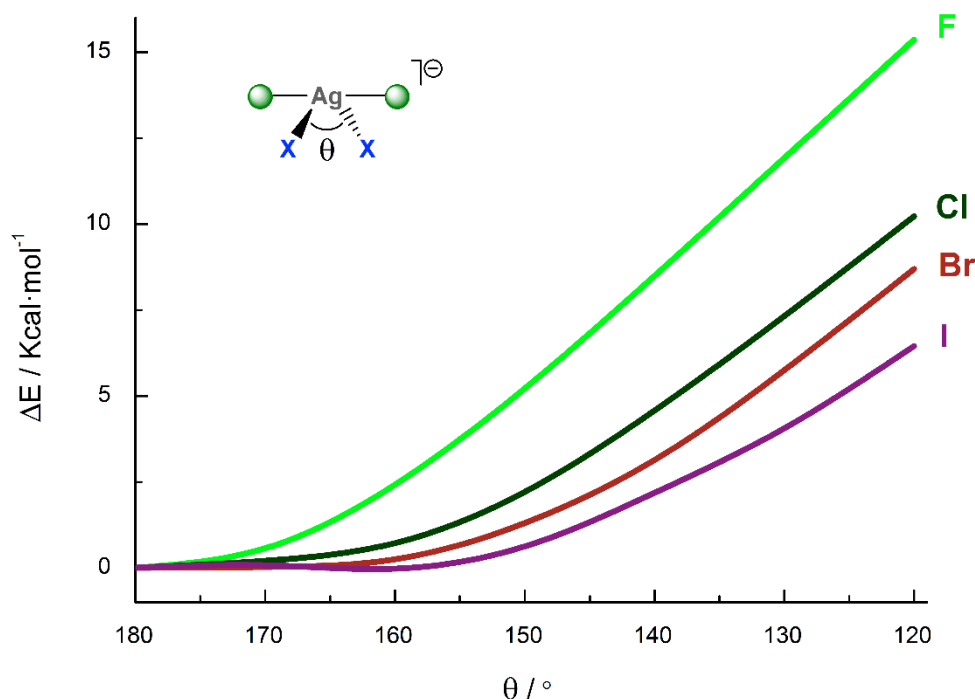


Figura 12. Representación de la energía requerida para doblar el eje X–Ag–X en la serie $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ (X = F, Cl, Br, I) en función del ángulo (θ), desde $\theta = 180^\circ$ (geometría SP-4) hasta $\theta = 120^\circ$ (geometría SH-4) en MeCN. Los valores obtenidos en acetona son similares.

Afortunadamente fuimos capaces de obtener cristales adecuados para difracción de rayos X del compuesto $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]$ (**15**), que nos permitieron caracterizar inequívocamente su estructura en estado sólido. Este anión (Figura 13) resulta ser muy similar a lo que nuestros cálculos predecían (Figura 11), aunque algo menos regular. Así, la geometría puede definirse como una bipirámide trigonal (TBPY-5) en la que los dos grupos CF_3 ocupan las posiciones axiales formando un eje prácticamente lineal, $\theta(\text{C}-\text{Ag}-\text{C}) = 176.72(16)^\circ$. Los ligandos Br^- ocupan las posiciones ecuatoriales en una disposición perfectamente plana con el centro metálico (la mayor desviación es de 1.07(3) pm). Sin embargo, los ángulos $\text{Br}-\text{Ag}-\text{Br}$, son diferentes, siendo uno

significativamente mayor que el resto, lo que influye en la disminución del valor del parámetro τ , desde el valor ideal de 1 (*TBPY-5*) hasta 0.71.^[4] No obstante, la disposición trigonal es innegable (Figura 12). Las distancias de enlace Ag–C son 207.2(4) y 209.8(2) pm, lo que las hace comparables con las observadas en el complejo homoléptico [PPh₄][Ag(CF₃)₄] (**2_{Ag}**): 209.8(2) pm. Esta coincidencia es inesperada porque los enlaces del eje axial suelen estar elongados en este tipo de geometrías.^[19] De hecho los enlaces Ag–C son aún más cortos que los encontrados en el compuesto planocuadrado **13**. Las distancias Ag–Br, 255.86(4), 256.69(5) and 265.16(4) pm, son también más largas que las encontradas en el derivado planocuadrado [PPh₄][(CF₃)₃AgBr] (**5**), 246.25(2) pm, que es el único precedente con enlace Ag^{III}–Br.

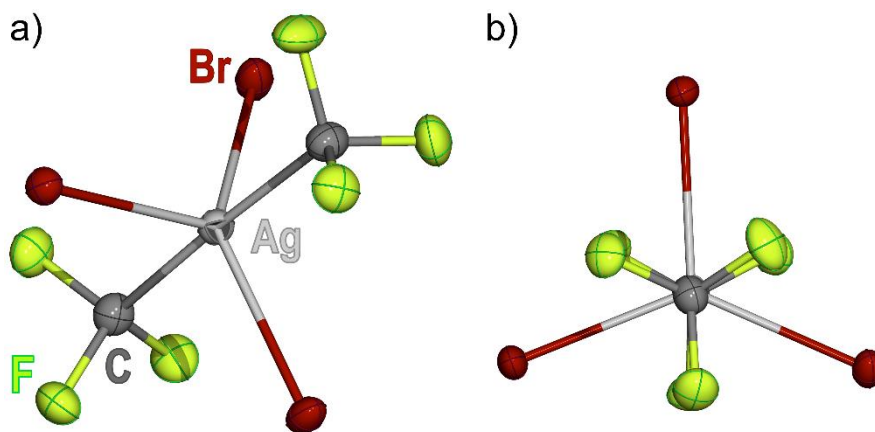


Figura 13. Representación con elipsoides (50% probabilidad) del anión [(CF₃)₂AgBr₃]²⁻ obtenido a partir de monocristales de **15** mediante difracción de rayos X (a) y su proyección a lo largo del eje C–Ag–C (b).

Hemos llevado a cabo el estudio detallado de la estructura electrónica del anión [(CF₃)₂AgBr₃]²⁻ tras haber impuesto la simetría D_{3h} para facilitar su interpretación. En el resultado obtenido (Figura 14) observamos que los OMs con contribución mayoritaria de los orbitales d del metal se encuentran muy estabilizados, bastante por debajo del HOMO, y en orden inverso al que sería esperable en un compuesto de geometría D_{3h} .^[20] Así, el OM a_1' formado mayoritariamente a partir del orbital d_{z^2} de la plata se encuentra muy estabilizado como HOMO -9 (Figura 14), mientras que en una situación normal es el orbital más alto del conjunto de OMs con mayor contribución de OAs d del metal. Además, en este orbital existe una importante contribución de los grupos CF₃ (34%), lo que indica un alto grado de covalencia en el enlace Ag–CF₃. Ligeramente por encima del OM a_1' (HOMO -8), se encuentran los dos OM degenerados de simetría e' formados mayoritariamente (90%) a partir de los OAs d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ del metal. Justo por encima de estos se encuentran los dos OMs de simetría e'' , también degenerados, y con una mayor participación (89%) de OAs del metal: d_{xz} y d_{yz} . Por el contrario, el HOMO está constituido principalmente a partir de los OAs de los ligandos (95%). Una situación similar se observa en todos los niveles inmediatamente inferiores a este hasta el HOMO -5 (Figura 14). Esta estructura electrónica indica que el complejo [(CF₃)₂AgBr₃]²⁻ presenta Inversión de Campo Ligando (ICL)^[14] (Ver Introducción, apartado 5.2.2), siendo la primera estructura electrónica de este tipo reportada para un complejo pentacoordinado.

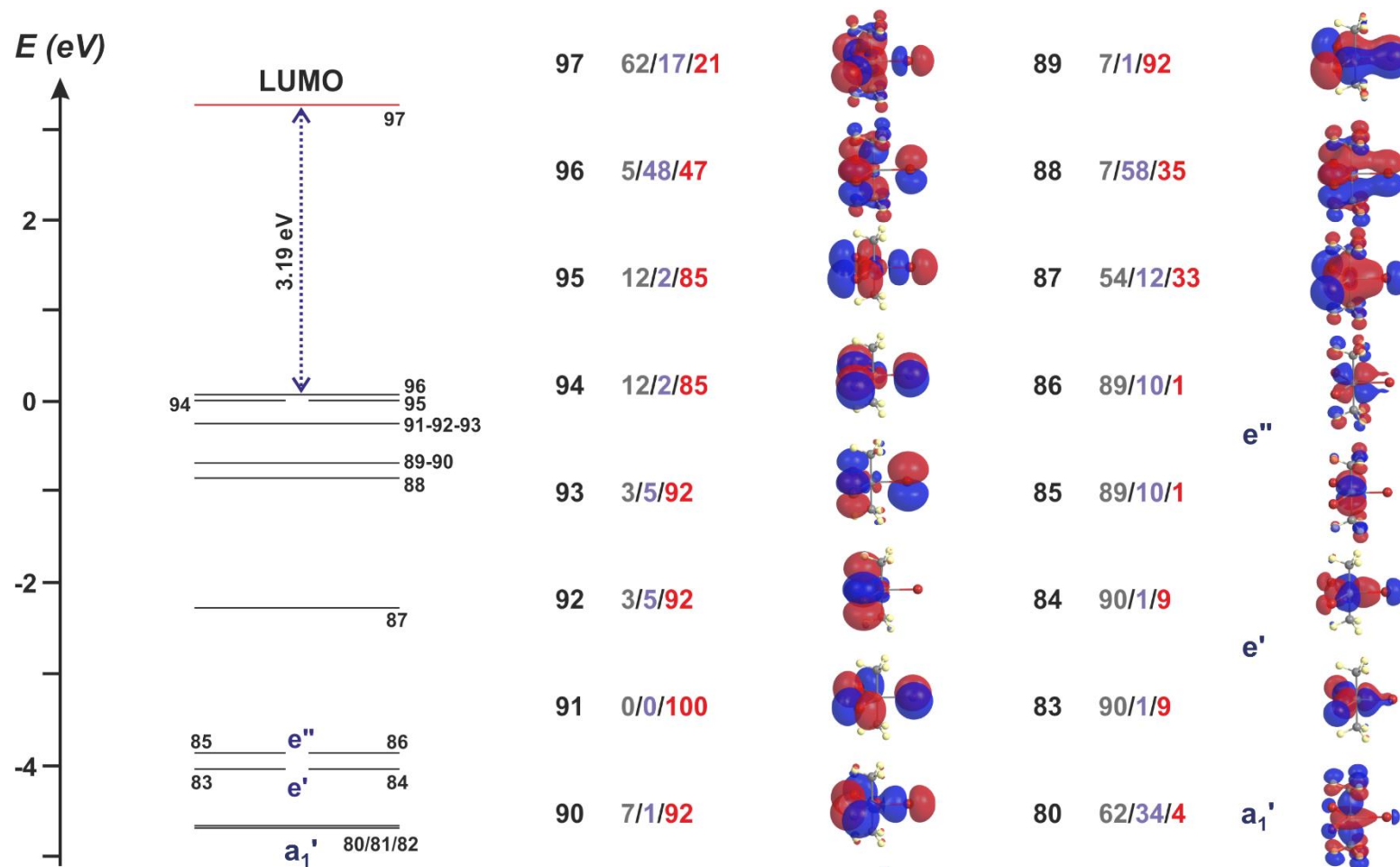


Figura 14. Niveles de energía de los OMs frontera y cercanos del anión simetrizado $D_{3h^-}[(CF_3)_2AgBr_3]^-$ en fase gas obtenidos utilizando DFT/M06. El porcentaje de la contribución Ag/CF₃/X en cada OM se indica en ese orden. La simetría de los OMs mayoritariamente contribuidos por el metal está indicada. En todos los casos se han representado las superficies de contorno de los OMs. Se han etiquetado los OMs con las mayores contribuciones de OAs d del metal. La disposición de estos OMs es característica de la inversión de campo ligando.

6. Conclusiones

- La presencia de un exceso local de oxidante (X_2) nos ha permitido sintetizar y caracterizar las especies dihalogenuro de plata(III): $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$ [$X = Cl$ (**13**), Br (**14**)] a partir de 1_{Ag} . Estos compuestos resultan ser el isómero cinético de la reacción, y aunque los isómeros $[PPh_4][cis-(CF_3)_2AgX_2]$ son más estables termodinámicamente, su obtención por vías de activación térmica está impedida por la limitada estabilidad de los isómeros *trans*.
- Los complejos $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$ se comportan como electrófilos, al poder interactuar con un tercer ligando X^- . Este comportamiento dinámico fue observado en disolución para $X = Cl, Br$ y calculado mediante DFT para la serie completa de los halogenuros. Se ha observado que existe un delicado balance energético entre $[trans-(CF_3)_2AgX_2]^-$ y la formación de las especies pentacoordinadas $[(CF_3)_2AgX_3]^{2-}$. La ampliación del índice de coordinación parece especialmente favorecida en el caso de $X = Br$.
- Se pudo estudiar la estructura en sólido mediante difracción de rayos X del complejo $[PPh_4]_2[(CF_3)_2AgBr_3]$ (**15**), lo que supone una prueba inequívoca de la interacción adicional de otro Br^- con el centro de Ag^{III} . La geometría de bipirámide trigonal del compuesto **15** amplía las perspectivas dentro de la química de Ag^{III} , ya que todas las estructuras precedentes tienen geometrías basadas en la simetría tetragonal.
- Tanto los complejos $[(CF_3)_2AgX_2]^-$ ($X = F, Cl, Br, I$) como el complejo $[(CF_3)_2AgBr_3]^{2-}$ (**15**) son ejemplos de Inversión de Campo Ligando, siendo **15** el primer compuesto pentacoordinado descrito hasta la fecha que presenta esta curiosa estructura electrónica.

7. Referencias

- [1] a) W. Grochala, R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2742-2781; b) K. Lutar, S. Milicev, B. Zemva, B. G. Muller, B. Bachmann, R. Hoppe, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* **1991**, *28*, 1335-1346.
- [2] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 3160-3166.
- [3] W. Dukat, D. Naumann, *Revue de Chimie Minérale* **1986**, *23*, 589-603.
- [4] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *Dalton Transactions* **1984**, 1349-1356.
- [5] a) Z. Lu, S. Liu, Y. Lan, X. Leng, Q. Shen, *Organometallics* **2021**, *40*, 1713-1718; b) N. Nebra, N. Mézailles, N. Saffon-Merceron, L. Demonti, *Chemistry – A European Journal, Just Published*; <https://doi.org/10.1002/chem.202102836>
- [6] B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 4192-4198.
- [7] a) R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 501-501; b) T. Jia, X. L. Zhang, T. Liu, F. R. Fan, Z. Zeng, X. G. Li, D. I. Khomskii, H. Wu, *Physical Reviews B* **2014**, *89*, 6.
- [8] a) X. Wang, L. Andrews, F. Brosi, S. Riedel, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 1397-1409; b) H.-C. Müller-Rösing, A. Schulz, M. Hargittai, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8133-8145; c) P. Koirala, M. Willis, B. Kiran, A. K. Kandalam, P. Jena, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 16018-16024.
- [9] S. Martínez-Salvador, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 14540-14552.
- [10] B. Menjón, S. Martínez-Salvador, M. A. Gómez-Saso, J. Forniés, L. R. Falvello, A. Martín, A. Tsipis, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 6371-6382.
- [11] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 1464-1475.
- [12] K. M. Bergman, G. M. Ferrence, T. D. Lash, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 7888-7897.
- [13] a) A. G. Algarra, V. V. Grushin, S. A. Macgregor, *Organometallics* **2012**, *31*, 1467-1476; b) P. Sgarbossa, A. Scarso, G. Strukul, R. A. Michelin, *Organometallics* **2012**, *31*, 1257-1270.
- [14] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill, T. Zeng, G. Manca, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 8173-8192.
- [15] G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chemical Society Reviews* **1980**, *9*, 185-215.
- [16] a) Y. Sun, L. J. Kirschenbaum, *Journal of Coordination Chemistry* **2018**, *71*, 1863-1874; b) N. Grzegorzek, L. Latos-Grażyński, L. Sztrenberg, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2012**, *10*, 8064-8075; c) R. Banerjee, A. Das, S. Dasgupta, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, 1207-1212; d) M. Pesavento, A. Profumo, T. Soldi, L. Fabbrizzi, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 3873-3875; e) L. J. Kirschenbaum, J. H. Ambrus, G. Atkinson, *Inorganic Chemistry* **1973**, *12*, 2832-2837.
- [17] a) M. L. Simms, J. L. Atwood, D. A. Zatko, *Chemical Communications* **1973**, 46-47; b) L. Coghi, G. Pelizzi, *Acta Crystallographica Section B* **1975**, *31*, 131-134.
- [18] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1465-1477.
- [19] S. Alvarez, M. Lluell, *Dalton Transactions* **2000**, 3288-3303.
- [20] a) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, 2 ed., Wiley, Hoboken, NJ, **2013**, pp. 465-502; b) A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 365-374.

CONCLUSIONES GENERALES

Los resultados obtenidos durante esta Tesis Doctoral han contribuido de forma significativa a ampliar el conocimiento de la química de Ag^{III} . Al final de cada capítulo se recogen las conclusiones más importantes del mismo, pero haremos aquí una recopilación de las conclusiones generales que se pueden extraer de la Tesis en su conjunto.

- a) Se demuestra que el grupo trifluorometilo es un ligando óptimo para estabilizar complejos de Ag^{III} . Utilizando como producto de partida el complejo homoléptico de plata (I) $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]$, hemos obtenido las familias de compuestos de fórmula: $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$, $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ y $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]$ donde X es un halógeno. Todos los complejos, presentan estabilidades moderadas que descienden al disminuir la cantidad de grupos CF_3 unidos al centro de Ag: $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CF}_3)_4] > [\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}] \gg [\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]$.
- b) Al tener acceso a la serie completa de los complejos con halogenuros, $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$, se pudo evaluar la fortaleza del enlace $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{X}$. Llegamos a la conclusión de que dicho enlace es intrínsecamente estable incluso con los halogenuros más pesados y polarizables.
- c) El fluoro-derivado $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ es el primer fluoruro organometálico de Ag^{III} . El ligando fluoruro terminal en este complejo posee carácter nucleófilo. La reacción con tioles (HSR), nos ha permitido detectar la formación de los complejos tiolato: $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgSR}]$. Estos complejos a su vez se descomponen formando el correspondiente trifluorometiltioéter CF_3SR . Por tanto, el fluoro-derivado $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ permite la trifluorometilación de tioles en condiciones suaves.
- d) La geometría de estos compuestos es la planocuadrada, como es esperable para un ion d^8 como Ag^{III} . La comparación de las estructuras de estos complejos con las de sus homólogos de Au^{III} nos permite afirmar que Ag^{III} y Au^{III} tienen radios covalentes similares, al menos con geometría planocuadrada, que es la más abundante en ambos casos.
- e) Hemos observado que los sistemas $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]$ muestran una cierta plasticidad en su geometría. La adición de un equivalente de X^- da lugar a una ampliación en el índice de coordinación. Se pudo caracterizar el derivado pentacoordinado $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]$, que posee una estructura de bipirámide trigonal, sin precedentes en la química de Ag^{III} .
- f) Todos los compuestos sintetizados en la Tesis que se han estudiados mediante métodos teóricos presentan una estructura electrónica con inversión de campo ligando. En particular, el derivado $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]$ es el primer compuesto pentacoordinado para el que se ha descrito esta situación.
- g) Hemos llevado a cabo también el estudio comparativo de la reactividad, la estructura electrónica y la fragmentación unimolecular de la serie de complejos homolépticos de los metales de acuñar $[\text{M}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$). Las variaciones dentro de la serie son puramente cuantitativas y las estructuras electrónicas de todos ellos son cualitativamente análogas. Podemos concluir que no hemos hallado ninguna evidencia ni teórica ni experimental que haga sospechar que el estado de oxidación sea diferente dependiendo del metal. Hemos demostrado también que el enlace M-C en todos los integrantes de la serie experimenta procesos de ruptura homolítica, lo que pone claramente de manifiesto su carácter covalente. Finalmente hemos demostrado que los radicales CF_3^\bullet generados fotoquímicamente se pueden transferir a moléculas orgánicas sencillas.

PUBLICACIONES

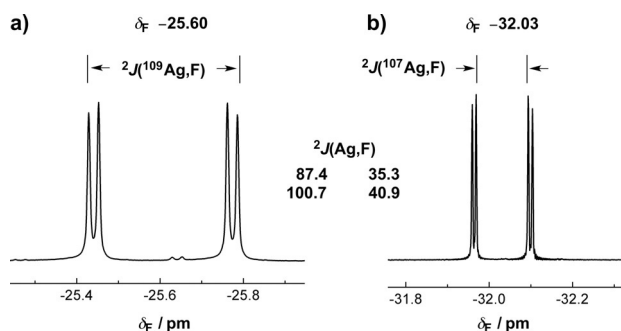


Figure 1. ^{19}F NMR spectra of compounds **1** (a) and **2** (b) in CD_2Cl_2 solution at room temperature with relevant parameters indicated (δ_{F} in ppm; J in Hz). The ratio of the couplings to the ^{109}Ag and ^{107}Ag isotopes in each case is the ratio of their respective gyromagnetic constants: $\gamma(^{109}\text{Ag})/\gamma(^{107}\text{Ag}) \approx 1.15$.

trast to previous indications on the spectroscopic behavior of the $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ anion in more complex systems.^[11] Exchange processes as outlined in Equation (1) promoted by the presence of Ag^+ ions would explain the unresolved broad signal observed in those systems. The $^3J(^{13}\text{C},\text{F})$ and $^4J(\text{F},\text{F})$ values in the silver $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ system (8.0 and ≈ 0 Hz)^[16c] are appreciably smaller than those found in the gold homologue, $[\text{CF}_3\text{AuCF}_3]^-$ (19.5 and 2.2 Hz), meaning that, in these isoleptic compounds, silver transmits the magnetic information between nuclei in facing ligands less efficiently than gold. This feature can be explained on a structural basis, as we will see below.

The crystal structure of compound **1** has been established by X-ray diffraction methods. Since the Ag atom lies across an inversion center, the anion is perfectly linear and the CF_3 groups are staggered about the C–Ag–C line (Figure 2a). Whereas the related complex anions $[\text{AgCl}_2]^-$ are associated in loose dimers in the solid state,^[19] no such tendency is observed in the $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ anions. This denotes little residual electrophilicity for the silver center in the latter organometallic anion. The only crystallographically independent Ag–C bond length (213.3(2) pm) is just marginally longer than that found in the recently reported $[\text{NBu}_4][\text{CF}_3\text{AgCF}_3]$ salt (210.1(1) pm).^[20] Besides, it is indistinguishable from that observed in the perfluoroethyl complex $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ (212.6(7) pm av.),^[19] but significantly shorter than that found in the non-fluorinated derivative $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Ag}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$ (218.0(7) pm av.).^[21]

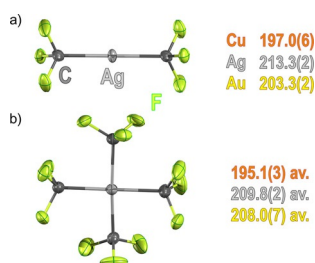


Figure 2. Displacement-ellipsoid diagrams (50% probability) of the homoleptic $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ and $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ anions as found in single crystals of **1** and **2**, respectively. Interatomic M–C distances (pm) for all the coinage metals are compared as indicated. The Ag(I) and Au(I) salts are isomorphous.

The M–C bond lengths found in the $[\text{CF}_3\text{MCF}_3]^-$ anions for all three coinage metals are given in Figure 2a. The Ag–C bond is the longest within the series, being substantially longer than the corresponding Au–C bond.^[12] This feature is due to relativistic gold contraction, which is especially conspicuous in the Au(I) ion.^[22] Crystals of the silver compound **1** are isomorphous with those of the gold complex $[\text{PPh}_4][\text{CF}_3\text{AuCF}_3]$ and, because both X-ray diffraction data sets have been measured at the same temperature (100 K), the comparison of the corresponding M–C bond distances is particularly meaningful. The M–C bond elongation observed for Ag versus Au might be responsible for the decrease in the $^3J(^{13}\text{C},\text{F})$ and $^4J(\text{F},\text{F})$ values noted above.

The higher-valent compound $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ (**2**) is obtained by a one-pot treatment of compound **1** with an oxidizing agent, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, and a trifluoromethylating reagent, namely the $\text{CF}_3\text{SiMe}_3/\text{CsF}$ system (Scheme 1 b). This simple method has two major advantages over the original procedure outlined in Scheme 1 a. First, the use of toxic cadmium reagents is avoided, and second, but not less important, a simple salt is obtained (**2**) instead of a mixed-valence $\text{Ag}^I/\text{Ag}^{\text{III}}$ compound (**A**). The absence of Ag^+ ions in the final product substantially enhances its stability. Thus, whereas compound **2** melts at 135 °C and decomposes at 188 °C (Figure S4), compound **A** decomposes already at 94 °C.^[11]

The room-temperature ^{19}F NMR spectrum of compound **2** (Figure 1 b) is similar to that reported for compound **A**.^[11] Coupling to the ^{107}Ag and ^{109}Ag nuclei is significantly smaller than that observed in the parent compound **1** (Figure 1 a). This lowering results from a decrease upon oxidation of the s character in the bonding orbitals connecting the coupled nuclei. This feature is commonly observed not only in the case of silver, but also in various other metals,^[23] and will be discussed further on.

In the solid state, the $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ anion is virtually square-planar (Figure 2 b), as established by single-crystal X-ray diffraction methods. Little deviation from the ideal D_{4h} local symmetry is observed, as indicated by the low value of the continuous shape measure obtained for the AgC_4 core: $S(\text{SP-4}) = 0.084$.^[24] In contrast, the homologous copper derivative $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ shows appreciable D_{2d} distortion with $S(\text{SP-4}) > 1$ in various salts.^[9] The Ag–C bond distance (209.8(2) pm av.) is similar to that found in the $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ salt (210.1(4) pm av.), which was obtained by electrocrystallization,^[25] and slightly shorter than that found in the linear parent species **1** (213.3(2) pm). It is also appreciably longer than the Cu–C bond distance in $[\text{PPh}_4][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ (195.1(3) pm av.),^[9a] but indistinguishable within the experimental error from the Au–C bond length in $[\text{NBu}_4][\text{Au}(\text{CF}_3)_4]$ (208.0(7) pm av.).^[12] Similar covalent radii for Ag^{III} and Au^{III} had already been noticed.^[26] This feature is in line with relativistic contraction being less effective in Au^{III} (d^8) than in Au^{I} (d^{10}).^[27]

The equilibrium geometries of the homoleptic anions $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ and $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ in the gas phase (Figure S5) have been calculated at the DFT/M06/Def2-QZVPD level and their electronic structures have been analyzed (see the Supporting Information for details). The most relevant energy levels ob-

tained for the $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ species are given in Figure 3 with proper symmetry labeling. The relative contribution from the metal and the ligands to each molecular orbital is also indicated. It is apparent that the main contribution to the HOMO and

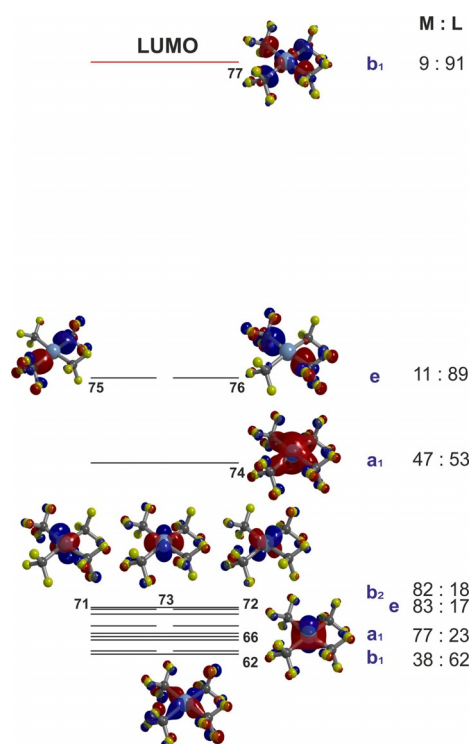


Figure 3. Energy levels calculated for the $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ species with symmetry labeling and indication of the metal (M) and ligand (L) contribution (%) to the most relevant valence orbitals.

LUMO levels is from the ligand orbitals. The near lower level has almost equal contribution from the metal and the ligands and has full symmetry (a_1). The next orbitals ($b_2 + e$) derive from the t_{2g} threefold in typical octahedral symmetry,^[28] have a larger contribution from the metal and are readily identified as the metal d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz} orbital set. The nearly degenerate state of these orbitals is striking because this feature is more suited to a just slightly elongated octahedral geometry.^[28] Lower in energy and with full symmetry (a_1) is the level contributed mainly by the metal d_{z^2} orbital. Even lower in energy lies the molecular orbital (b_1) associated to the metal $d_{x^2-y^2}$ orbital having also an important ligand contribution. This arrangement, where the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ twofold lies below the d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz} threefold denotes ligand-field inversion and is comparable to that found in the lighter homologue $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$.^[8] Both systems, however, show significant differences at the fine level. Ligand-field inversion, occurring mainly in late transition metals, seems to be related to the progressive stabilization of d orbitals along each chemical period. It has been presented as a necessary stage between standard ligand-field splitting found in most transition metals and hypervalency occurring in p elements.^[8]

A natural bond orbital (NBO) analysis of the electronic structures of the $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ and $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ anions has also been carried out. The ionicity factor, i_p , of the Ag– CF_3 bond lowers from 0.655 in the former to 0.592 in the latter, denoting higher covalency in the oxidized species. It is worth noting that even the Ag–F bond shows higher covalency in the homologous $[\text{AgF}_4]^-$ anion than in related lower-valent species.^[29] The Ag–C bond in the low-valent linear anion has the following s contributions: Ag(s) 7.49% and C(s) 28.22%. The s contribution to the Ag–C bond is lowered in the square-planar species both at the metal and at the donor atom: Ag(s) 4.96% and C(s) 25.07%. This lowering in s character upon oxidation is in keeping with the smaller $^2J(^{107/109}\text{Ag}, \text{F})$ values experimentally observed in the oxidized compound **2** when compared to the parent species **1** (Figure 1). Thus, the coupling decrease occurs even though the Ag–C bond shortens upon oxidation (Figure 2) and must be therefore attributed to the indicated s character variation, once ensured that the C–F bond suffers little change.

In summary, $[\text{PPh}_4][\text{CF}_3\text{AgCF}_3]$ (**1**) provides a convenient entry to the homoleptic trifluoromethyl silver(III) derivative $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$ (**2**). The use of a bulky cation with low electrophilicity such as $[\text{PPh}_4]^+$ greatly enhances the stability of the corresponding trifluoromethyl silver salts. The structure of the $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ anion is virtually square planar with local AgC_4 symmetry near to ideal D_{4h} (Figure 2b). Its electronic structure reveals unconventional ligand-field inversion.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish MINECO/FEDER (Project CTQ2015-67461-P) and the Gobierno de Aragón and Fondo Social Europeo (Grupo de Referencia E17_17R: *Química Inorgánica y de los Compuestos Organometálicos*). The Instituto de Biocomputación y Física de Sistemas Complejos (BIFI) and the Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA) are gratefully acknowledged for generous allocation of computational resources. D.J.-S. thanks the Spanish Ministerio de Economía, Industria y Competitividad for a grant (BES-2016-078732).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: highest oxidation states · homoleptic · ligand-field inversion · organosilver · silver(III)

- [1] a) P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 831; b) P. Karen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4716; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4798; c) P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 1017.
- [2] G. Aullón, S. Alvarez, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123*, 67.
- [3] S.-X. Hu, W.-L. Li, J.-B. Lu, J. L. Bao, H. S. Yu, D. G. Truhlar, J. K. Gibson, J. Marçalo, M. Zhou, S. Riedel, W. H. E. Schwarz, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3242; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3297.
- [4] S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 606.
- [5] W. Levason, M. D. Spicer, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 45.

- [6] a) R. Hoffmann, *Am. Sci.* **2001**, *89*, 311; b) W. Grochala, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2742; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2816.
- [7] M. A. García-Monforte, S. Martínez-Salvador, B. Menjón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4945.
- [8] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill III, T. Zeng, G. Manca, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8173.
- [9] a) A. M. Romine, N. Nebra, A. I. Kononov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2745; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2783; b) D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1555.
- [10] a) R. C. Walroth, J. T. Lukens, S. N. MacMillan, K. D. Finkelstein, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1922; b) J. P. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 986; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1076; c) M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 986; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1076; d) J. P. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 80; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 112.
- [11] W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 589.
- [12] S. Martínez-Salvador, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14540.
- [13] U. Preiss, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1639.
- [14] a) J. A. Schlueter, *Top. Organomet. Chem.* **2009**, *27*, 1; b) U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5203; c) J. A. Schlueter, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, B. Hoge, R. Eujen, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 781.
- [15] a) M. Altmeyer, R. Valentí, H. O. Jeschke, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 245137; b) J. A. Schlueter, L. Wiehl, H. Park, M. de Souza, M. Lang, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16308.
- [16] a) D. Naumann, W. Tyrre, F. Trinius, W. Wessel, T. Roy, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 131; b) R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3160; c) R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1464; d) R. Eujen, B. Hoge, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 707.
- [17] S. Weske, R. A. Hardin, T. Auth, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, C. A. Ogle, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5086.
- [18] S. Martínez de Salinas, A. L. Mudarra, J. Benet-Buchholz, T. Parella, F. Maseras, M. H. Pérez-Temprano, *Chem. Eur. J.* **2018**, <https://doi.org/10.1002/chem.201802586>.
- [19] S. Aboukacem, W. Tyrre, I. Pantenburg, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, *36*, 141.
- [20] S. Martínez de Salinas, A. L. Mudarra, J. Benet-Buchholz, T. Parella, F. Maseras, M. H. Pérez-Temprano: Experimental Crystal Structure Determination CCDC 1588501, **2018**, <https://doi.org/10.5517/ccdc.csd.cc1q9yzy>.
- [21] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 870.
- [22] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006.
- [23] a) J. M. Ernsting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 721; b) C. F. Shaw III, in *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), belonging to *Patai's Chemistry of Functional Groups*, Wiley, Chichester, **1999**, Ch. 4, pp. 67–101; c) P. S. Pregosin, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1986**, *17*, 285; d) P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247.
- [24] a) S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693; b) J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 190.
- [25] U. Geiser, J. A. Schlueter, J. D. Dudek, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 1779; BEDT-TTF = 3,4,3',4'-bis(ethylenedithio)-2,2',5,5'-tetrathiafulvalene.
- [26] A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6517; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6627.
- [27] a) P. Schwerdtfeger, M. Lein, in *Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences* (Ed.: F. Mohr), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, Ch. 4, pp. 183–247; b) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3411.
- [28] The ligand-field splitting in square-planar geometry derives from the octahedral case by gradual elongation of the axial ligands to infinity: M. Gerloch, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 117.
- [29] W. Grochala, R. G. Egdell, P. P. Edwards, Z. Mazej, B. Žemva, *ChemPhys-Chem* **2003**, *4*, 997; see also Ref. [6].

 Manuscript received: June 8, 2018

Revised manuscript received: June 26, 2018

Accepted manuscript online: July 6, 2018

Version of record online: August 16, 2018

Metal Complexes

International Edition: DOI: 10.1002/anie.201903496
German Edition: DOI: 10.1002/ange.201903496M–C Bond Homolysis in Coinage-Metal $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ Derivatives

Miguel Baya, Daniel Joven-Sancho, Pablo J. Alonso, Jesús Orduna, and Babil Menjón*

Dedicated to Professor Pablo Espinet on the occasion of his 70th birthday

Abstract: A comparative study of the homoleptic $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ complexes of all three coinage metals ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) reveals that homolytic M–C bond cleavage is favoured in every case upon excitation in the gas phase (CID-MS²). Homolysis also occurs in solution by photochemical excitation. Transfer of the photogenerated CF_3^\cdot radicals to both aryl and alkyl carbon atoms was also confirmed. The observed behaviour was rationalized by considering the electronic structure of the involved species, which all show ligand-field inversion. Moreover, the homolytic pathway constitutes experimental evidence for the marked covalent character of the M–C bond. The relative stability of these M–C bonds was evaluated by energy-resolved mass spectrometry (ERMS) and follows the order $\text{Cu} < \text{Ag} \ll \text{Au}$. The qualitatively similar and rather uniform behaviour experimentally observed for all three coinage metals gives no ground to suggest variation in the metal oxidation state along the group.

The trifluoromethyl group is a much desired substituent in medicinal and agricultural chemistry.^[1,2] Its singular properties led Ritter and co-workers to present it as a distinct functional group rather than just a substituted methyl moiety.^[2] In organometallic chemistry, it further acts as an intriguing ligand^[3] able to induce ligand-field inversion in late-transition-metal complexes.^[4] Most surprisingly, it furnishes a unique series of homoleptic $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ compounds of the coinage metals ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) in oxidation state III (Scheme 1a).^[5–7] These compounds exhibit unusually high stability and behave as weakly coordinating anions,^[8] a quality that has been much exploited in the preparation of superconducting materials.^[9]

Whereas the heaviest $[\text{Au}(\text{CF}_3)_4]^-$ derivative arises little suspicion, the oxidation state of the lightest $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ derivative has been much debated.^[4,10–13] In fact, despite considerable effort to ascertain the bonding scheme of this organocopper derivative, this question still remains unanswered. The original formulation by Snyder (Scheme 1b)



Scheme 1. Homoleptic coinage metal(III) trifluoromethyl compounds (a) and bonding scheme suggested by Snyder for the copper derivative (b).^[10]

describes the $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ complex as being formed by the interaction of the linear organocopper(I) species $[\text{CF}_3\text{CuCF}_3]^-$ with two additional ionic ligands bearing opposite charges: CF_3^+ and CF_3^- .^[10] Averaging out the global charge ascribed to the donor system over the four ligands results in $(\text{CF}_3)^{0.5-}$ donors, which interact with the metal centre in an almost ionic way (> 80–95%).^[10,11a] This bonding scheme has been confirmed recently,^[12] but with some emphasis put on the covalent character of the Cu–C bond, as already pointed out by Kaupp and von Schnering.^[11b] Recent experimental spectroscopic measurements on $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ salts also gave apparently conflicting results.^[13,14] Following X-ray electron density studies, the estimated atomic charge on the copper atom is close to +1.^[12] This estimate, however, by no means alters the oxidation state of the metal, which is assigned by pure convention.^[15,16] It has further been suggested that the $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ anions would act as electrophilic trifluoromethylation agents, that is, as CF_3^+ sources if they were true d¹⁰ entities (Scheme 1b).^[12] In order to shed some light on the nature of the M–C bonds in all three coinage-metal derivatives $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), we now report a comparative study of their decomposition pathways upon excitation using a combined experimental and theoretical approach.

The lower-energy fragmentation pathways operating in the singly charged $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ ions (**1a–1c**) in the gas phase were determined by multistage mass spectrometry (MSⁿ) experiments under collision-induced dissociation (CID) conditions.^[17] The intrinsic decomposition mechanism observed at the unimolecular level (Figure 1) will provide an experimental gauge of the nature of the M–C bond. Extrusion of CF_2 was observed only in the case of the gold derivative **1c** (Figure 1c). This non-reductive process (path *i* in Figure 1d) gives rise to the organogold(III) fluoride complex $[(\text{CF}_3)_3\text{AuF}]^-$, which we isolated recently as the $[\text{PPh}_4]^+$ salt.^[18] Otherwise, the observed fragmentation patterns are very simple and uniform for all three compounds **1a–1c**. They all consist of apparent C_2F_6 elimination and formation of the corresponding $[\text{CF}_3\text{MCF}_3]^-$ ions (path *iii* in Figure 1d). In principle, this would be in keeping with the behaviour

[*] Dr. M. Baya, M. Sc. D. Joven-Sancho, Dr. B. Menjón
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)
CSIC-Universidad de Zaragoza
C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza (Spain)
E-mail: menjon@unizar.es

Prof. Dr. P. J. Alonso, Dr. J. Orduna
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)
CSIC-Universidad de Zaragoza
C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza (Spain)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.201903496>.

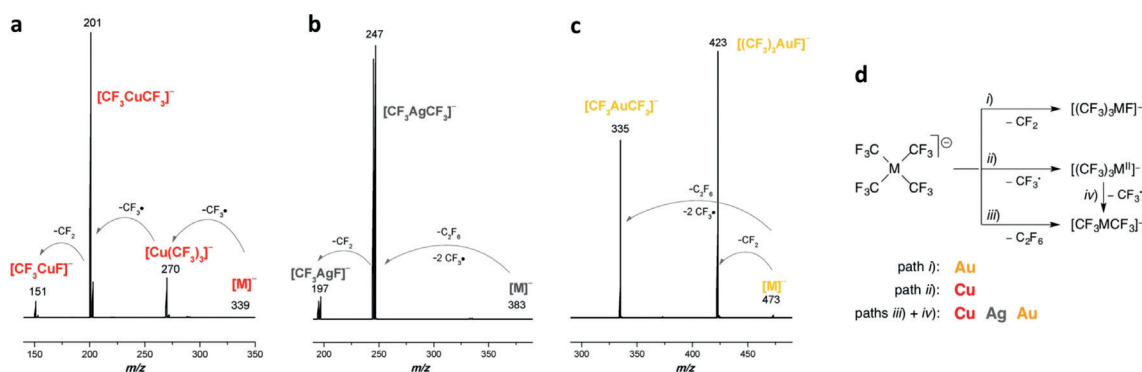


Figure 1. Quadrupole ion-trap MS² results of the collision-induced dissociation of the $[M(CF_3)_4]^-$ anions **1a–1c**. In every case, the parent ion is labelled $[M]^-$: M = Cu (a), Ag (b), Au (c). Indicated are also the overall fragmentation paths (d) accounting for the experimentally observed peaks.

observed for the unstable non-fluorinated $[Ag(CH_3)_4]^-$ species, which was recently described as a concerted elimination of ethane.^[19] It is worth noting, however, that in the case of the trifluoromethyl copper compound **1a** (Figure 1 a), the experimental detection of the three-coordinate $[Cu(CF_3)_3]^-$ species (m/z 270) requires homolytic cleavage of the Cu–C bond (path *ii* in Figure 1 d). This led us to consider that in the trifluoromethyl case, the reductive process might perhaps not proceed in a concerted way, but rather be the result of the stepwise dissociation of $CF_3\cdot$ radicals.^[20] We want to emphasize that we never observed any evidence for CF_3^+ or CF_3^- ionic dissociation.

The feasibility of the fragmentation paths indicated in Figure 1 d has been mapped by theoretical methods (see the Supporting Information, Schemes S1–S3), and their energy profiles have been estimated at a high level of calculation (Table S1). The reductive elimination of CF_3-CF_3 is very exergonic indeed ($\Delta G^\circ < -35$ kcal mol⁻¹) because of the high stability of the formed C–C bond. However, the concerted process involves very large activation barriers, which make it energetically expensive with ΔG^\ddagger values of 40.9 (Cu) < 47.2 (Ag) \ll 71.5 kcal mol⁻¹ (Au). In turn, no transition state is required in the heterolytic cleavage of the M–CF₃ bonds in either sense resulting in CF_3^- or CF_3^+ dissociation. Such processes, however, are severely endergonic and therefore unrealistic. The least energetically demanding dissociation process involves homolytic cleavage of the M–CF₃ bonds, which results in $CF_3\cdot$ dissociation and concomitant formation of the unsaturated divalent species $[M(CF_3)_3]^-$. The energies calculated for homolytic M–C dissociation (Table S1) follow the order: ΔG° 28.9 (Cu) < 31.6 (Ag) \ll 47.2 kcal mol⁻¹ (Au).

The unsaturated species $[M^{II}(CF_3)_3]^-$ (**2a–2c**) are crucial in the process under study. Their most favoured geometry, as optimized by calculations, is a T-shaped structure with the M–C distance in the stem being substantially longer than those in the cross (Figure S20). The difference is less pronounced in the copper compound **2a**, which also shows appreciable trigonal distortion. The spin density distribution in these open-shell species (Figure 2) was assigned using calculated Mulliken charges and populations (Table S2). It was found that the spin density is located mainly along the stem axis in the lighter species **2a** and **2b** (ca. 80%) and entirely on the stem axis in the heavier gold homologue **2c** (100%). The

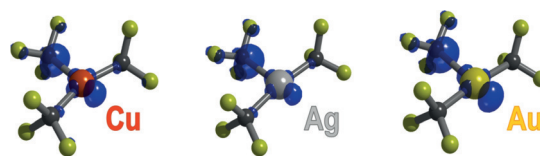


Figure 2. Spin density contours of the $[M(CF_3)_3]^-$ anions **2a–2c** according to the Mulliken charges and populations given in Table S2. Optimized structures are shown in Figure S20. Given the T-shaped structure (*T5-3*), the unique position *trans* to the void is termed “stem” as opposed to the “cross” positions.

share of the unpaired electron between the metal and the stem CF_3 ligand largely varies from one metal to another. In the silver case (**2b**), most of the spin density is delocalized over the ligands (ca. 80%) with roughly 60% located at the stem CF_3 group. This large dissymmetry results in substantial elongation and weakening of the stem M–CF₃ bond. Thus dissociation of an additional $CF_3\cdot$ radical (path *iv* in Figure 1 d) occurs at virtually no energy cost in the silver derivative **2b** ($\Delta G^\circ \approx 0$ kcal mol⁻¹) and is even slightly favoured in the gold case **2c** ($\Delta G^\circ -3.4$ kcal mol⁻¹). This explains why the unsaturated species $[Ag(CF_3)_3]^-$ and $[Au(CF_3)_3]^-$ were not experimentally detected among the CID products of the parent complexes **1b** and **1c** (Figure 1 b,c). In contrast, the higher stability (Table S1) of the copper entity $[Cu(CF_3)_3]^-$ (**2a**) enables its experimental detection in the tandem mass spectrum of **1a** (Figure 1 a).

In order to confirm our theoretical estimates, we carried out an experimental evaluation of the M–C bond strength in compounds **1a–1c** by energy-resolved mass spectrometry (ERMS).^[21] The results obtained^[22] are shown in Figure 3. It can be seen that for the lighter compounds **1a** and **1b**, the collision energies required for complete dissociation are very similar, whereas for the heaviest homologue **1c**, much higher energies were needed. As the open-shell species $[M^{II}(CF_3)_3]^-$ (**2a–2c**) readily undergo $CF_3\cdot$ dissociation at low cost, the threshold in the two-step radical dissociation model (paths *ii* and *iv* in Figure 1 d) is marked by the first step. Hence, the ERMS results (Figure 3) provide a reliable measure of the relative M–C bond strengths within the series: Cu < Ag \ll Au.^[23]

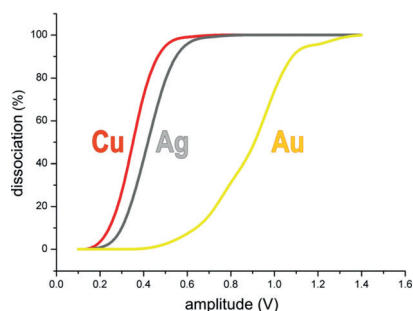


Figure 3. Energy-resolved mass spectra (ERMSs) of the $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ anions **1a–1c**. Represented here is the relative abundance of the elimination product versus the applied amplitude (see Figure S17).

The heavier-metal derivatives **1b** and **1c** show marked structural similarity owing to the virtually identical covalent radii of Ag^{III} and Au^{III} .^[6a,7a] Their substantially different stabilities must therefore be related to their electronic structure. We recently calculated the electronic structure of the silver complex **1b**,^[6a] and the copper compound **1a** has itself been the object of intensive calculations.^[4,10–13] We now focused on the heaviest derivative **1c** and its relationship with its lighter homologues (Figure 4). It was found that the gold derivative **1c** also exhibits ligand-field inversion^[4] like its lighter homologues. Compared to the standard splitting usually found in square-planar d^8 complexes, they all show an upside-down arrangement of the molecular orbitals with higher d metal contribution (Figure S19). Of utmost importance is also the fact that these orbitals appear to be substantially stabilized and buried in the lower energy levels. The frontier orbitals, which are the most chemically relevant, are mainly contributed by the ligands and the $6s$ metal orbital in the gold case (LUMO with full a_1 symmetry) owing to relativistic stabilization.^[24] This means that electron promotion from the HOMO to the LUMO, which has σ^*

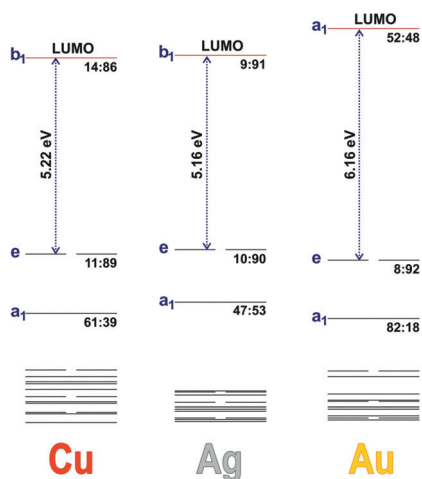
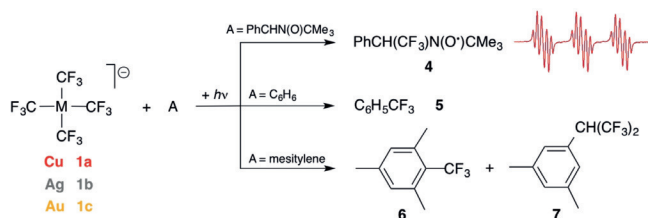


Figure 4. Electronic structures calculated at the DFT/M06 level of theory for the $[M(\text{CF}_3)_4]^-$ anions **1a–1c** with indication of the HOMO–LUMO energy gaps obtained in each case ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$). The percental M/L contribution to each level is given together with the corresponding symmetry label. Lower-energy levels are given in detail in Figure S19.

antibonding character, should result in the destabilization of the $M\text{–C}$ σ -bond system. This bonding picture is in line with the radical pathway suggested to rationalize the dissociation processes in the gas phase. Moreover, the calculated HOMO–LUMO gap is comparable for copper and silver, and significantly larger for gold (Figure 4). This trend is also in line with the experimentally obtained ERMS results (Figure 3). It is worth noting that the stability of the gold compound **1c** is so high that in this case, $\alpha\text{–F}$ elimination (CF_2 extrusion) becomes competitive with $M\text{–C}$ homolysis. Both processes require comparable calculated energies ($\Delta G^\circ \approx 48 \text{ kcal mol}^{-1}$) and were in fact experimentally observed in the gold complex (Figure 1c).

To corroborate the soundness of the theoretical model and to explore its relevance, we attempted to promote $M\text{–C}$ bond homolysis also in the condensed phase by using photochemical activation. As the CF_3^\cdot radical is a highly reactive short-lived transient species,^[25] it is best detected by using the spin-trapping technique.^[26] Solutions of compounds **1a–1c** also containing the spin trap $\text{PhCH}=\text{N}(\text{O})\text{CMe}_3$ were EPR-silent when prepared and registered in the dark. Upon irradiation, however (Scheme 2), intense and well-defined



Scheme 2. The formation of CF_3^\cdot radicals upon irradiation of compounds **1a–1c** was confirmed by spin trapping (EPR). Transfer to typical arenes is also demonstrated. Yields and product distributions are given in Table 1.

EPR signals corresponding to the addition radical $\text{PhCH}(\text{CF}_3)\text{N}(\text{O})\cdot\text{CMe}_3$ (**4**) were readily observed (Figures S12–S14). The rich signal splitting caused by hyperfine coupling to the $\alpha\text{–}^{14}\text{N}$, one $\beta\text{–}^1\text{H}$, and three $\gamma\text{–}^{19}\text{F}$ nuclei, all with non-zero nuclear spin ($I \neq 0$), is characteristic of the assigned radical (Figure S15),^[27] and constitutes unequivocal evidence for CF_3^\cdot radical generation. Different excitation sources were used, namely short- and long-wavelength UV lamps, as well as natural daylight or an artificial sunlight emulator (see the Experimental Section). The results obtained consistently show the formation of CF_3^\cdot radicals in all cases, with just slight variations depending on the excitation source used.^[28]

The photogenerated CF_3^\cdot radicals can also be transferred to simple organic molecules, showing therefore some potential synthetic use. Thus irradiation of **1a–1c** in the presence of benzene as the most typical arene furnished $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (**5**) in modest yields (Scheme 2). When mesitylene was used instead, trifluoromethylation was observed to take place not only at the ring $\text{C}(\text{sp}^2)$ carbon atoms (**6**), but also at the methyl $\text{C}(\text{sp}^3)$ atoms (**7**).^[29] Given the current interest in installing CF_3 groups in organic molecules, we hope that this procedure can be further improved and extended. It is worth noting that

Table 1: The extent of CF₃ transfer [%] from the organometallic [M(CF₃)₄][−] entity to the organic substrate after 1 h irradiation in CD₂Cl₂ solution at room temperature.

Excitation radiation	M	Benzene ^[a]		Mesitylene ^[a]	
		PhCF ₃	PhCF ₂ CF ₃	MesCF ₃	7
UVA ^[b]	Cu	33	13	20	4 ^[c]
	Ag ^[d]	15	<1	8	48
	Au	2	<1	2	<1
UVC ^[b]	Cu	12	2	9	4 ^[c]
	Ag ^[d]	22	<1	32	28
	Au	4	<1	4	<1

[a] Better yields of PhCF₃ (73%) or MesCF₃ (60%) were obtained using (4-AcC₆H₄)N(Tf)₂ as a CF₃[•] radical source, but substantially longer irradiation times (12 h) were required (see Ref. [30a]). [b] UVA radiation spans the 320–390 nm range; UVC centred at 265 nm. [c] Traces of 3,5-Me₂C₆H₃-CH₂CF₃ were also observed. [d] Significant amounts of the monovalent linear complex [CF₃AgCF₃][−] (**3b**) were observed: 40% (UVA) and 24% (UVC); see, for instance, Figure S2.

prolonged thermal treatment of **1b** with C₆H₆ in the dark resulted in no detectable CF₃ transfer. The fact that chemical transformations induced by photochemical activation are usually achieved under much milder conditions than by thermal activation is a primary reason for the recent upsurge in the study of radical reactivity.^[30]

In summary, the importance of radical reactivity in the chemistry of the homoleptic trifluoromethyl complexes of trivalent coinage metals [M(CF₃)₄][−] (**1a–1c**; M = Cu, Ag, Au) has been demonstrated. All three compounds show rather homogeneous behaviour, with the observed differences being quantitative rather than qualitative in character. Thus there is no reason to set the copper compound **1a** apart from its heavier-metal homologues **1b** and **1c**. In fact, their electronic structures all show ligand-field inversion as a distinctive feature (Figures 4 and S19). Perhaps the most important implication of this unusual electronic arrangement is that the frontier orbitals, the HOMO and LUMO, are deeply involved in the M–C bond system. This is of major chemical relevance. We have demonstrated here that population of the LUMO induced by thermal or photochemical activation results in homolytic cleavage of the M–C bonds. Homolytic splitting gives experimental evidence for the marked covalent character of the M–C bond in these high-valent compounds and denotes a breakdown of the ionic model (Scheme 1 b).^[10]

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish MICIU/FEDER (Project PGC2018-094749-B-I00) and the Gobierno de Aragón (Groups E14_R17 and E17_R17). We are indebted to ICMA researchers Dr. Carlos Sánchez and Dr. Santiago Franco for the use of valuable equipment. The Instituto de Biocomputación y Física de Sistemas Complejos (BIFI) and the Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA) are acknowledged for the allocation of computational resources. D.J.-S. also thanks the Spanish MICIU for a grant (BES-2016-078732).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: coinage metals · homolysis · ligand-field inversion · radicals · trifluoromethyl substituents

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9954–9958
Angew. Chem. **2019**, *131*, 10059–10063

- [1] S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2012**, *90* (9), 10.
- [2] T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470.
- [3] a) J. Gil-Rubio, J. Vicente, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19432; b) M. A. García-Monforte, S. Martínez-Salvador, B. Menjón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4945.
- [4] Ligand-field inversion arises when the metal d orbitals are substantially stabilized with respect to those contributed by the ligands, and involves inversion of the standard ligand-field splitting for any given geometry; see: R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill III, T. Zeng, G. Manca, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8173.
- [5] a) A. M. Romine, N. Nebra, A. I. Konovalov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2745; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2783; b) D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1555.
- [6] a) D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13098; b) W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 589.
- [7] a) S. Martínez-Salvador, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14540; b) J. A. Schlueter, J. M. Williams, U. Geiser, J. D. Dudek, S. A. Sirchio, M. E. Kelly, J. S. Gregar, W. H. Kwok, J. A. Fendrich, J. E. Schirber, W. R. Bayless, D. Naumann, T. Roy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1311.
- [8] U. Preiss, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1639.
- [9] a) J. A. Schlueter, *Top. Organomet. Chem.* **2009**, *27*, 1; b) U. Geiser, J. A. Schlueter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5203.
- [10] J. P. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 80; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 112.
- [11] a) J. P. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 986; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1076; b) M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 986; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1076.
- [12] C. Gao, G. Macetti, J. Overgaard, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2133.
- [13] R. C. Walroth, J. T. Lukens, S. N. MacMillan, K. D. Finkelstein, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1922.
- [14] C. M. Lemon, M. Huynh, A. G. Maher, B. L. Anderson, E. D. Bloch, D. C. Powers, D. G. Nocera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2176; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2216.
- [15] a) P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 831; b) P. Karen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4716; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4798; c) P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 1017.
- [16] The fundamental difference between atomic charge and oxidation state has already been clearly outlined and conveniently discussed; see: G. Aullón, S. Alvarez, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123*, 67; see also Ref. [11b].
- [17] R. A. J. O'Hair, *Chem. Commun.* **2006**, 1469.
- [18] A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6919.
- [19] S. Weske, R. A. Hardin, T. Auth, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, C. A. Ogle, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5086.
- [20] Complexes [CF₃AuX₃][−] (X = Cl, Br) have also been found to undergo CF₃[•] dissociation in the gas phase, giving rise to [AuX₃][−]; see: M. Baya, A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador,

- A. Martín, J. M. Casas, B. Menjón, J. Orduna, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1514.
- [21] The ERMS technique enables one to evaluate the strength of individual bonds within chemical compounds of certain complexity; see: a) E. Altuntaş, A. Winter, A. Baumgaertel, R. M. Paulus, C. Ulbricht, A. C. Crecelius, N. Risch, U. S. Schubert, *J. Mass Spectrom.* **2012**, *47*, 34; b) E. Altuntaş, A. Winter, A. Crecelius, U. S. Schubert, Bruker App Note ET-34, **2012**.
- [22] In an ion-trap mass spectrometer, the mass-selected $[M(CF_3)_4]^-$ anions were subjected to CID conditions under variable collision energies, which were gradually increased up to the point where the parent complex was totally dissociated (see the Experimental Section).
- [23] The energy required to promote CF_2 extrusion from the monovalent linear $[CF_3MCF_3]^-$ complexes (**3a–3c**) was also evaluated (Figure S18). In this case, the values obtained follow the order $Cu^I < Ag^I \approx Au^I$.
- [24] P. Schwerdtfeger, M. Lein in *Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences* (Ed.: F. Mohr), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, Chapter 4, pp. 183–247.
- [25] a) W. R. Dolbier, Jr., *Top. Curr. Chem.* **1997**, *192*, 97; b) W. R. Dolbier, Jr., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1557.
- [26] E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 31.
- [27] E. G. Janzen, B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5909.
- [28] The heavier-metal systems **1b** and **1c** show very clean and simple responses to irradiation. In the copper system **1a**, however, an additional radical signal of minor intensity was always observed, which has been analysed (Figure S16), but not yet identified.
- [29] Better results were obtained with the lighter metal agents **1a** and **1b** (Table 1). Transfer with the gold complex **1c** is less efficient, probably because of its higher stability.
- [30] a) E. Torti, S. Protti, M. Fagnoni, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4144; b) J. Lin, Z. Li, J. Kan, S. Huang, W. Su, Y. Li, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14353; c) T. Koike, M. Akita, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1937; d) J. W. Beatty, J. J. Douglas, K. P. Cole, C. R. J. Stephenson, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7919; e) A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8950; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9082; f) A. T. Parsons, S. L. Buchwald, *Nature* **2011**, *480*, 184.

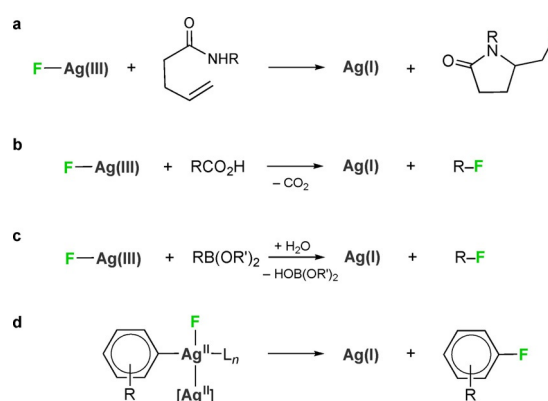
Manuscript received: March 21, 2019
Revised manuscript received: May 3, 2019
Accepted manuscript online: May 16, 2019
Version of record online: June 7, 2019

Organometallic Chemistry

The First Organosilver(III) Fluoride, $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ Daniel Joven-Sancho,^[a] Miguel Baya,^[a] Antonio Martín,^[a] Jesús Orduna,^[b] and Babil Menjón*^[a]

Dedicated to Dr. Milagros Tomás on the occasion of her 65th birthday

Abstract: Organosilver(III) fluoride complexes have been assigned a key role in different fluorination processes. To the best of our knowledge, however, none of them seem to have been isolated or even detected thus far. Here we report on the successful synthesis of the trifluoromethyl derivative $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$, which has been isolated in high yield. The thermodynamic stability of the Ag–F bond is shown by calculation and demonstrated by multistage mass spectrometry (MS^n) under collision-induced dissociation (CID) conditions. Nevertheless, the substantial elongation found in the Ag–F bond (X-ray) is correlated with a marked nucleophilic character of the terminal F ligand. This Ag–F bond is, in fact, quite reactive: it suffers hydrolysis and is also solvolyzed by thiols.



Scheme 1. Selected silver-mediated fluorination processes in which fluoride intermediates of high-valent silver have been invoked: a) Ref. [5a], b) Ref. [5b], c) Ref. [5c], d) Ref. [6].

Silver-mediated fluorination of organic molecules is attracting much current interest in chemical synthesis owing to an advantageous combination of activity and selectivity.^[1] The binary fluoride AgF_2 is known to behave as a strong fluorinating agent towards organic substrates.^[2,3] Moreover, along with the monovalent binary fluoride AgF ,^[1,4] there is a number of Ag^{I} -mediated processes operating in the presence of electrophilic fluorinating reagents, where organometallic Ag^{II} and mainly Ag^{III} fluorides bearing both the Ag–C and Ag–F functionalities have been recently invoked as key intermediates (Scheme 1).^[5,6] The fact that fluoride forms labile bonds with coinage metals makes this kind of compound very attractive from the reactivity point of view, but at the same time, difficult to isolate. As a matter of fact, no organosilver(III) fluoride seems to have been isolated or even detected to date.^[7] This is in sharp contrast with the field of organogold fluorides, which emerged in the early years of the present century and is rapidly

developing.^[8] It is also worth noting that Ag^{III} is the highest oxidation state currently available for silver.^[9,10]

The only well-established organosilver fluorides of molecular nature reported to date,^[11] namely $(\text{SIDipp})\text{AgF}$ and $[(\text{SIDipp})\text{Ag}]_2(\mu\text{-F})[\text{BF}_4]$, contain silver(I) centers stabilized by NHC-ligands.^[12] The lack of precedents in silver(III) chemistry can be ascribed to the unavailability of suitable synthetic methods, which is probably related to the higher lability of silver compared to gold. The substantially faster reaction kinetics usually achieved with silver together with its much lower price makes this 4d coinage metal a very attractive, promising and competitive system.^[13] Interestingly, the importance of Ag^{III} intermediates in silver-catalyzed C–X, C–C, C–N, and C–O cross-couplings was recently demonstrated.^[14] The handful of organosilver(III) compounds currently known are only stabilized by either macrocyclic ligands^[15] or by fluorinated methyl groups.^[16] In fact, the non-fluorinated complexes $[(\text{CH}_3)_3\text{Ag}]^-$ and $[(\text{CH}_3)_4\text{Ag}]^-$ were found to be unstable.^[17] On the other hand, aside from the paramagnetic phase Cs_2KAgF_6 ,^[18] the known silver(III) fluorides are restricted to the binary compound AgF_3 and a number of salts of its diamagnetic $[\text{AgF}_4]^-$ complex anion.^[19] We report now on the synthesis and structural characterization of an organosilver(III) fluoride, which is, as far as we know, the first compound to incorporate both the $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-C}$ and $\text{Ag}^{\text{III}}\text{-F}$ functionalities.

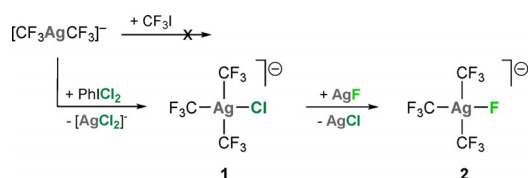
Based on our previous experience, the CF_3 group was selected here to stabilize Ag^{III} .^[16a] Access to the $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}$ fragment, however, was not so easy. The only reported procedure leading

[a] D. Joven-Sancho, Dr. M. Baya, Dr. A. Martín, Dr. B. Menjón
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)
CSIC-Universidad de Zaragoza, C/ Pedro Cerbuna 12
50009 Zaragoza (Spain)
E-mail: menjon@unizar.es

[b] Dr. J. Orduna
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)
CSIC-Universidad de Zaragoza, C/ Pedro Cerbuna 12
50009 Zaragoza (Spain)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/chem.201905771>.

to an isolable compound of this organosilver(III) moiety, namely $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]$, relied on the intriguing precursor $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}\cdot\text{NCMe}$,^[20] which was itself obtained in about 8% estimated yield.^[16b] A better synthetic method was obviously needed. While working with the homologous gold system, we had previously found that the photoinduced oxidative addition of CF_3I to the linear organogold(I) complex $[\text{CF}_3\text{AuCF}_3]^-$ cleanly afforded the square-planar organogold(III) derivative $[(\text{CF}_3)_3\text{Au}]^-$ in high yield and under mild conditions.^[21] In contrast, no reaction was observed by treating the organosilver(I) complex $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ with CF_3I under various conditions (Scheme 2). This is also at variance with the recently reported oxidative addition of CH_3I to the non-fluorinated complex $[\text{CH}_3\text{AgCH}_3]^-$, which resulted in the highly unstable $[(\text{CH}_3)_3\text{Ag}]^-$. The latter compound was detected (NMR and MS) but not isolated.^[17]



Scheme 2. Synthetic procedures to prepare complexes **1** and **2** in pure form. Full details are given in the Experimental Section (see Supporting Information, SI). The cation is $[\text{PPh}_4]^+$ in every case.

After much trial, a convenient method to prepare $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]$ (**1**) was found, which involved chlorination of the linear organosilver(I) complex $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ at low temperature (Scheme 2). A mixture of the desired species **1** and the stoichiometrically required $[\text{PPh}_4][\text{AgCl}_2]$ was thereby obtained, which could be cleanly separated making use of the low solubility of the latter in 1,2-dimethoxyethane (DME) (see Experimental in the Supporting Information, SI). Once obtained and isolated, compound **1** was successfully transformed into the fluoro-complex $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ (**2**) by treatment with AgF (Scheme 2). It is worth noting that all previous attempts to obtain or even detect this fluoro-complex using reasonable procedures and careful experimental conditions had failed.^[16b,d]

In solution, compound **2** has a very rich and characteristic ^{19}F NMR spectrum (Figure S3, SI), where all the ligands provide information relating to their respective environments. The spectral pattern is best resolved at low temperature. The less shielded signal ($\delta_{\text{F}} = -24.43$ ppm) corresponds to the CF_3 group located *trans* to the F ligand and the signal appearing at $\delta_{\text{F}} = -37.60$ ppm is assigned to the mutually *trans* CF_3 groups. These signals are more than 13 ppm apart, which denotes very different chemical and magnetic environments for each inequivalent CF_3 group. Finally, the terminal F ligand is highly shielded and gives rise to a complex upfield signal at $\delta_{\text{F}} = -236.22$ ppm.^[22,23] All of these signals are mutually coupled and belong to the same spin system. Furthermore, they all show additional coupling to the $^{107/109}\text{Ag}$ nuclei of the central atom. Each pair of $^nJ(^{107}\text{Ag},\text{F})$ and $^nJ(^{109}\text{Ag},\text{F})$ coupling con-

stants shows the appropriate relationship required by the ratio of the corresponding gyromagnetic constants: $\gamma(^{109}\text{Ag})/\gamma(^{107}\text{Ag}) \approx 1.15$. The experimental spectrum has been satisfactorily simulated (Figure S4 in the SI) with the parameters given in Table S2 (SI). The $^1J(^{107/109}\text{Ag},\text{F})$ value (60.8/69.9 Hz) is much lower than that observed in the inorganic complex anion $[\text{AgF}_4]^-$ (370.4/425.8 Hz)^[23] suggesting that the $\text{Ag}-\text{F}$ bond in compound **2** might be elongated (see below).

The crystal structure of **2**, as established by X-ray diffraction methods, consists of tetrahedral $[\text{PPh}_4]^+$ and square-planar $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$ (Figure 1) ions connected by a network of $\text{C}(\text{sp}^2)\cdots\text{H}\cdots\text{F}\cdots\text{Ag}$ hydrogen bonds (Figure S16, SI). A minimum $\text{H}\cdots\text{F}$ distance of 221 pm and an associated $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ angle of 155.7°

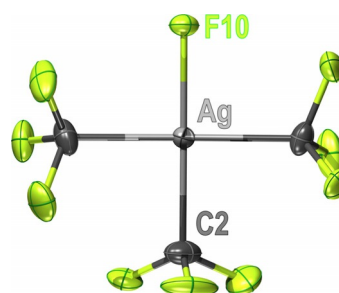
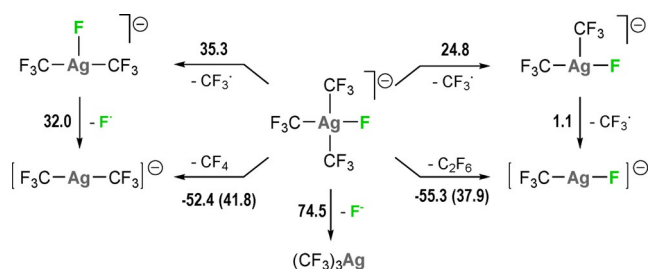


Figure 1. Displacement-ellipsoid diagram (50% probability) of the $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$ anion as found in single crystals of **2**. Only the most populated set of the rotationally disordered F atoms found in every CF_3 group is shown. Selected bond lengths [pm] and angles $[\circ]$ with estimated standard deviations: $\text{Ag}-\text{F}(10)$ 198.41(10), $\text{Ag}-\text{C}(1)$ 210.02(18), $\text{Ag}-\text{C}(2)$ 203.61(19), $\text{Ag}-\text{C}(3)$ 209.63(18), $\text{C}(1)-\text{Ag}-\text{C}(2)$ 90.50(8), $\text{C}(1)-\text{Ag}-\text{C}(3)$ 177.42(7), $\text{C}(1)-\text{Ag}-\text{F}(10)$ 89.22(6), $\text{C}(2)-\text{Ag}-\text{C}(3)$ 89.35(8), $\text{C}(2)-\text{Ag}-\text{F}(10)$ 179.46(7), $\text{C}(3)-\text{Ag}-\text{F}(10)$ 90.91(6). A view of the $\text{C}(\text{sp}^2)\cdots\text{H}\cdots\text{F}\cdots\text{Ag}$ hydrogen bonds is shown in Figure S16 (SI).

denote fairly strong interactions.^[24] This can contribute to the elongated $\text{Ag}-\text{F}$ bond observed in the anion (198.41(10) pm) when compared to that found in the purely inorganic salt $\text{K}[\text{AgF}_4]$ (188.9(3) pm).^[25] Moreover, the presence of these noteworthy hydrogen bonds can be taken as evidence of substantial nucleophilic character at the terminal F atom. Another factor contributing to the $\text{Ag}-\text{F}$ bond elongation is of intrinsic character, namely the high *trans* influence of the CF_3 group.^[26] The involved $\text{Ag}-\text{C}$ distance (203.6(2) pm) is, in turn, substantially shorter than that corresponding to the mutually *trans* CF_3 groups ($\text{Ag}-\text{C}$ 209.8(2) pm av.). The latter value exactly coincides with the mean value observed in the homoleptic derivative $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_4\text{Ag}]$.^[16a] There is also excellent agreement between the structure of the $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$ anion experimentally found in crystals of **2** and that calculated in the gas phase by theoretical methods (DFT/M06). Our current results (Figure S17, SI) are also in good agreement with previous calculations by Preiss and Krossing.^[27]

We wanted also to evaluate the thermodynamic strength of the $\text{Ag}-\text{F}$ bond. With this purpose in mind, the most relevant decomposition paths that might be reasonably expected to operate on the $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$ anion at the unimolecular level



Scheme 3. Most relevant unimolecular fragmentation processes in $[(CF_3)_3AgF]^-$ with calculated ΔG^0 (ΔG^\ddagger) values (kcal mol^{-1}). Dissociation of F⁻ at the first stage is less favored. There is no experimental evidence for CF₂ extrusion. An unbridged mapping is given in Scheme S1 (SI).

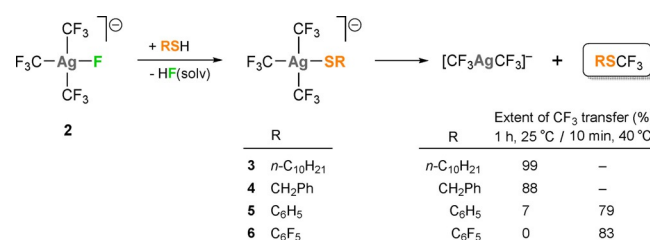
were mapped by calculation (DFT/M06). The results are shown in Scheme S1 (SI) and summarized in Scheme 3. Non-reductive ionic dissociation of F⁻ is highly endergonic: $\Delta G^0 = 74.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. This value is the reverse of the FIA corresponding to the $(CF_3)_3Ag$ fragment, which thus appears as a molecular Lewis acid of considerable strength.^[28] The overall thermodynamic balance for the concerted reductive elimination of CF₄ or C₂F₆ is strongly favored ($\Delta G^0 < -52 \text{ kcal mol}^{-1}$). These concerted processes, however, involve high activation barriers ($\Delta G^\ddagger \approx 40 \text{ kcal mol}^{-1}$) that might well hinder the occurrence of these single-step two-electron reductions in favor of less energetically demanding paths. Radical dissociation of CF₃[•] was found to be less endergonic in general and to exhibit significant stereochemical dependence. Thus, the energy required for radical dissociation of the CF₃ group *trans* to F is still rather high ($\Delta G^0 = 35.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), in keeping with the short experimental Ag–C bond length: 203.61(19) pm. In contrast, dissociation of any of the mutually *trans* CF₃ groups is substantially less endergonic ($\Delta G^0 = 24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), which nicely correlates with the appreciably longer Ag–C bonds found in this case (209.8(2) pm av.). Dissociation of a second CF₃[•] from the resulting open-shell, T-shaped $[(CF_3)_2AgF]^-$ transient species should be energetically inexpensive ($\Delta G^0 = 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Thus, following our calculations, we conclude that this two-step radical process should be the preferred decomposition path.

The unimolecular fragmentation of the anionic complex $[(CF_3)_3AgF]^-$ has been experimentally determined by multistage mass spectrometry (MS^{*n*}) under collision-induced dissociation (CID) conditions. A very simple pattern is observed (Figure S8, SI) consisting exclusively of the mixed organosilver(I) fluoride complex $[CF_3AgF]^-$. This pattern confirms our proposed dissociation based on the energy profiles calculated for the different decomposition paths (Scheme 3). It further demonstrates that the Ag–F bond in compound **2** has marked thermodynamic stability, at least in comparison with the accompanying Ag–C bonds.^[29,30]

In the solid state, compound **2** is appreciably less stable (dec. 145 °C; Figure S14, SI) than the homoleptic compound $[PPh_4][[(CF_3)_4Ag]]$ (dec. 188 °C)^[16a] and much less so than its gold homologue $[PPh_4][[(CF_3)_3AuF]]$ (m.p. 180 °C, dec. 267 °C).^[21] Upon thermolysis of **2** in the solid state, no sign of CF₄ or C₂F₆ was observed, which is against a concerted mechanism. Instead,

formation of CF₃H together with trifluoromethylation of the $[PPh_4]^+$ cation (Figure S15, SI) are in keeping with CF₃[•] generation, thus favoring the radical path.^[31] Furthermore, predominant formation of the homoleptic $[(CF_3)_4Ag]^-$ derivative (Figure S15, SI) gives unequivocal proof for intermolecular processes operating in the condensed phase, which are necessarily absent in the gas phase.

The structural evidence for substantial nucleophilicity at the terminal fluoride ligand in **2** together with the ease with which it suffers hydrolysis (Figures S5 and S6, SI) prompted us to explore its reactivity towards thiols, RSH. Representative R substituents were selected (Scheme 4) and, in all cases, reaction



Scheme 4. Solvolysis of **2** with thiols, RSH, and evolution of the resulting thiolato complexes (**3–6**) into the corresponding trifluoromethyl thioethers RSCF₃ under the conditions indicated (full details given in the Experimental Section, SI). The cation is $[PPh_4]^+$ in every case.

takes place under formation of the corresponding thiolato complexes $[(CF_3)_3AgSR]^-$ (**3–6**). These compounds, which were detected, but not isolated (see SI), consistently undergo elimination of the corresponding trifluoromethyl thioethers RS–CF₃ in good-to-excellent yields and under very mild conditions. Elimination proceeds readily at room temperature with the alkyl groups *n*-decyl and benzyl; in the case of the aryl groups C₆H₅ and C₆F₅, it was greatly accelerated by gentle warming (40 °C). Trifluoromethylation of thiols (or thiolate anions) can be accomplished by various existing procedures, which include the use of CF₃I^[32] or convenient surrogates thereof, CF₃I-D,^[33] as well as different electrophilic trifluoromethylating reagents.^[34] It is worth noting, however, that with our system even the “deactivated” thiol C₆F₅SH is efficiently trifluoromethylated. Moreover, the experimental detection of the intermediate Ag^{III} thiolate compounds **3–6** is of certain interest. To the best of our knowledge, the only compound bearing Ag^{III}–S bonds reported to date is the neutral complex $(CF_3)_2Ag(S_2CNEt_2)$, the stability of which is likely enhanced by the κ^2S -didentate ligand.^[16b]

In summary, an unprecedented organosilver(III) fluoride complex, $[PPh_4][[(CF_3)_3AgF]]$ (**2**), has been prepared and isolated. This compound lends experimental support to several previous proposals on the existence of this interesting kind of chemical species operating in silver-mediated fluorination processes.^[1,5] The Ag–F bond in **2** is strong, yet reactive. Although significantly elongated (Figure 1), it withstands harsh CID conditions in the gas phase, which gives proof of its strength. On the other hand, it suffers solvolysis with thiols, RSH, giving rise to the corresponding thiolato complexes $[(CF_3)_3AgSR]^-$, which

readily eliminate the corresponding RSCF₃ thioethers. Further experiments aiming to exploit the nucleophilic character of this terminal fluoride ligand are in progress.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish MICIU/FEDER (Project PGC2018-094749-B-I00) and the Gobierno de Aragón (Group E17_R17). The Instituto de Biocomputación y Física de Sistemas Complejos (BIFI) and the Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA) are acknowledged for allocation of computational resources. D.J.-S. also thanks the Spanish MICIU for a grant (BES-2016-078732).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: fluorides · high oxidation state · organosilver(III) · thiols · trifluoromethylation

- [1] V. Koch, A. Hafner, S. Bräse, in *Silver Catalysis in Organic Synthesis Vol. 1* (Eds.: C.-J. Li, X. Bi), Wiley-VCH, Weinheim, **2019**, pp. 217–330.
- [2] a) D. Grzybowska, P. Malinowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2008**, *73*, 1729; b) A. C. Hart, in *e-EROS*, Wiley, **2007**, <https://doi.org/10.1002/047084289X.rm00740>; c) A. A. Goryunkov, V. Y. Markov, O. V. Boltalina, B. Žemva, A. K. Abdul-Sada, R. Taylor, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 191; d) A. Zweig, R. G. Fischer, J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3597; e) R. G. Plevy, M. P. Steward, J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *3*, 259; f) J. Burdon, I. W. Parsons, J. C. Tatlow, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 43; g) D. A. Rausch, R. A. Davis, D. W. Osborne, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 494; h) K. B. Kellogg, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3986; i) E. McBee, L. Bechtol, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 380; j) W. Struve, A. Benning, F. Downing, R. Lulek, W. Wirth, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 352; k) F. Stilmar, W. Strue, W. Wirth, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 348; l) E. McBee, B. Hotten, L. Evans, A. Alberts, Z. Welch, W. Ligett, R. Schreyer, K. Krantz, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 310; m) H. Cady, A. Grosse, E. Barber, L. Burger, Z. Sheldon, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 290.
- [3] The fiercely strong fluorinating ability of AgF₃ is very difficult to control, but the complex salt K[AgF₄] is just marginally more reactive than AgF₂. Following this trend, the corresponding complex salt K[AgF₃] shows substantially diminished reactivity (see ref. [2e]).
- [4] J. K. Busse, E. J. Stoner, C. L. Ladd, in *e-EROS*, Wiley, **2015**, <https://doi.org/10.1002/047084289X.rs016.pub2>.
- [5] a) Z. Li, L. Song, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4640; b) F. Yin, Z. Wang, Z. Li, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10401; c) Z. Li, Z. Wang, L. Zhu, X. Tan, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16439.
- [6] a) P. Tang, T. Furuya, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12150; b) T. Furuya, A. E. Strom, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1662.
- [7] E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425.
- [8] a) J. Miró, C. del Pozo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11924; b) W. J. Wolf, F. D. Toste, in *The Chemistry of Organogold Compounds, Vol. 1* (Eds.: Z. Rapoport, I. Marek, J. F. Liebman), belonging to *Patai's Chemistry of Functional Groups*, Wiley, Chichester, **2014**, pp. 391–408.
- [9] a) A. Higelin, S. Riedel, in *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds, Vol. 3* (Eds.: H. Groult, F. Leroux, A. Tressaud), Elsevier, Amsterdam, **2017**, pp. 561–586; b) S. Riedel, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II, Vol. 2* (Eds.: E. V. Antipov, A. M. Abakumov, A. V. Shevelkov), Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 187–221; c) S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 606.
- [10] Previous reports on silver in higher oxidation states would need confirmation: a) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1988**, *33*, 541; *Zh. Neorg. Khim.* **1988**, *33*, 965; b) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, V. F. Sukhovekhov, V. I. Spitsyn, *Dokl. Chem.* **1988**, *296*, 424; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *296*, 615; c) P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmuller, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *11*, 243; d) J. Grannec, P. Sorbe, J. Portier, P. Hagenmuller, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1977**, *284*, 231.
- [11] Mixed clusters containing Ag₂C₂ and AgF units have also been described: a) Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7608; b) G.-C. Guo, G.-D. Zhou, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 630; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 652.
- [12] SIDipp = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene: C. M. Wyss, B. K. Tate, J. Bacsa, M. Wieliczko, J. P. Sadighi, *Polyhedron* **2014**, *84*, 87.
- [13] a) *Silver Catalysis in Organic Synthesis* (Eds.: C.-J. Li, X. Bi), Wiley-VCH, Weinheim, **2019**; b) A. S. K. Hashmi, in *Silver in Organic Chemistry* (Ed.: M. Harmata), Wiley, Hoboken, **2010**, pp. 357–379.
- [14] a) L. Capdevila, E. Andris, A. Briš, M. Tarrés, S. Roldán-Gómez, J. Roithová, X. Ribas, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10430; b) M. Font, F. Acuña-Parés, T. Parella, J. Serra, J. M. Luis, J. Lloret-Fillol, M. Costas, X. Ribas, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4373.
- [15] M. Font, X. Ribas, *Top. Organomet. Chem.* **2015**, *54*, 269, and references therein.
- [16] a) D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13098; b) D. Naumann, W. Tyrre, F. Trinius, W. Wessel, T. Roy, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 131; c) R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3160; d) R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1464; e) W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 589.
- [17] S. Weske, R. A. Hardin, T. Auth, R. A. J. O'Hair, K. Kosziniowski, C. A. Ogle, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5086.
- [18] a) T. Jia, X. Zhang, T. Liu, F. Fan, Z. Zeng, X. G. Li, D. I. Khomskii, H. Wu, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 245117; b) R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 501.
- [19] a) W. Grochala, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2742; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2816; b) B. Žemva, in *Advanced Inorganic Fluorides* (Eds.: T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud), Elsevier, Amsterdam, **2000**, pp. 79–115; c) B. G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1081; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1120.
- [20] (CF₃)₃Ag-NCMe has been described twice in the literature (refs. [16b] and [16d]), but with different spectroscopic properties in each occasion. Its chemical behavior is also surprising, since the MeCN ligand is purportedly not replaced by better ligands such as phosphines.
- [21] A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6919.
- [22] An even more shielded signal ($\delta_F = -265$ ppm) is observed in the ¹⁹F NMR spectrum of K[AgF₄] in HF(l) at -40°C (see ref. [23]).
- [23] R. Eujen, B. Žemva, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 139.
- [24] L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 277.
- [25] K. Lutar, S. Miličev, B. Žemva, B. G. Müller, B. Bachmann, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 1335.
- [26] a) A. G. Algarra, V. V. Grushin, S. A. Macgregor, *Organometallics* **2012**, *31*, 1467; b) P. Sgarbossa, A. Scarso, G. Strukul, R. A. Michelin, *Organometallics* **2012**, *31*, 1257.
- [27] U. Preiss, I. Krossing, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, *633*, 1639.
- [28] The (CF₃)₃Ag moiety ($pF^- = 7.45$) is a weaker Lewis acid than the heavier homologue (CF₃)₃Au fragment ($pF^- = 10.3$): A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14918.
- [29] The mixed organosilver(I) fluoride complex [CF₃AgF]⁻, in turn, undergoes CF₂ extrusion in the gas phase giving rise to the purely inorganic fluoride complex [AgF₂]⁻ (Figure S9, SI) as the final product (cf. ref. [30]). Thus, every Ag–C bond in compound **2** is broken with preference over the Ag–F bond.
- [30] N. J. Rijs, R. A. J. O'Hair, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3395.
- [31] The radical path involving homolytic cleavage of M–CF₃ bonds is now well documented in trifluoromethyl metal chemistry: a) M. Baya, D. Joven-Sancho, P. J. Alonso, J. Orduna, B. Menjón, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9954; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 10059; b) M. Baya, A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, A. Martín, J. M. Casas, B. Menjón, J. Orduna, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1514.
- [32] A. Harsányi, É. Dorkó, Á. Csapó, T. Bakó, C. Peltz, J. Rábai, *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 1241.
- [33] Typical D molecules are DMSO or NH=C(NMe₂)₂: F. Sladojevich, E. McNeill, J. Börgel, S.-L. Zheng, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3712; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3783.

[34] a) O. Sala, N. Santschi, S. Jungen, H. P. Lüthi, M. Iannuzzi, N. Hauser, A. Togni, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1704; b) I. Kieltch, P. Eisenberger, A.

Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 754; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 768.

Manuscript received: December 20, 2019

Accepted manuscript online: December 27, 2019

Version of record online: February 19, 2020



 Daniel Joven-Sancho,^[a] Miguel Baya,^[a] Larry R. Falvello,^[b] Antonio Martín,^[a] Jesús Orduna,^[b] and Babil Menjón*^[a]

Dedicated to the Memory of Prof. Dr. Víctor Riera

Abstract: The involvement of silver in two-electron Ag^I/Ag^{III} processes is currently emerging. However, the range of stability of the required and uncommon Ag^{III} species is virtually unknown. Here, the stability of Ag^{III} towards the whole set of halide ligands in the organosilver(III) complex frame [(CF₃)₃AgX][−] (X=F, Cl, Br, I, At) is theoretically analyzed. The results obtained depend on a single factor: the nature of X. Even the softest and least electronegative halides (I and At) are found to form reasonably stable Ag^{III}–X bonds. Our estimates were confirmed by experiment. The whole series of nonradiative halide complexes [PPh₄][(CF₃)₃AgX] (X=F, Cl, Br, I) has been experimentally prepared and all its constituents have been isolated in pure form. The pseudohalides [PPh₄][(CF₃)₃AgCN] and [PPh₄][(CF₃)₃Ag(N₃)] have also been isolated, the latter being the first silver(III) azido complex. Except for the iodo compound, all the crystal and molecular

structures have been established by single-crystal X-ray diffraction methods. The decomposition paths of the [(CF₃)₃AgX][−] entities at the unimolecular level have been examined in the gas phase by multistage mass spectrometry (MSⁿ). The experimental detection of the two series of mixed complexes [CF₃AgX][−] and [FAgX][−] arising from the corresponding parent species [(CF₃)₃AgX][−] demonstrate that the Ag–X bond is particularly robust. Our experimental observations are rationalized with the aid of theoretical methods. Smooth variation with the electronegativity of X is also observed in the thermolyses of bulk samples. The thermal stability in the solid state gradually decreases from X=F (145 °C, dec.) to X=I (78 °C, dec.) The experimentally established compatibility of Ag^{III} with the heaviest halides is of particular relevance to silver-mediated or silver-catalyzed processes.

Introduction

The involvement of silver in two-electron redox processes was only recently demonstrated.^[1,2] This new paradigm opens a wealth of possibilities for a metal, which has been traditionally confined to a limited role as a one-electron reagent. As a result of these new findings, novel Ag^{III} species belonging to the select class of high-valent organometallic derivatives^[3] are now considered as feasible reaction intermediates. A key step in this new reactivity pattern for silver is the oxidative addition of a halocarbon, RX, to the Ag^I centre to afford the oxidized

R–[Ag^{III}][−]–X entity. The success of this crucial step depends on the ease with which the R–X bond is cleaved and on the stability of the final product. In general, the R–X bond is more easily broken on going down the halogen Group: F < Cl < Br < I. For this reason, the heavier R–Br and R–I molecules are preferentially used over the lighter R–F and R–Cl ones in this kind of process.^[1a] However, the reducing ability of the halide ions follows exactly the same trend, an unfortunate coincidence that might compromise the stability and even the credibility of any tentative R–[Ag^{III}][−]–I intermediate. In this context, it is worth noting that the transient species [Me₂RAg][−] presumably formed upon oxidative addition of R–I to the homoleptic [Me₂Ag][−] derivative could not be detected either even using the most advanced spectroscopic techniques.^[4] In actual fact, there is a lack of experimental evidence confirming the existence of these critical and elusive intermediates.

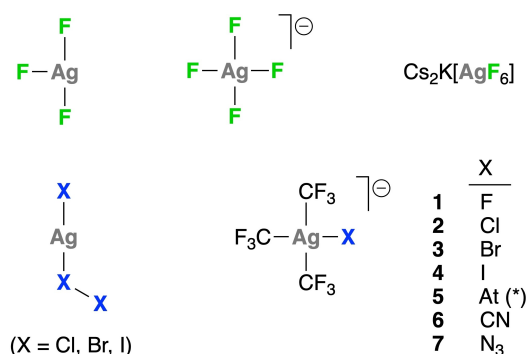
Oxidation state III is still rare for silver and the highest currently available for this metal.^[5,6] The only known binary silver(III) halide is the fluoride AgF₃,^[7] which is unstable and extremely reactive.^[8] Complex fluorides include the paramagnetic material Cs₂K[AgF₆]^[9] and a number of salts of the square-planar diamagnetic anion [AgF₄][−] (Scheme 1).^[10] In contrast, none of the heavier AgX₃ halides (X=Cl, Br, I) has ever been prepared. In fact, they were calculated to be unstable in the gas phase and better viewed as XAg·X₂ adducts (Scheme 1).^[11] In a recent study, Grochala et al. showed that the silver(II) chloride,

[a] D. Joven-Sancho, Dr. M. Baya, Dr. A. Martín, Dr. B. Menjón
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (iSQCH)
CSIC-Universidad de Zaragoza
C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza (Spain)
E-mail: menjon@ctq.csic.es

[b] Prof. Dr. L. R. Falvello, Dr. J. Orduna
Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA)
CSIC-Universidad de Zaragoza
C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza (Spain)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202101859>

© 2021 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.



Scheme 1. Currently known silver(III) fluorides and other related halides (see text for details). Compounds 1–7 are studied in this work. Aside from the astatine complex 5, all other compounds were isolated and characterized.

AgCl_2 , was metastable in the solid state with respect to $\text{AgCl} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$.^[12] The heavier halides AgBr_2 and AgI_2 are known to be even less stable.^[13] In the realm of organometallic chemistry, we recently found that the organosilver(III) fluoride $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ shows an ideal combination of thermal stability and chemical reactivity, as was briefly communicated.^[14] The heavier organosilver(III) halides $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) had been detected in solution by Eujen, Hoge and Brauer, but could not be isolated.^[15] Although the isolation of the $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) salts was later claimed,^[16] only fragmentary information and insufficient data were reported. Thus, little is known about the compatibility of Ag^{III} with the heavier halides.

Here, we provide a theoretical evaluation of the compatibility of Ag^{III} with every halogen, including the heaviest naturally occurring one: At. Furthermore, we first isolate compounds with $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{Br}$ and $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{I}$ bonds, thereby lending experimental support for the existence of related transient and intermediate species. An unprecedented silver(III) azido complex, $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{Ag}(\text{N}_3)]$, has also been obtained, isolated and characterized.

Results and Discussion

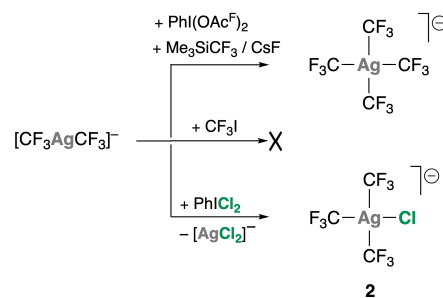
Synthetic procedures

Considering the existing precedents,^[15,16] the solvento complex $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}(\text{NCMe})$ might be viewed as the most suitable synthon of the $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}$ moiety. This widely sought complex is known to arise in different processes and under various conditions, yet in nonselective means. The most successful synthesis among them all involves treatment of $\text{Li}[(\text{CF}_3)_4\text{Ag}]$ with ICl in MeCN to eventually afford the desired product in only about 8% estimated yield.^[16] Its isolation as a colorless oil is, however, intriguing, since the gold homologue $(\text{CF}_3)_3\text{Au}(\text{NCMe})$ is known to be a white solid.^[17] In the search for an alternative synthesis, it becomes apparent that, aside from the extremely reactive AgF_3 and $[\text{AgF}_4]^-$ species, there is a lack of suitable Ag^{III} precursors. A different synthetic strategy was therefore needed.

Thus, we turned to the homoleptic Ag^{I} complex $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ as a potential precursor. The most straightforward method would be the oxidative addition of CF_3I to the Ag^{I} homoleptic precursor $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$. This method with optimal atom economy was successfully applied in gold chemistry. Thus, the photoinduced oxidative addition of CF_3I to the linear complex $[\text{CF}_3\text{AuCF}_3]^-$ cleanly afforded the square-planar gold(III) derivative $[(\text{CF}_3)_3\text{Au}]^-$ and provided an efficient entry to the $(\text{CF}_3)_3\text{Au}$ moiety.^[18] This procedure, however, failed when applied to the Ag^{I} precursor (Scheme 2). On the other hand, it has been recently reported that the non-fluorinated homologous species $[\text{Me}_2\text{Ag}]^-$ underwent oxidative addition of MeI at low temperature.^[4] Although the primary product, $[\text{Me}_3\text{Ag}]^-$, could not be directly detected, its intermediacy was inferred from the nature of the final derivatives formed.

Access to the $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}$ moiety was in general not easy because the formation of the homoleptic species $[(\text{CF}_3)_4\text{Ag}]^-$ is largely favored. It can be said that this symmetric, fully substituted compound acts as a thermodynamic sink in many of these processes. In fact, it was the main compound obtained by treatment of $[\text{CF}_3\text{AgCF}_3]^-$ with $\text{PhI}(\text{OAc}^{\text{F}})_2$ and Me_3SiCF_3 in the presence of CsF (Scheme 2).^[19] In this context, it is worth noting that the chloro complex $[(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]^-$ was first detected (¹⁹F NMR) as an intermediate species in the synthesis of the mixed-valence salt $\text{Ag}[(\text{CF}_3)_4\text{Ag}]$ by Dukat and Naumann.^[20] Isolation of the chloro complex proved difficult though. The material obtained by reacting DME solutions of $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCN}]$ with AcCl was later reported to consist of $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]$ with around 90% purity content as estimated by spectroscopic methods.^[15] In a subsequent work, the $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]$ salt was purportedly isolated as a white solid in 33.7% yield by treating MeCN solutions of the aforementioned solvento complex $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}(\text{NCMe})$ with $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ followed by column-chromatography purification. Unfortunately, no analytic data were provided and therefore, the purity of the obtained material is unknown.^[16]

We have devised a more convenient method to obtain analytically pure samples of the salt $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]$ (**2**), which consisted of treating $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCF}_3]$ with PhICl_2 in CH_2Cl_2 solution at -55°C (Scheme 2). The procedure involved both metal oxidation and ligand exchange. Only $\frac{2}{3}$ of the total metal amount suffered oxidation from Ag^{I} to Ag^{III} , whereas the remaining $\frac{1}{3}$ portion acted as CF_3 -transfer reagent. As a result,



Scheme 2. Ag^{I} is successfully oxidized to Ag^{III} with the organoiodine(III) reagents $\text{PhI}(\text{OAc}^{\text{F}})_2$ (see ref. [19]) and PhICl_2 , but not with CF_3I .

the silver(I) halide complex $[\text{PPh}_4][\text{AgCl}_2]$ was formed along with the desired product. Fortunately, this inorganic byproduct was efficiently removed by taking advantage of its virtual insolubility in DME.^[21] In this way, compound **2** was finally isolated as a pale-yellow solid in 75% yield with respect to the theoretical amount expected in the indicated process (Scheme 2).

With complex **2** in hand, we wanted to check whether the Ag^{III} ion belongs to class *a* or class *b* metals according to the Ahrlund–Chatt–Davis classification,^[22] which directly relates to the more general *hard* and *soft* classification.^[23] To this aim, we treated complex **2** with alkali metal salts of the heavier halides (KBr, NaI) in CH_2Cl_2 solution at room temperature. Under these experimental conditions, substitution did actually occur and the heavier homologues $[(\text{CF}_3)_3\text{AgBr}]^-$ and $[(\text{CF}_3)_3\text{AgI}]^-$ were formed. The process, however, was not clean and the corresponding complexes could not be isolated in pure form, at least under the assayed conditions. Although of little synthetic use, the process sufficed to classify the Ag^{III} ion within the class *b* (soft) metals in analogy to the well-established behavior of Au^{III} .^[24] The isolation of compounds $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgBr}]$ (**3**) and $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgI}]$ (**4**) required a different synthetic approach (see below).

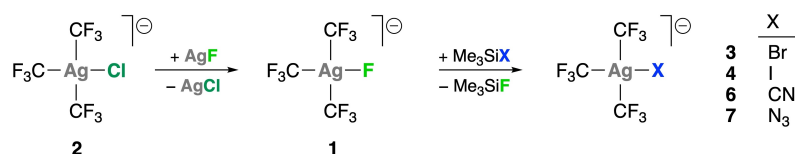
According to the class *b* behavior of Ag^{III} , all previous attempts to prepare the lighter fluoro complex $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$ by halide exchange with fluoride were unsuccessful.^[15] The reaction of the solvento complex $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}(\text{NCMe})$ with $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{F}$, KF and HF also failed.^[16] We have found, however, that the reaction of complex **2** with AgF in MeCN (Scheme 3) affords the fluoro-derivative $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]$ (**1**), which is isolated as a white solid in 75% yield.^[14] This is the first organosilver(III) fluoride compound to have been prepared or even detected. Our preliminary assays demonstrated that the terminal F-ligand in compound **1** is reactive, as it readily undergoes solvolysis with H_2O and with thiols RSH.^[14] We took further advantage of the reactivity of this unique compound.

The fluoro complex **1** provides an efficient entry to the heavier halide homologues $[(\text{CF}_3)_3\text{AgBr}]^-$ and $[(\text{CF}_3)_3\text{AgI}]^-$, which had eluded isolation to date. It is worth noting that although Naumann et al. claimed the isolation of the bromo complex $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][(\text{CF}_3)_3\text{AgBr}]$, in their report the authors provided neither experimental nor spectroscopic details to support their claim.^[16] Compounds $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgBr}]$ (**3**) and $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgI}]$ (**4**) were cleanly obtained by reaction of the fluoro complex **1** with the corresponding silyl halide Me_3SiX (Scheme 3). The isolated halide complexes $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ (**1–4**) were increasingly colored solids along the series: F (white) < Cl (pale yellow) < Br (yellow) < I (orange).

The pseudohalide complexes $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCN}]$ (**6**) and $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{Ag}(\text{N}_3)]$ (**7**) were similarly obtained by reacting the fluoro complex **1** with the appropriate $\text{Me}_3\text{SiX}'$ reagent ($\text{X}' = \text{CN}, \text{N}_3$). Following this procedure, the cyano complex **6** is obtained virtually free of contaminants, whereas it contained about 5% of the homoleptic compound $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_4\text{Ag}]$ when obtained by treatment of $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{Ag}(\text{CN})_2]$ with AcCl .^[15] The azido complex **7** is particularly interesting given the relevance of the azide group in silver chemistry.^[25] The binary silver(I) azide, $\text{Ag}(\text{N}_3)$, has been known for more than a century.^[26] Its explosive behavior has attracted much attention and has been thoroughly studied.^[27] Considering the potential explosive nature of the new compound **7**, only small amounts were prepared in each synthetic batch and the solid samples were handled with great caution. Nevertheless, in our experience, compound **7** proved to be not particularly sensitive to heat and shocks. It can be described as a moderately stable compound decomposing without exploding at 92°C (TGA: Figure S36 in the Supporting Information). This behavior can be associated to the large size of the cation, as found in several homoleptic azides of various transition metals.^[28] To the best of our knowledge, no silver(III) azide had been isolated thus far. In contrast, several azides of Au^{III} are currently known, including the neutral compounds $(\text{NHC})\text{Au}(\text{N}_3)_3$,^[29] $(\text{terpy-}\kappa\text{N})\text{Au}(\text{N}_3)_3$,^[30] and $(\text{N}\&\text{C})\text{Au}(\text{N}_3)_2$,^[31] as well as the cationic complex $[(\text{BPI})\text{Au}(\text{N}_3)][\text{PF}_6]$ ^[32] and different salts of the homoleptic complex $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$.^[28,33] The isolation of compound **7** lends support to the existence of the formally related species $[\text{Ag}(\text{OH})_3(\text{N}_3)]^-$, which, according to kinetic and mechanistic studies, was suggested to operate as a key intermediate in the reduction of Ag^{III} by azide in aqueous alkaline media.^[34]

Spectroscopic characterization

All the compounds described here have been characterized by analytical and spectroscopic methods. The results are given in the Experimental Section and the original spectra are shown in the Supporting Information. In the following discussion, especial emphasis will be put on the comparison of the data presented here with those already known for the homologous gold(III) derivatives, $[(\text{CF}_3)_3\text{AuX}]^-$, wherever such comparison can be established.^[18] This will enable to evaluate from an experimental viewpoint to which extent these twofold $\text{Ag}^{\text{III}} / \text{Au}^{\text{III}}$ series show similar properties as should be expected for isoelectronic species. This experimental relationship is of particular importance considering that the oxidation



Scheme 3. Synthesis of the organosilver(III) halide and pseudohalide complexes $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$.

state of related Cu^{III} species has been questioned and is still much debated.^[35–37]

The IR spectra are shown in Figures S1–S6. Here, only the most relevant features will be commented on. The absorption assigned to the M–Cl stretching mode in compound **2**, $\nu(\text{Ag–Cl}) = 348 \text{ cm}^{-1}$ (Figure S2), appears at slightly higher frequency than observed in the corresponding gold homologue: $\nu(\text{Au–Cl}) = 341 \text{ cm}^{-1}$.^[18] This is the standard trend in $\nu(\text{M–X})$ vibrations of 4d versus 5d metals, as exemplified in the case of the $\text{Pd}^{\text{II}} / \text{Pt}^{\text{II}}$ couple,^[38] which is isoelectronic (d^8) with the $\text{Ag}^{\text{III}} / \text{Au}^{\text{III}}$ one. The standard trend is reversed in the fluoro complexes, since the $\nu(\text{M–F})$ vibration in compound **1** (Figure S1) appears at lower frequency (492 cm^{-1}) than that observed for gold (511 cm^{-1}).^[18] Given that the metal coordination environment and even the cation are exactly the same in both cases, $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{MF}]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$), the reverse trend observed here would suggest that in these compounds, the Ag–F bond is weaker than the Au–F one. It is worth noting that the IR-active $\nu_a(\text{MF}_4)$ stretching mode (E_u) in the simple $\text{Cs}[\text{MF}_4]$ salts appears again at higher frequency for Ag (595 cm^{-1})^[39] than for Au (585 cm^{-1}).^[40] In the cyano complex **6**, no absorption is observed that might be assigned to the $\nu(\text{CN})$ vibration (Figure S5). As this vibration mode should be IR active in a local C_s symmetry (see structural data below), the failure to observe the corresponding absorptions in the $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{MCN}]$ compounds can be due to just poor intensity in both cases ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$). The absorption appearing at 407 cm^{-1} in compound **6** can be ascribed to the $\nu(\text{Ag–CN})$ vibration. In the homologous gold compound, the corresponding $\nu(\text{Au–CN})$ absorption appears at 425 cm^{-1} .^[18] The azido complex **7** shows a sharp absorption at 2042 cm^{-1} (Figure S6), which can be assigned to the $\nu_a(\text{N–N–N})$ mode. An additional absorption at 396 cm^{-1} can be ascribed to the $\nu(\text{Ag–N})$ vibration mode, as typically found in terminal M–N₃ complexes.^[41]

The ^{19}F NMR spectra of the $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ compounds are particularly rich and informative (Figures S7–S18). They all consist of basically a quartet and a septet in 2:1 integrated ratio, corresponding to the two chemically inequivalent CF_3 groups in each molecule, namely the mutually perpendicular $\text{CF}_3\text{–Ag–CF}_3$ (*trans*) and $\text{CF}_3\text{–Ag–X}$ (*trans*) units. This basic pattern undergoes further splitting by coupling to the $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ nuclei with 51.84:48.16 natural abundance^[42] — both of them with nuclear spin $I = 1/2$. The resulting pattern can appear therefore complex in aspect. Nevertheless, the spectral parameters can be directly obtained from the experimental spectra. The accuracy of the analysis was further checked by simulation (see Supporting Information). The spectroscopic data of the cyano complex (**6**) and the heavier halides (**2–4**) had been masterfully assigned by Eujen and his coworkers relying on solutions samples.^[15] Our data generally agree with their assignments and will not be described in detail here. In the spectrum of the fluoro-derivative **1** (Figure S7), the complex signal at high field ($\delta_{\text{F}} = -236.22 \text{ ppm}$) is assigned to the terminal F-ligand. The resonances of the chemically inequivalent CF_3 groups show the largest separation within the halide series ($\Delta\delta \approx 13 \text{ ppm}$). The separation decreases markedly in the chloro complex **2** ($\Delta\delta = 5 \text{ ppm}$), becomes very small in the

bromo complex **3** ($\Delta\delta \approx 0.6 \text{ ppm}$) and turns inverted in the iodo complex **4** ($\Delta\delta \approx -8 \text{ ppm}$). The chemical shift of each kind of CF_3 group shows almost linear dependence of the electronegativity of the involved halogen, $\chi(\text{X})$, measured in the Sanderson scale (Figure 1).^[43] The dependence is more pronounced in the mutually *trans* CF_3 groups than in the one *trans* to the varying substituent X. This surprising dependence was already observed in the homologous gold(III) system,^[18] as well as in the related set of isoleptic and isoelectronic platinum(II) derivatives $[(\text{CF}_3)_3\text{PtX}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[44] In the cyano complex **6**, the positions of the nominal septet versus quartet signals appear also inverted ($\Delta\delta \approx -5 \text{ ppm}$), as is usually found in square-planar $[(\text{CF}_3)_3\text{MX}]^{n-}$ complexes with anionic and neutral π -acceptor ligands (e.g., CN, CO, CNR, PR_3), and also with $\text{X} = \text{I}$.^[17,18,44]

In the ^{19}F NMR spectrum of the azido complex **7**, all fine features are clearly resolved (Figure 2). The positions of the nominal septet ($\delta_{\text{F}} = -25.76$) and quartet ($\delta_{\text{F}} = -35.02$) are near the positions observed in the fluoro complex **1** ($\delta_{\text{F}} = -24.43$ and -37.60 ppm , respectively). The remarkable spread of CF_3 signals observed for the $[(\text{CF}_3)_3\text{Ag}(\text{N}_3)]^-$ anion ($\Delta\delta \approx 9 \text{ ppm}$) and the fluoro complex **1** ($\Delta\delta \approx 13 \text{ ppm}$) denotes largely different chemical environments for the two inequivalent CF_3 groups in both anionic species.

Experimental ground-state structures

The isolation of the $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ complexes **1–4** provides an unprecedented opportunity to obtain structural information on the Ag(III)–X bonds ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Single crystals were obtained for all the compounds described here and were studied by X-ray diffraction (XRD) methods. Unfortunately, the anion of the iodo complex **4** suffered from heavy disorder of the substituents around the metal, thus precluding to obtain the desired structural parameters in this case. In the previously reported κ_L -(BEDT-TTF)₂ $[(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}] \cdot \text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ salt (monoclinic, *Pnma*),^[45] the anion was also heavily disordered and thus no detailed

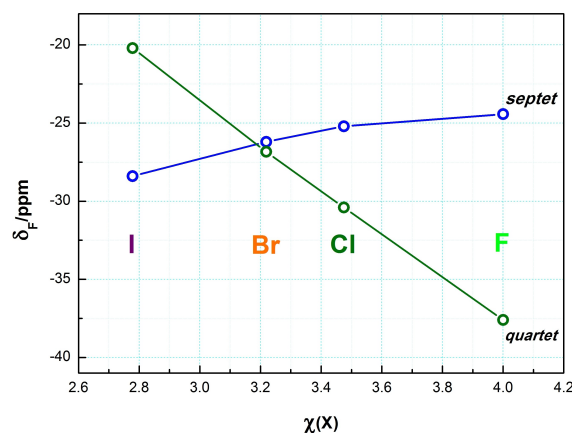


Figure 1. Correlation between the δ_{F} values of the $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ compounds **1–4** (^{19}F NMR in CD_2Cl_2 solution at room temperature) and the electronegativity of the halogen involved, $\chi(\text{X})$, on the Sanderson scale.^[43]

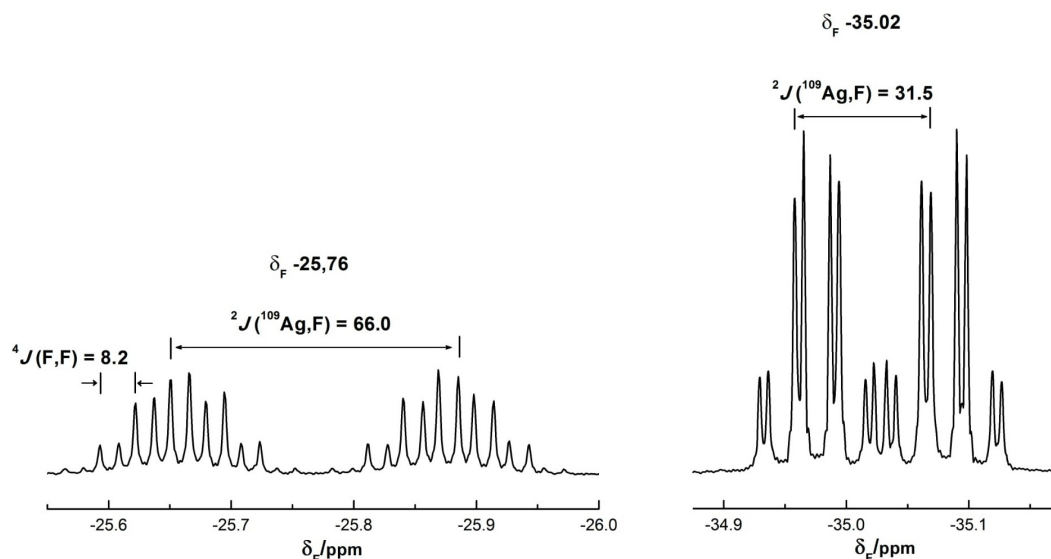


Figure 2. ^{19}F NMR spectrum of the azido complex **7** in CD_2Cl_2 solution at room temperature with relevant parameters indicated (δ_{F} in ppm; J in Hz). The ratio of the couplings to the ^{109}Ag and ^{107}Ag isotopes in each case is the ratio of their respective gyromagnetic constants: $\gamma(^{109}\text{Ag})/\gamma(^{107}\text{Ag}) \approx 1.15$.

structural information could be gained, either. In turn, the diffraction experiments of compounds **1–3** were satisfactory as detailed in the Supporting Information.^[46] In the obtained structures, cations and anions appear separated in the crystal

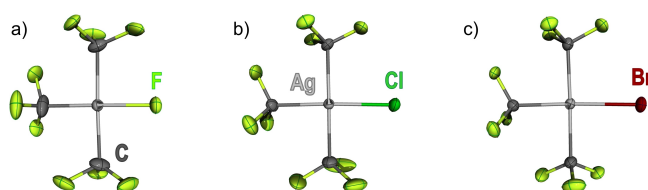


Figure 3. Displacement-ellipsoid diagram (50% probability) of the organo-silver(III) anionic complexes: a) $[(\text{CF}_3)_3\text{AgF}]^-$ in **1** (see ref. [14]), b) $[(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]^-$ in **2**, and c) $[(\text{CF}_3)_3\text{AgBr}]^-$ in **3**.

Table 1. Relevant structural parameters of the $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ salts, as determined by single-crystal XRD methods.^[a]

X	Ag–X [pm]	XAg–CF ₃ ^[b] [pm]	Ag–C ₁ ^[c] [pm]	C–Ag–X ^[d] [°]	$\Sigma \angle^{\text{e}}$ [°]
CH ₃ ^[f]	209.7(5)	212.7(5)	211.5(5)	173.8(2)	360.4(2)
CF ₃ ^[g]	209.8(2)	209.8(2)	209.8(2)	176.8(1)	360.07(9)
F (1) ^[h]	198.4(1)	203.6(2)	209.8(2)	179.46(7)	359.98(8)
Cl (2)	232.03(4)	206.7(2)	212.3(2)	177.87(5)	359.97(7)
Br (3)	246.25(2)	207.7(2)	211.2(2)	175.03(9)	359.8(1)
CN (6)	204.0(2)	207.1(2)	210.4(2)	178.47(7)	360.08(8)
[Au]–	[205.9(3)]	[206.8(3)]	[211.2(3)]	[178.50(9)]	[360.0(1)]
CN ^[i]					
N ₃ (7)	205.6(5)	202.9(7)	210.6(13)	176.2(3)	360.0(3)

[a] Average values indicated where not unique. [b] The Ag–C distance *trans* to X is here indicated. [c] Average of the two independent Ag–C bond lengths in *trans* arrangement. [d] Nearly linear *trans*-standing C–Ag–X unit. [e] Summation of all adjacent E–Ag–E' angles as a measure of planarity. [f] Ref. [15]. [g] Ref. [19]. [h] Ref. [14]. [i] The gold compound $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AuCN}]$ is included here for comparison: see Ref. [18].

lattices except for the fluoro complex **1**. In the latter case, the terminal F ligand forms loose $[\text{Ag}]-\text{F}\cdots\text{HC}(\text{sp}^2)$ hydrogen bonds with the cation, as already pointed out in our previous communication.^[14] The experimentally obtained structures of the $[(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]^-$ anions (X=F, Cl, Br) are invariably square-planar (Figure 3), as is usually found in d^8 metal complexes. The most relevant geometric parameters are given in Table 1, where they are compared with those corresponding to the all-organometallic $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgR}]$ compounds (R=CH₃,^[15] CF₃).^[19] The geometry of the CF₃–Ag–CF₃ axis shows little variation along the series, being almost linear and with Ag–C bond distances of approximately 210 pm. The Ag–C bond in the perpendicular CF₃–Ag–X axis is shorter, which is consistent with the lower *trans* influence of the halide ligands.^[47] The Ag–C bond in the CF₃–Ag–F unit (**1**) is particularly short (203.6(2) pm), while the associated Ag–F bond (198.4(1) pm) is longer than that found in the purely inorganic salt $\text{K}[\text{AgF}_4]$: 188.9(3) pm.^[48] The observed elongation of the Ag–F bond in compound **1** can be ascribed to the comparatively larger *trans* influence of the CF₃ group.^[49] The Ag–F bond distance in compound **1** is identical to that found in the naked diatomic silver(I) fluoride molecule AgF in the gas phase: 198.32 pm.^[50] This coincidence is surprising considering the different oxidation state and coordination number of the metal in each case. The observed Ag–X bond distances in compounds **2** and **3** (Ag–Cl 232.03(4) pm; Ag–Br 246.25(2) pm) are, in turn, slightly longer than those found in gaseous AgX: Ag–Cl 228.08 pm and Ag–Br 239.22 pm.^[51]

It would be useful to compare the structural parameters obtained for the silver(III) halide complexes **1–3** with their gold (III) homologues. These compounds are indeed known,^[18] but their structures have not yet been determined by XRD methods. The desired comparison can, however, be established between the corresponding cyano complexes $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{MCN}]$ (M=Ag (**6**) and Au). This comparison is particularly reliable, since the

diffraction data of these isomorphous single crystals (monoclinic, $P2_1/c$, $Z=4$) with very similar lattice constants and virtually the same cell volume, were also taken at the same temperature (100 K) and were solved to similar final accuracy levels producing comparable standard deviations. The obtained structural parameters around the metal are virtually identical

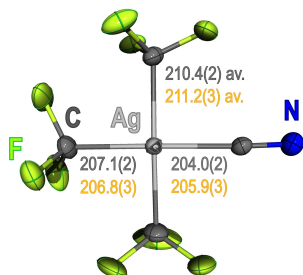


Figure 4. Displacement-ellipsoid diagram (50% probability) of the anion $[(CF_3)_3AgCN]^-$ as found in crystals of **6**.^[46] The M–C bond lengths (in gray) are compared with those found in the isomorphous homologous gold compound $[PPh_4][Ag(CF_3)_3AuCN]$ (in yellow).^[18]

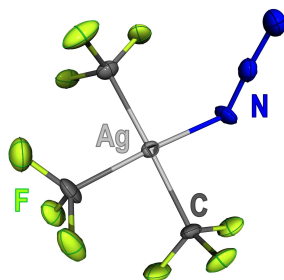


Figure 5. Displacement-ellipsoid diagram (50% probability) of the anion $[(CF_3)_3Ag(N_3)]^-$ as found in crystals of **7**.^[46]

within the experimental error in both compounds (Figure 4 and Table 1) and confirm our former conclusion that Ag^{III} and Au^{III} have similar covalent radii, at least in square-planar coordination environments.^[52]

The structure of the anion $[(CF_3)_3Ag(N_3)]^-$ as found in crystals of **7** is depicted in Figure 5.^[46] The azide unit is almost linear: $N^\alpha-N^\beta-N^\gamma$ $175.0(5)^\circ$. It acts as a terminal ligand with a distinct bent arrangement, $Ag-N^\alpha-N^\beta$ $120.9(5)^\circ$, and a twist out of the metal coordination plane by $51.9(4)^\circ$. The $N^\alpha-N^\beta$ bond is slightly elongated: $N^\alpha-N^\beta$ $119.8(7)$ pm versus $N^\beta-N^\gamma$ $115.4(6)$ pm; $\Delta r = 4.4$ pm.^[53] The latter feature is characteristic of a significant degree of covalency in the M– N_3 interaction and is in keeping with the $\nu_a(NNN)$ vibration observed in the IR spectrum of **7** (see above).^[53] The $Ag-N$ distance ($205.6(5)$ pm) is significantly shorter than found in the linear silver(I) complex $(SiDipp)Ag(N_3)$ ($209.5(2)$ pm)^[54] and in the terminal moiety of the homoleptic silver(I) complex $[PPh_4][Ag(N_3)_2]$: $213.9(4)$ pm.^[25]

Calculated ground-state structures

The geometries of the individual $[(CF_3)_3AgX]^-$ anions have been optimized (DFT/M06) and the results are shown in Figure S43. The obtained square-planar geometries are energy minima for every halogen, including the heaviest naturally occurring one $X=At$ (**5**). The calculated structures of the lighter halogens ($X=F, Cl, Br$) show reasonable agreement with those established by XRD for compounds **1–3** (Figure 3). The observed differences in the corresponding $Au-X$ bond lengths are <5 pm in every case. The electronic structures have also been systematically calculated and analyzed in order to determine some periodic trends along the halogen Group with special focus on the $Ag^{III}-X$ bonding. The energy levels are compared in Figure 6a

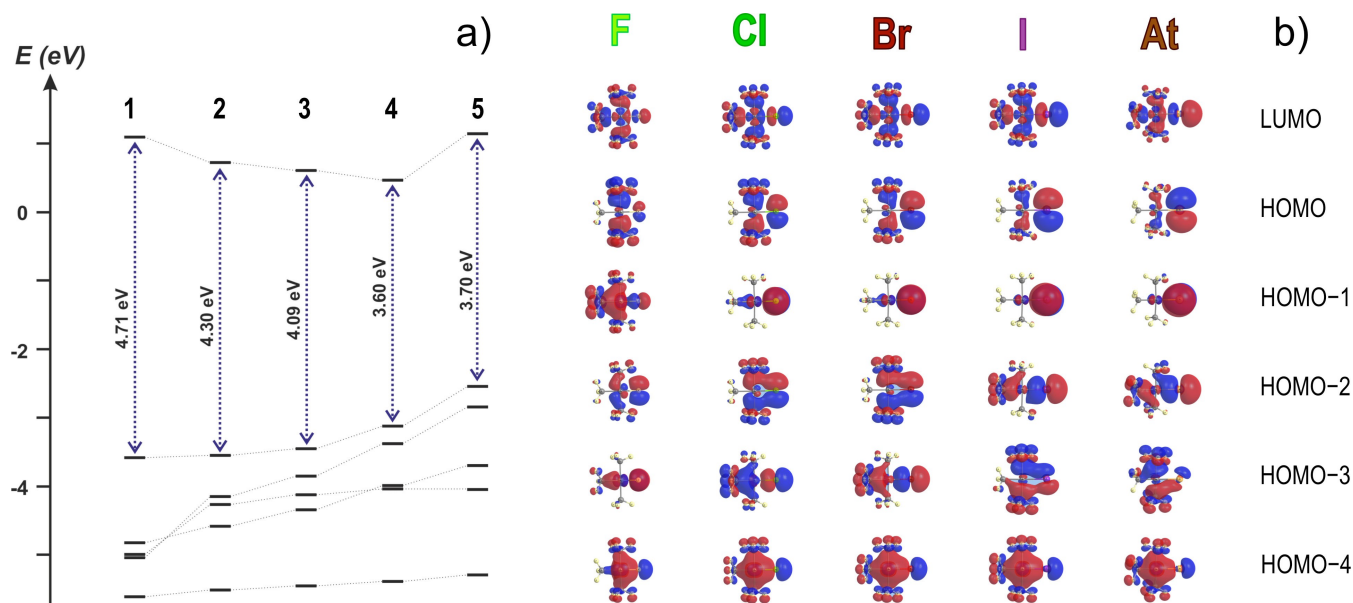


Figure 6. a) Energy levels and b) contour isosurfaces (isovalued: 0.02) of the frontier orbitals and near lower MO's of the $[(CF_3)_3AgX]^-$ complexes **1–5** obtained at the DFT/M06 level of theory. More complete sets including the MOs with main M(d) contribution are shown in Figures S47 and S48.

and the frontier MO contours of all these C_3 complexes are shown in Figure 6b.

The HOMO–LUMO gap (Figure 6a) is largest for the fluoro complex **1** (4.71 eV) and decreases monotonically up to the iodo complex **4** (3.60 eV). The slight increase calculated for the astatine complex **5** (3.70 eV) is due to destabilization of the LUMO. The LUMO and HOMO sets in the full series of complexes **1–5** are consistently ligand-based orbitals in all cases (Figure 6b). The a' LUMO set is mainly antibonding with regard to the Ag–X and all the Ag–C interactions. The a'' HOMO is, in turn, mainly bonding with regard to the *trans* C–Ag–C σ -bond system with anti-phase minor contribution of the in-plane $X(p_x)$ orbital. This MO acquires increasing $X(p)$ character down the Group and is particularly destabilized for the heaviest halogens I and At. The immediately lower orbitals are roughly similar for complexes **2–5** but show significant reordering in the lightest complex **1**. For this reason, we will focus on the chloro-derivative **2** as the model compound and will derive all the other therefrom.

The HOMO-1 level in complex **2** mainly involves the $X(p_z)$ orbital with just a marginal antiphase contribution of the $M(d_{yz})$ orbital. This virtually nonbonding a' MO is the HOMO-1 in complexes **2–5** and appears as the HOMO-3 level in complex **1**. It occurs perpendicular to the coordination plane (xy) and shows the largest energy variation along the series, in line with the increasing destabilization of the $X(p)$ atomic orbitals down the halogen Group.

In the HOMO-2 level of complex **2** there is some π -bonding overlap of the anti-phase C–Ag–C (*trans*) unit with the in-plane $X(p_x)$ orbital. There is also just a marginal contribution of the $M(d_{xy})$ orbital. This a'' MO lying in the coordination plane (xy) appears as the HOMO-2 level in complexes **1–3** and as the HOMO-3 level in complexes **4** and **5**. It shows little energy variation along the series except for the fluoro complex **1**, where it appears substantially stabilized. The corresponding MO with the dual Ag–X π -antibonding interaction (a'') is the HOMO in all cases.

The HOMO-4 level is a bonding MO (a') encompassing the whole C_3AgX unit and involving a hybrid sd_{z^2} metal orbital as well as the in-phase $X(p_x)$ AO. This MO is common to all compounds **1–5** and shows small energy variation along the series. The energy dependence is more pronounced in the corresponding a' MO, which involves an antiphase $X(p_x)$ contribution and is therefore antibonding with respect to the Ag–X unit. This level appears scattered through the series, as HOMO-1 (F), HOMO-3 (Cl, Br) and HOMO-2 (I, At).

It is worth noting that the metal d orbitals are just marginally involved in the frontier orbitals or the four lower levels. The (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) threefold appears as HOMO-5, HOMO-6 and HOMO-7 (Figure S48). Finally, one has to dive into the HOMO-10 to find the MO with major d_{z^2} metal contribution (Figure S48) and even below to find the $d_{x^2-y^2}$ metal orbital. This non-standard arrangement of the metal d orbitals is characteristic of inverted ligand field^[36] and was also identified in the related homoleptic complex $[(CF_3)_4Ag]^-$.^[19]

The topological analysis of the electron density in compounds **1–5** using the quantum-theory of atoms in molecules

(QTAIM)^[55] gives a rather homogeneous picture, as shown in Figure S45 and Table 2. The critical point along the Ag–X bonding path (BCP) shows just a marginal shift towards the halogen ligand (in % of the corresponding bond length) with decreasing X electronegativity. Most importantly, the electron density $\rho(r)$ on that critical point substantially decreases down the Group indicating a decrease in the Ag–X bond strength. The positive values of the Laplacian denote strongly polar Ag–X bonds with substantial ionic character, especially for the fluoro complex **1**, where $\nabla^2\rho(r)=0.544$ au. The ionic component also decreases down the Group reaching its minimum for the heaviest halides I and At.

We conclude that compounds **1–5** are stable chemical species exhibiting inverted ligand field. The intrinsically stable Ag–X bonds show no anomalous variation with respect to the X ligand as follows from the QTAIM analyses. Now, a critical evaluation of the most plausible decomposition paths will enable us to identify the weakest flanks in the $[(CF_3)_3AgX]^-$ complexes and thereby to test the strength of the Ag–X bonds, as will be discussed next.

Stability assessment

Only the isolation of a chemical substance enables a reliable determination of its stability. The presence of solvents or any accompanying byproduct can largely alter the intrinsic decomposition routes and further open new ones. The most efficient way to avoid the involvement of any spurious mechanism is to study the evolution of a given chemical substance in the gas phase by multistage mass spectrometry (MS^n) under collision-induced dissociation (CID) conditions.^[56] We have performed these measurements for all the compounds isolated in this work. The singly charged $[(CF_3)_3AgX]^-$ anions are efficiently transferred to the gas phase under mild ionization conditions (see the Experimental Section). The MS^2 results are shown in Figures S19–S24. The energy profiles of the experimentally observed decomposition paths together with other potentially reasonable mechanisms were mapped by theoretical methods (Schemes S1–S7). A selection of the most relevant processes is

Table 2. Critical-point (CP) topology of the Ag–X bond path (BP) in the $[(CF_3)_3AgX]^-$ anions.^[a]

X	F	Cl	Br	I	At
$\rho(r)$ [au]	0.099	0.076	0.068	0.058	0.065
$\nabla^2\rho(r)$ [au]	0.544	0.221	0.155	0.086	0.088
ellipticity, ϵ	0.032	0.025	0.015	0.006	0.008
Ag–X ^[b] [pm]	198.4(1)	232.03(4)	246.25(2)	–	–
BP length [pm]	198.9	236.2	250.2	269.8	267.1
$r_b(Ag)^{[c]}$ [pm]	104.5	114.1	118.5	125.0	123.7
$r_b(X)^{[c]}$ [pm]	94.4	122.1	131.7	144.8	143.4
$G(r)$ [au]	0.151	0.071	0.053	0.035	0.040
$V(r)$ [au]	–0.165	–0.087	–0.067	–0.048	–0.058
$H(r)$ [au]	–0.015	–0.016	–0.014	–0.013	–0.018
$G(r)/\rho(r)$	1.518	0.933	0.778	0.599	0.611

[a] Contour diagrams are shown in Figure S45. [b] Experimental values from XRD analysis (Table 1). [c] The bonded radii $r_b(Ag)$ and $r_b(X)$ along the Ag–X axis are defined as the distance of the BCP from the given nucleus.

shown in Scheme 4 and the calculated energy values are gathered in Table 3. Since both calculation and experiment were carried out in the gas phase, the results obtained from each method are directly comparable^[57] and will be discussed jointly.

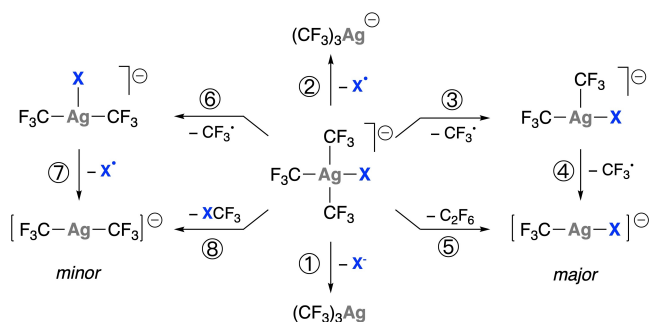
Our main concern throughout the present study was to check the stability of the Ag^{III}–X bond. To our surprise, this unit proved to be remarkably stable even for the heavier halides Br and I. According to our calculations, simple halide X[–] dissociation (Scheme 4, path 1) should be a highly endergonic process requiring energies in the range 74.5–50.3 kcal mol^{–1} (Table 3, entry 1). This heterolytic dissociation would render the neutral (CF₃)₃Ag moiety, which would not be observable by MSⁿ techniques. Hence, we specifically looked for the presence of any released X[–] anion as a fingerprint of this dissociation path, but none was experimentally observed.^[58,59] It can therefore be concluded that heterolytic halide dissociation does not take place under the measuring conditions, in agreement with the high energy estimated for the process. Homolytic dissociation of the Ag–X bond would invariably render the homoleptic organosilver(II) ion [(CF₃)₃Ag^{II}][–] (Scheme 4, path 2), which was not observed in any of our experiments. Homolytic Ag–X dissociation would require energies in the 68.4–37.3 kcal mol^{–1} range (Table 3, entry 2).^[60] It must be noted, however, that the T-shaped, open-shell species [(CF₃)₃Ag^{II}][–], if formed, should be

unstable and would readily evolve into the known linear anion [CF₃AgCF₃][–] by spontaneous (–1.2 kcal mol^{–1}) radical dissociation of the elongated stem CF₃ group (*trans* to the void), which bears 60% spin density of the unpaired electron.^[35,61] Except in the case of the fluoro-derivative 1 (Figure S19), the homoleptic organosilver(I) ion [CF₃AgCF₃][–] was actually observed as a minor species in every other MS² spectra (Figures S20–S22). This anion, however, might also arise if the stepwise radical splitting took place in reverse order, that is, CF₃[•] followed by X[•] dissociation (Scheme 4, paths 6 and 7). A concerted reductive elimination of X–CF₃ from the parent ion might also occur (Scheme 4, path 8). Although energetically favored, this process would entail a transition state located at ΔG[‡] = 41.8–31.8 kcal mol^{–1} (Table 3, entry 8). These values suggest that the concerted reductive elimination of X–CF₃ can be discarded for the fluoro complex 1, but may become feasible for the heavier halides. In any case, the higher energy required for the process would justify the presence of the [CF₃AgCF₃][–] ion as a minor product.

The major species invariably observed upon fragmentation of the corresponding parent ions (Figures S19–S22) were the mixed organosilver(I) halide complexes [CF₃AgX][–], where the Ag–X unit is still preserved. This entity results from the loss of a C₂F₆ mass, which may occur following a concerted or a stepwise mechanism. The former (Scheme 4, path 5) is hampered by a high-energy transition state (ΔG[‡] 37.9–31.7 kcal mol^{–1}). The latter (Scheme 4, paths 3 and 4) is actually the least energetically demanding of all the primary dissociation paths under study (Table 3): Homolytic splitting of the first Ag–C bond in the CF₃–Ag–CF₃ axis requires <25 kcal mol^{–1}, whereas the second will take place at virtually no energy cost (≤ 1.1 kcal mol^{–1}).^[61] Consequently, this is the suggested mechanism to account for the major signals observed in every MS² experiment. This fragmentation pattern is also in line with the elongated Ag–C bonds (210–212 pm) in the CF₃–Ag–CF₃ axis (Table 1). Stepwise radical dissociation of two CF₃[•] units was also observed and demonstrated in the homoleptic organosilver(III) complex [(CF₃)₄Ag][–].^[35]

The geometries of the major fragmentation products [CF₃AgX][–] were optimized at the DFT/M06 level of calculation. The results are shown in Figure 7. The Ag–X bond lengths in these linear molecules (d¹⁰) are all very similar to those obtained for their square-planar [(CF₃)₃AgX][–] counterparts (d⁸). We note that the calculated Ag–Cl bond distance (235.5 pm) compares well with that experimentally established by Tyrra and Naumann in the [N(PPh₃)₂][CF₃AgCl] salt: 233.88(15) pm.^[62] This Ag–Cl interatomic distance is slightly longer than the Au–Cl bond length found in the homologous gold compound [PPh₄][CF₃AuCl] (229.1(1) pm),^[63] which is consistent with Au^I being smaller than Ag^I.^[64] This difference, which has been ascribed to the particularly strong relativistic effects operating in Au^I, vanishes with the metals in the oxidation state III, as commented above.

The mixed organosilver(I) halide complexes [CF₃AgX][–] were further subjected to MS³ experiments under CID conditions (Figures S25–S28). They all undergo CF₂ extrusion eventually affording the triatomic fluoride complexes [FAgX][–] [Eq. (1)], which, aside from the symmetric fluoride [FAgF][–],^[65] had not



Scheme 4. Most relevant unimolecular fragmentation processes potentially operating in the [(CF₃)₃AgX][–] anions. Calculated ΔG^o values are given in Table 3. Unabridged mappings are given in Schemes S1–S7.

Table 3. Standard free-energy values, ΔG ^o [kcal mol ^{–1}], calculated for the indicated dissociation processes in the [(CF ₃) ₃ AgX] [–] anions. ^[a]					
Process ^[b]	X=F	X=Cl	X=Br	X=I	X=At
1	74.5	57.2	54.0	50.3	49.6
2	68.4	58.3	46.0	37.3	34.1
3	24.8	19.8	19.5	18.6	19.3
4	1.1	0.1	0.3	–0.5	–0.2
5 ^[c]	[37.9] [‡]	[33.5] [‡]	[32.3] [‡]	[31.7] [‡]	[31.8] [‡]
	–55.3	–61.3	–62.0	–63.1	–62.0
6	35.3	30.4	26.7	22.1	19.8
7	32.0	26.7	18.1	14.0	13.1
8 ^[c]	[41.8] [‡]	[40.3] [‡]	[37.8] [‡]	[31.8] [‡]	[29.1] [‡]
	–52.4	–20.8	–16.2	–13.2	–12.7

[a] More complete sets of possible fragmentation paths are given in Schemes S1–S5. [b] Numbering as in Scheme 4. [c] The value in square brackets indicates the energy of the corresponding transition state, ΔG[‡] [kcal mol^{–1}].

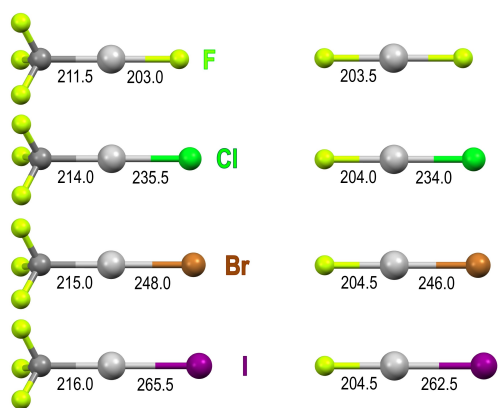


Figure 7. Optimized geometries of the anionic complexes [CF₃AgX][−] (left) and the [FAgX][−] (right) in the gas phase (X=F, Cl, Br, I) calculated at the DFT/M06 level. All these species were experimentally observed by multistage mass spectrometry (MSⁿ). Calculated Ag–C and Ag–X bond distances [pm] are indicated.

been detected thus far.^[66] Given the ease with which Ag^I undergoes ligand exchange and/or associative processes in the condensed phase, these interesting silver(I) fluorohalide complexes are not likely to be isolated in pure form.



The geometries of all these triatomic [FAgX][−] complexes were also calculated by theoretical methods and are shown in Figure 7. The obtained interatomic distances do not substantially depart from those obtained for the parent organosilver(I) species [CF₃AgX][−]. The Ag–X bond distances obtained in both series of anionic complexes [CF₃AgX][−] and [FAgX][−] appear elongated with respect to the neutral diatomic AgX molecules (see above); this can be ascribed to the increase in both the metal coordination number and the global charge.

It is worth noting that the Ag–X bonds are preserved along the major dissociation paths in the explored MSⁿ experiments, thus giving proof of their intrinsic stability. In contrast, none of the initial Ag–C bonds are present in the final fragmentation products. They are broken first as the result of homolytic cleavage and then following CF₂ extrusion.

We have also studied the stability of the isolated compounds [PPh₄][[(CF₃)₃AgX] (1–4) in the bulk by TGA/DTA measurements (Figures S31–S34). According to the observed decomposition temperatures [°C], the stability decreases in the following order: F (145) > Cl (140) > Br (134) > I (78). We can conclude that these organosilver(III) halide complexes show remarkable stability even for the heavier halides Br and I. Nevertheless, they are less stable than the homoleptic, all-organometallic compound [PPh₄][(CF₃)₄Ag], which melts at 135 °C and decomposes at 188 °C.^[19] They are also considerably less stable than their corresponding gold(III) homologues [PPh₄][(CF₃)₃AuX], for which the following decomposition temperatures [°C] were experimentally determined: Cl (315) > Br (295) > F (267) > I (245).^[18] The large stability difference of Ag^{III}

versus Au^{III} is a general feature in the chemistry of these coinage metals.

Once the decomposition temperatures were known, the thermolyses of solid samples of compounds 1–4 were carried out in sealed tubes (see the Experimental Section) and the soluble products formed were analyzed by ¹⁹F NMR spectroscopy (Figures S37–S40). Metal deposition occurred in most cases. The homoleptic species [(CF₃)₄Ag][−] invariably appears as a major decomposition product. This clearly evidences that ligand exchange takes place during the process, which marks a fundamental difference with the data obtained from our unimolecular MSⁿ measurements in the gas phase. Nevertheless, there is convincing evidence of CF₃[•] radical dissociation operating also in the condensed phase. Thus, multiple, non-selective trifluoromethylation of the phenyl rings of the [PPh₄]⁺ cation is observed together with formation of substantial amounts of CF₃H. In addition to the radical dissociation process, there is also evidence for the participation of concerted X–CF₃ elimination (Scheme 4, path 8). As already pointed out, our calculations predict an associated transition state for the latter process,^[66] the energy of which considerably decreases down the halogen Group (Table 3, entry 8). Our experimental observations nicely confirm our calculations. Thus, in the fluoro complex 1 with an associated ΔG[‡] = 41.8 kcal mol^{−1} value, none of the required elimination products, [CF₃AgCF₃][−] or CF₄, was experimentally observed in the gas phase (Figure S19) or in the condensed phase (Figure S37). By contrast, the decomposition of the iodo complex 4 produced considerable amounts of both [CF₃AgCF₃][−] (Figures S22 and S40) and ICF₃ (Figure S40). This accessible decomposition path would justify the failure in the reverse reaction commented above, that is, the oxidative addition of ICF₃ onto the linear organosilver(I) derivative [CF₃AgCF₃][−] (Scheme 2). Moreover, the detection of increasing amounts of X–CF₃ (Figures S37–S40) and [CF₃AgCF₃][−] (Figures S19–S22) down the Group are in excellent agreement with our calculations. We conclude that the sizable energy of the transition states required to reductively eliminate CF₃–CF₃ or X–CF₃ (ΔG[‡] > 30 kcal mol^{−1}) is a key factor determining the stability of compounds 1–4.

In the solid state, the cyano complex 6 decomposes at 144 °C (Figure S35) showing therefore similar stability to the fluoro complex 1. The azido complex 7 is, in turn, in the lower range of stability, as it decomposes at 92 °C (Figure S36). No sign of explosive or violent behavior was observed for the latter compound in the TGA/DTA experiments, in its thermolysis or in the customary laboratory handling. Even so, solid samples of 7 were always handled with caution. The bulk thermolyses of the pseudohalide complexes 6 and 7 (Figures S41 and S42) proceed in a similar way as in the halides 1–4. Also the unimolecular decompositions in the gas phase are qualitatively similar, whereby the mixed species [CF₃AgX][−] (Figures S23 and S24) and [FAgX][−] (Figures S29 and S30) are equally observed (X' = CN, N₃). As far as we know, these species had not been previously detected with the only exception of the cyano complex [CF₃AgCN][−].^[15] The observed fragmentation sequence denotes that the Ag–X' unit in compounds 6 and 7 is also surprisingly robust.

Conclusion

The isolation of the whole series of halide complexes $[(CF_3)_3AgX]^-$ ($X=F, Cl, Br, I$) has enabled us to establish an experimental correlation between their individual stability and the nature of the heteroligand, X. Thus, a delicate balance between radical CF_3^{\bullet} dissociation and the reductive elimination of CF_3X is observed upon thermolysis in the gas phase that absolutely depends on the nature of X. The energy profiles for both processes have been calculated by theoretical methods. The calculated profiles for these unimolecular processes show remarkable agreement with the experimental data in the gas phase. In the solid state, however, additional intermolecular rearrangements that involve CF_3 transfer between silver centers operate. We further demonstrate that the $Ag^{III}-Br$ and $Ag^{III}-I$ bonds are not intrinsically unstable. The remarkable stability of our system is further effected by the sizable energy barriers associated with reductive elimination processes. In contrast, the instability of the simple AgX_3 and $[AgX_4]^-$ species with $X \neq F$ can be attributed to the ease with which X_2 is reductively eliminated. This holds true even for the binary fluoride AgF_3 , which readily and spontaneously undergoes reduction in the condensed phase.^[7] It should be emphasized that, in our system, inner-sphere full electron transfer from the heavier halide ligands X to the Ag^{III} center does not take place as readily as might be anticipated.

Our results prove that organosilver(III) halides are indeed feasible for every halogen, including the more polarizable and less electronegative Br and I. The implications of the stability of Ag^{III} towards halogens are substantial, particularly in the plethora of silver-mediated chemical processes as well as in fundamental chemistry. Needless to say, however, that the precise stability of any particular entity will heavily depend on the nature of the accompanying ligands at the Ag^{III} center.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish MICIU/FEDER (projects PGC2018-094749-B-I00 and PGC2018-093451-B-I00) and the Gobierno de Aragón (Grupo E17 20R). BIFI (Instituto de Biocomputación y Física de Sistemas Complejos) and CESGA (Centro de Supercomputación de Galicia) are acknowledged for the allocation of computational resources. D.J.-S. also thanks the Spanish MICIU for a grant (BES-2016-078732).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: highest oxidation states · inverted ligand fields · organosilver · silver(III) · unimolecular processes

[1] a) L. Capdevila, E. Andris, A. Briš, M. Tarrés, S. Roldán-Gómez, J. Roithová, X. Ribas, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10430; b) M. Font, F. Acuña-Parés, T. Parella,

- J. Serra, J. M. Luis, J. Lloret-Fillol, M. Costas, X. Ribas, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4373.
- [2] T. Elkoush, C. L. Mak, D. W. Paley, M. G. Campbell, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4820.
- [3] M. Malischewski, in *Comprehensive Organometallic Chemistry IV*, Vol. 1 (Ed.: P. L. Holland), Elsevier, **2021**; DOI: 10.1016/B978-0-12-820206-7.00004-4.
- [4] a) M. Deuker, Y. Yang, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, *Organometallics* **2021**, *40*, 2354; b) S. Weske, R. A. Hardin, T. Auth, R. A. J. O'Hair, K. Koszinowski, C. A. Ogle, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5086.
- [5] a) A. Higelin, S. Riedel in *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds*, Vol. 3 (Eds.: H. Groult, F. Leroux, A. Tressaud), Elsevier, Amsterdam, **2017**, Ch. 19, pp. 561–586; b) S. Riedel in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Eds.: E. V. Antipov, A. M. Abakumov, A. V. Shevelkov), Elsevier, Amsterdam, **2013**, Ch. 2.08, pp. 187–221; c) S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 606.
- [6] Previous reports on silver in higher oxidation states would need confirmation: a) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1988**, *33*, 541; *Zh. Neorg. Khim.* **1988**, *33*, 965; b) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, V. F. Sukhovkhorov, V. I. Spitsyn, *Dokl. Chem.* **1988**, *296*, 424; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *296*, 615; c) R. Hoppe, *Isr. J. Chem.* **1978**, *17*, 48; d) P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmuller, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *11*, 243; e) J. Grannec, P. Sorbe, J. Portier, P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1977**, *284*, 231.
- [7] a) G. M. Lucier, J. M. Whalen, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 101; b) B. Žemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, Jr., A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4192.
- [8] R. Hoffmann, *Am. Sci.* **2001**, *89*, 311.
- [9] a) T. Jia, X. Zhang, T. Liu, F. Fan, Z. Zeng, X. G. Li, D. I. Khomskii, H. Wu, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 245117; b) R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 501.
- [10] W. Grochala, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2742; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2816.
- [11] H.-C. Müller-Rösing, A. Schulz, M. Hargittai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8133.
- [12] M. Derzsi, A. Grzelak, P. Kondratiuk, K. Tokár, W. Grochala, *Crystals* **2019**, *9*, 423.
- [13] D. F. C. Morris, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *7*, 214.
- [14] D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, J. Orduna, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4471.
- [15] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1464.
- [16] D. Naumann, W. Tyrra, F. Trinius, W. Wessel, T. Roy, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 131.
- [17] A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14918.
- [18] A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6919.
- [19] D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13098.
- [20] W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 589.
- [21] G. Helgesson, S. Jagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2117.
- [22] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1958**, *12*, 265.
- [23] R. G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [24] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, **1978**, Ch. 1, p. 22.
- [25] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 72.
- [26] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023.
- [27] R. Matyáš, J. Pachman, *Primary Explosives*, Springer, Heidelberg, **2013**, Sect. 4.4, pp. 89–96.
- [28] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335.
- [29] E. Schuh, S. Werner, D. Otte, U. Monkowius, F. Mohr, *Organometallics* **2016**, *35*, 3448; NHC = 3,4-dichloro-2,5-dimethylimidazolylidene, 2,5-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolylidene.
- [30] K. Peng, A. Friedrich, U. Schatzschneider, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8142.
- [31] V. Levchenko, S. Øien-Ødegaard, D. Wragg, M. Tilset, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2020**, *76*, 1725; N&C = 2-(5-ethoxycarbonylpyridin-2-yl)-5-ethoxycarbonylphenyl-κ²C¹,N.
- [32] T. Roth, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1184; BPI = N,N'-bis(5-methylpyridin-2-yl)-1*H*-isoindole-1,3(2*H*)-diimine.
- [33] a) S. Afyon, P. Höhn, M. Armbrüster, A. Baranov, F. R. Wagner, M. Somer, R. Kniep, *Z. Anorg. Chem.* **2006**, *632*, 1671; b) T. M. Klapötke, B.

- Krumm, J. C. Gálvez-Ruiz, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9625; c) W. Beck, T. M. Klapötke, P. Klüfers, G. Kramer, C. M. Rienäcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1669; d) W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 419; e) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335.
- [34] E. T. Borish, L. J. Kirschenbaum, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2355.
- [35] M. Baya, D. Joven-Sancho, P. J. Alonso, J. Orduna, B. Menjón, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9954; *Angew. Chem.* **2019**, *131* 10059.
- [36] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill, III, T. Zeng, G. Manca, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8173.
- [37] a) I. M. DiMucci, J. T. Lukens, S. Chatterjee, K. M. Carsch, C. J. Titus, S. J. Lee, D. Nordlund, T. A. Betley, S. N. MacMillan, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18508; b) C. Gao, G. Macetti, J. Overgaard, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2133; c) R. C. Walroth, J. T. Lukens, S. N. MacMillan, K. D. Finkelstein, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1922; d) A. M. Romine, N. Nebra, A. I. Konovalov, E. Martin, J. Benet-Buchholz, V. V. Grushin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2745; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2783; e) G. Aullón, S. Alvarez, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123*, 67; f) J. P. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 986; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1076; g) M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 986; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1076; h) J. P. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 80; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 112; i) D. Naumann, T. Roy, K.-F. Tebbe, W. Crump, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1555; j) M. A. Willert-Porada, D. J. Burton, N. C. Baenziger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1633.
- [38] F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*; Applied Science Pub., London, **1973**, pp. 240–244.
- [39] A. I. Popov, Y. M. Kiselev, V. F. Sukhovkhorov, V. I. Spitsyn, *Dokl. Chem.* **1988**, *296*, 424; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *296*, 615.
- [40] M. A. Ellwanger, S. Steinhauer, P. Golz, H. Beckers, A. Wiesner, B. Brauncula, T. Braun, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13501.
- [41] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B*, 6th ed. Wiley, Hoboken, **2009**, pp. 129–131.
- [42] J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, P. de Bièvre, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 293.
- [43] a) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Harper–Collins: New York, **1993**, pp. 182–199; b) R. T. Sanderson, *Simple Inorganic Substances*, Krieger Pub.: Malabar, **1989**, pp. 20–28.
- [44] S. Martínez-Salvador, J. Forniés, A. Martín, B. Menjón, I. Usón, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 324.
- [45] J. A. Schlueter, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, J. M. Williams, D. Naumann, T. Roy, B. Hoge, R. Eujen, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 781; BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene.
- [46] Deposition Numbers 2084740 (for 2), 2084741 (for 3), 2084742 (for 5), 2084743 (for 7) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service. See the Supporting Information for details.
- [47] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335.
- [48] K. Lutar, S. Miličević, B. Žemva, B. G. Müller, B. Bachmann, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 1335.
- [49] a) A. G. Algarra, V. V. Grushin, S. A. Macgregor, *Organometallics* **2012**, *31*, 1467; b) P. Sgarbossa, A. Scarso, G. Strukul, R. A. Michelin, *Organometallics* **2012**, *31*, 1257.
- [50] J. Hoelt, F. J. Lovas, E. Tiemann, T. Törring, *Z. Naturforsch., Teil A* **1970**, *25*, 35.
- [51] a) L. C. Krisher, W. G. Norris, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 391; b) L. C. Krisher, W. G. Norris, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 974.
- [52] A. Pérez-Bitrián, M. Baya, J. M. Casas, A. Martín, B. Menjón, J. Orduna, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6517; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6627.
- [53] By applying the correlation between structural and vibrational data recently suggested for covalent azides: $\nu_3(\text{NNN}) = 1997(4) + 11.7(4) \cdot \Delta r$ [pm] to compound **7**, the resulting value (2048 cm^{-1} for $\Delta r = 4.4$ pm) is in reasonable agreement with that experimentally observed (2042 cm^{-1}): M. Rozenberg, F. Tibika-Apfelbaum, *J. Mol. Struct.* **2013**, *1035*, 267.
- [54] D. V. Partyka, T. J. Robilotto, J. B. Updegraff, III, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 795; SIDipp = 2,5-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4-dihydroimidazolylidene.
- [55] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules* (Eds.: C. F. Matta, R. J. Boyd), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [56] R. A. J. O'Hair, *Chem. Commun.* **2006**, 1469.
- [57] J. Roithová, D. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 666.
- [58] Given that the MS^2 low-mass cut-off of ion-trap analyzers prevents the detection of the lighter X^- anions (see ref. [59]), the MS^2 experiments were also performed using a Q-TOF instrument (see Experimental).
- [59] R. E. March, J. F. J. Tod: *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, **2005**.
- [60] One of the Reviewers pointed out that recombination of the X^* radicals into X_2 molecules would be possible in the condensed phase and would result in large stabilization of the overall system: $2 [(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{III}}\text{X}]^- \rightarrow 2 [(\text{CF}_3)_3\text{Ag}^{\text{II}}]^- + \text{X}_2$. We found, however, no experimental evidence for this attractive thermodynamic channel.
- [61] The spin transfer from the Ag^{II} center (d^9) to the coordinated ligands has been identified as a key source of instability: W. Grochala, Z. Mazej, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2015**, *373*, 20140179.
- [62] a) W. Tyrre, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 823; b) W. E. Tyrre, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 149.
- [63] M. Baya, A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, A. Martín, J. M. Casas, B. Menjón, J. Orduna, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1514.
- [64] a) U. M. Tripathi, A. Bauer, H. Schmidbauer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2865; b) A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006; c) M. S. Liao, W. H. E. Schwarz, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1994**, *50*, 9.
- [65] N. J. Rijs, R. A. J. O'Hair, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3395.
- [66] A similar behavior was experimentally observed in the homologous gold system $[(\text{CF}_3)_3\text{AuX}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): M. Baya, A. Pérez-Bitrián, S. Martínez-Salvador, J. M. Casas, B. Menjón, J. Orduna, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1512.

Manuscript received: May 26, 2021

Accepted manuscript online: June 30, 2021

Version of record online: August 6, 2021

Angewandte Chemie

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

GDCh

www.angewandte.de

Akzeptierter Artikel

Titel: The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III)

Autoren: Babil Menjón, Daniel Joven-Sancho, Miguel Baya, Antonio Martín, and Jesús Orduna

Dieser Beitrag wurde nach Begutachtung und Überarbeitung sofort als "akzeptierter Artikel" (Accepted Article; AA) publiziert und kann unter Angabe der unten stehenden Digitalobjekt-Identifizierungsnummer (DOI) zitiert werden. Die deutsche Übersetzung wird gemeinsam mit der endgültigen englischen Fassung erscheinen. Die endgültige englische Fassung (Version of Record) wird ehestmöglich nach dem Redigieren und einem Korrekturgang als Early-View-Beitrag erscheinen und kann sich naturgemäß von der AA-Fassung unterscheiden. Leser sollten daher die endgültige Fassung, sobald sie veröffentlicht ist, verwenden. Für die AA-Fassung trägt der Autor die alleinige Verantwortung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.202112449

Link zur VoR: <https://doi.org/10.1002/anie.202112449>

The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III)

Daniel Joven-Sancho,^[a] Miguel Baya,^[a] Antonio Martín,^[a] Jesús Orduna,^[b] and Babil Menjón^{*,[a]}

Dedicated to Dr. F. Martínez-Buenaga on the occasion of his 75th birthday

[a] D. Joven-Sancho, Dr. M. Baya, Dr. A. Martín, and Dr. B. Menjón
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)
CSIC–Universidad de Zaragoza
Zaragoza, Spain.
E-mail: menjon@ctq.csic.es

[b] Dr. J. Orduna
Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA)
CSIC–Universidad de Zaragoza
Zaragoza, Spain

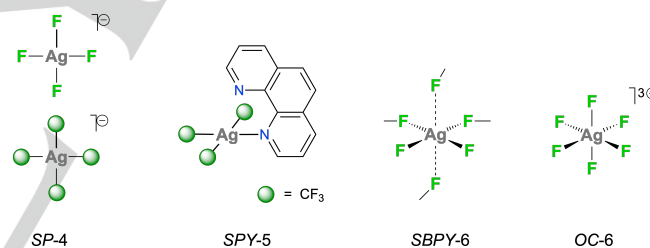
Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

Abstract: By using suitable synthetic procedures, we have first isolated the square-planar organosilver(III) compounds $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]$ $[\text{X} = \text{Cl}$ (**1a**), Br (**2a**)]. The geometry and stereochemistry of the chloro-derivative **1a** have been unambiguously established by single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD) methods. Following our calculations on the relative stability of the *cis/trans*- $[(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ couples ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), the experimentally obtained compounds **1a** and **2a** appear to be kinetically favoured stereoisomers. They display some tendency to associate an additional X^- ligand affording rare five-coordinate Ag(III) species $[(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_3]^{2-}$. Interestingly, compound $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]$ (**3**) has been identified by SC-XRD methods as the first Ag(III) derivative with trigonal symmetry in general and trigonal bipyramidal geometry in particular. It is also identified as the first five-coordinate species with inverted ligand field.

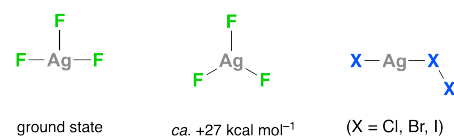
Oxidation state III is the highest currently available for silver.^[1,2] Nearly all Ag^{III} compounds are diamagnetic and show square-planar (*SP-4*) geometry, as exemplified (Scheme 1) by the fluoro-complex^[3] $[\text{AgF}_4]^-$ and by the homoleptic organometallic complexes $[\text{AgR}_4]^-$ ($\text{R} = \text{CHF}_2$,^[4] CF_3).^[5] These prototypical compounds are stabilized by small monodentate ligands with no steric constraints that might bias the preferred geometry.^[6] Different geometries are hardly ever found for this $4d^8$ ion, and the few departing cases are invariably based on the tetragonal symmetry (Scheme 1). In the square pyramidal (*SPY-5*; $\tau < 0.1$)^[7,8] structure of the neutral complex $(\text{CF}_3)_3\text{Ag}(\text{phen})$, the fairly long apical $\text{Ag}\cdots\text{N}$ separation (>240 pm) induces little distortion in the nearly *SP-4* basal plane;^[9] the observed overall arrangement might well be favored by the rigid bidentate phen ligand. In the chain-like structure of AgF_3 , the loose axial $\text{Ag}\cdots\text{F}$ interactions ($254.0(4)$ pm) established between adjacent chains result in an elongated octahedral geometry, which can also be described as square bipyramidal (*SBPY-6*).^[10] Finally, a regular octahedral environment (*OC-6*) for Ag^{III} is most certainly attained in the paramagnetic double perovskite $\text{Cs}_2\text{K}[\text{AgF}_6]$,^[11] which is isomorphous with the $\text{Cs}_2\text{K}[\text{CuF}_6]$ homologue.^[12]

The structure of mononuclear AgF_3 (Scheme 2) both in inert matrixes (IR spectroscopy)^[13] and in the gas phase (calculated)^[13,14] is again a square with a vacant site (T shape, C_{2v}). A symmetric trigonal arrangement (D_{3h}) is prevented by Jahn-Teller distortion.^[14b] The structures calculated for the

heavier-halide AgX_3 homologues ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) are better described as $\text{XAg}\cdot\text{X}_2$ adducts (Scheme 2) involving reduction to Ag^{I} .^[14b] This tendency to undergo reduction explains why the vast majority of Ag^{III} compounds currently isolated are stabilized by hard ligands with first-row donor atoms ($\text{C}, \text{N}, \text{F}$)^[15] and why none of the heavier binary halides AgX_3 or related $[\text{AgX}_4]^-$ complexes have been prepared to date.



Scheme 1. Stereochemical patterns currently established for the Ag^{III} center.

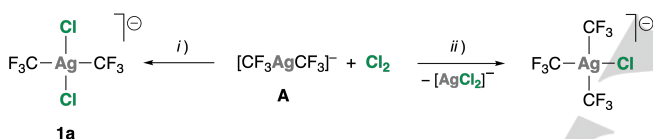


Scheme 2. Calculated structures of the mononuclear AgF_3 and AgX_3 halides in the gas phase ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), with the trigonal structure of AgF_3 (D_{3h}) lying $+23$ kcal/mol above the T-shaped ground state (C_{2v}).^[14b]

In our effort to assay the stabilizing ability of the CF_3 ligand,^[16] we recently isolated the whole series of halide complexes $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgX}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[17] Now, we report on the remarkable tendency of the related $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ anions to associate an additional X^- ligand to afford $[(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_3]^{2-}$ complexes, with the bromo-derivative $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]$ showing unprecedented trigonal geometry. The analysis of its electronic structure reveals this novel compound as the first five-coordinate species with inverted ligand field.

The slow addition of the homoleptic organosilver(I) compound $[\text{PPh}_4][\text{CF}_3\text{AgCF}_3]$ (**A**)^[5c] dissolved in CH_2Cl_2 to a solution of Cl_2 in $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ at -78 °C affords the oxidized

compound $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgCl}_2]$ (**1a**) in nearly quantitative spectroscopic yield (^{19}F NMR). In this process (Scheme 3), the order of addition of the reagents is crucial to avoid ligand rearrangement, which takes readily place if the oxidant is added onto **A**.^[17] No such rearrangement processes were observed working with the homologous gold system.^[18] Upon chlorination under the indicated conditions, the ^{19}F NMR signal of the starting product **A** ($\delta_{\text{F}} = -25.6$ ppm)^[5a] is downfield shifted to $\delta_{\text{F}} = -24.54$ ppm (Figure S4). More importantly, the $^2J(^{109}\text{Ag}, ^{19}\text{F})$ coupling constant undergoes a dramatic reduction from 100.7 Hz in **A** to 14.0 Hz in **1a**.^[19] The very small value denotes both oxidation of the metal centre and a *trans* arrangement of the CF_3 groups. Our spectroscopic parameters are in agreement with those reported by Eujen, Hoge and Brauer, who first observed complex **1a** in solution, formed upon reaction of $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{Ag}(\text{CN})_2]$ with AcCl .^[20] Unfortunately, this reaction was so slow that decomposition processes and competing side-reactions producing undesired by-products could not be avoided. In turn, our simple and efficient procedure has enabled us to isolate compound **1a** as a thermally unstable orange solid. According to its colour, compound **1a** in Me_2CO solution at -50 °C shows a characteristic absorption at $\lambda = 369$ nm in the visible region of the optical spectrum (Figure S3). The composition of the anion is determined by the appropriate isotopic distribution of the nominal peak in MS and confirmed by high-resolution mass spectrometry (HRMS): 314.8339 Da.



Scheme 3. Different outcome of the reaction of **A** with Cl_2 working under local excess of either Cl_2 (i) or **A** (ii).

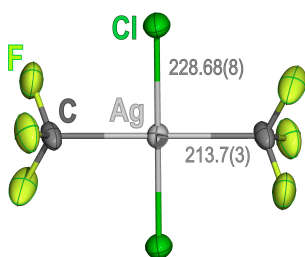


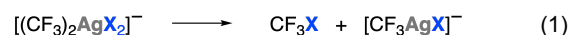
Figure 1. Displacement-ellipsoid diagram (50% probability) of the $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgCl}_2]^-$ anion as found in crystals of **1a** with interatomic Ag–Cl and Ag–C distances [pm] indicated. Only one set of the rotationally-disordered F atoms is shown.^[21]

The stereochemistry of **1a** (Figure 1) was unambiguously established by single-crystal X-ray diffraction (SC-XRD).^[21] Since the Ag atom is located at an inversion centre, the Cl–Ag–Cl and $\text{CF}_3\text{–Ag–CF}_3$ units are perfectly linear (imposed by symmetry). The Ag–C distance, 213.7(3) pm, is in the longest edge found in organosilver(III) compound,^[17] being comparable to that found in the highly distorted porphyrinoid macrocyclic complex $\text{Ag}\{\text{N}_3\text{C}\}$: 212.6(2) pm.^[22] In line with this elongated Ag–C bond is the low value of $^2J(^{109}\text{Ag}, ^{19}\text{F})$ observed in solution. In contrast, the Ag–Cl distance, 228.68(8) pm, is significantly

shorter than in the only precedent described to date, namely $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]$: 232.03(4) pm.^[17] This difference evidences the marked *trans* influence of the CF_3 ligand^[23] operating in the latter compound. Accordingly, the $\nu(\text{Ag–Cl})$ band observed in the IR spectrum of **1a** (B_{1u} : 386 cm^{-1}) appears at higher frequency than found for $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgCl}]$ (A_1 : 348 cm^{-1}).^[17]

The bromo-derivative $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_2]$ (**2a**) was obtained by reaction of **A** with Br_2 following a similar procedure as indicated above. It was isolated as a thermally unstable, dark orange solid characterized by an absorption at $\lambda = 405$ nm in the visible region of the electronic absorption spectrum in Me_2CO solution at -50 °C (Figure S3). The substantial red-shift observed with respect to **1a** suggests that these absorptions are ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) bands associated with lone pairs (*np*) on the halide X ligands. The ^{19}F NMR signal of **2a** ($\delta_{\text{F}} = -16.14$ ppm) appears significantly deshielded with respect to **1a**. The similar coupling constant to the metal center, $^2J(^{109}\text{Ag}, ^{19}\text{F}) = 18.1$ Hz, also points to a *trans* stereochemistry.^[20] As in the previous case, the composition of the anion **2a** is determined by the appropriate isotopic distribution of the nominal peak in MS and confirmed by HRMS: 402.7322 Da.

No oxidation is observed by reaction of **A** with I_2 under similar conditions and all our attempts to obtain the fluoro-derivative $[\text{PPh}_4][\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgF}_2]$ failed: By treating **1a** with AgF , massive reduction to silver metal occurred, whereas treatment of **A** with XeF_2 in the solid state invariably resulted in explosion even at low temperatures. Nevertheless, the whole series of stereoisomers $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ (X = F, Cl, Br, I) were identified as local minima by DFT calculation (Figure S13). We also found that the isomeric species $[\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ were invariably more stable than their corresponding *trans* stereoisomers (Figure S14). The electronic structures of the $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ stereoisomers reveal ligand-field inversion in all cases (Figure S15).^[24,25] According to our calculations, our essays have led to the kinetically favoured *trans* stereoisomers. Hence, we sought to promote isomerisation to the thermodynamically favoured *cis* stereoisomers. Due to the low stability of compounds **1a** and **2a**, thermal activation was pointless. However, it was noticed that by redissolving freshly prepared solid samples of **2a** in Me_2CO at -80 °C, a new signal appears in the ^{19}F NMR spectra at $\delta_{\text{F}} = -18.25$ ppm in minor ratio (1:20) with an associated $^2J(^{109}\text{Ag}, ^{19}\text{F}) = 52.96$ Hz (Figure S5), which we tentatively assign to the stereoisomer $[\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_2]^-$ (**2b**). Both isomers decompose into BrCF_3 and $[\text{CF}_3\text{AgBr}]^-$ (Figure S10). Compound **1a** decomposed in a similar way (Figure S9), but in this case, we were not able to identify the corresponding *cis* stereoisomer **1b**. The decomposition of **1a** and **2a/2b** in solution [Eq. (1)] coincides with the main unimolecular fragmentation path observed in the gas phase by tandem mass spectrometry under collision-induced (CID) conditions (Figures S11 and S12).



Isomerisation in d^8 square-planar X_2ML_2 complexes is a thoroughly studied process.^[26] In general, it occurs more readily with the heavier halides and is favoured by the presence of Lewis bases.^[26] However, the addition of Br^- to solutions of **2a** did not result in the desired isomerisation. In turn, a significant broadening of the ^{19}F NMR signal suggested some kind of dynamic association (Figures S7 and S8). The effect is also

observed, but less noticeable, on addition of Cl^- to the chloro-derivative **1a** in solution (Figure S6). Association of an additional ligand had been suggested for some Ag(III) complexes in solution,^[27] and the only two structural evidences contain the tetradentate ethylenedibiguanide frame and are again based on a tetragonal symmetry.^[28]

Aiming to find out the generality of the process, we have calculated the interaction of the whole series of $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ complexes ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) with an additional X^- ion by theoretical methods. Well-defined five-coordinate $[(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_3]^{2-}$ minima were located in all cases. The interaction is enthalpy-favoured, but is roughly balanced by the adverse entropic factor implied in every association process (Table 1). The optimized geometry for the fluoro-complex $[(\text{CF}_3)_2\text{AgF}_3]^{2-}$ can be described as *SPY-5* (Figure 2a), whereas the structures of the heavier homologues are all trigonal bipyramidal (*TBPY-5*; Figures 2b and S16). In order to ascertain the reasons underlying this structural duality, the energy impact of $\text{X}-\text{Ag}-\text{X}$ bending to 120° and subsequent X^- association were separately analyzed (Scheme S1). We found that the bending energy follows the sequence $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (Figure S17),^[29] and that the Br ligand occupies a privileged position among the halogens (Tables 1 and S1).

Table 1. Energy involved in the interaction of $[\text{trans}-(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_2]^-$ with an additional X^- ligand in the indicated solvent.^[a]

solvent	X = F		X = Cl		X = Br		X = I	
	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
Me_2CO	4.4	-3.2	1.6	-7.5	-1.2	-9.5	-0.4	-8.0
MeCN	4.1	-4.8	0.3	-8.7	-2.4	-10.7	-1.0	-9.2

[a] Values [kcal mol^{-1}] calculated at the DFT/M06/Def2-TZVPD level of theory.

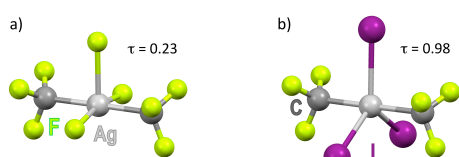


Figure 2. Geometry of the anions $[(\text{CF}_3)_2\text{AgF}_3]^{2-}$ (a) and $[(\text{CF}_3)_2\text{AgI}_3]^{2-}$ (b) calculated in MeCN solution at the DFT/M06/Def2-TZVPD level. The whole set of $[(\text{CF}_3)_2\text{AgX}_3]^{2-}$ anions is shown in Figure S16.

We were fortunate enough to obtain good crystals of the addition compound $[\text{PPh}_4]_2[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]$ (**3**), which was unambiguously characterized by SC-XRD methods.^[21] The anion of **3** (Figure 3) is gratifyingly similar to our calculation (Figure S16), although less regular. The CF_3 groups are located in the axial sites with virtual linear arrangement: $\text{C}-\text{Ag}-\text{C}$ $176.72(16)^\circ$. The equatorial sites are occupied by the three Br ligands in a nearly perfect planar disposition together with the metal centre (highest deviation: $1.07(3)$ pm). The axial $\text{C}-\text{Ag}-\text{C}$ axis deviates $<1^\circ$ from the normal to the equatorial plane. One of the $\text{Br}-\text{Ag}-\text{Br}$ angles is wider ($134.277(16)^\circ$) than the other two: $109.379(15)^\circ$ and $116.331(15)^\circ$. Although this deviation results in lowering of the τ

geometric descriptor from the ideal 1 value to $\tau = 0.71$,^[7, 8] the trigonal arrangement around the metal is undeniable. The $\text{Ag}-\text{C}$ distances, $2.077(4)$ and $2.092(4)$ pm, are comparable to those observed in the homoleptic compound $[\text{PPh}_4][\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]$: $209.8(2)$ pm.^[5c] This similarity is unexpected because elongated axial bonds are generally found in *TBPY-5* structures.^[8] The $\text{Ag}-\text{C}$ bonds in **3** are actually shorter than in the square-planar complex **1a**. The $\text{Ag}-\text{Br}$ distances ($255.86(4)$, $256.69(5)$ and $265.16(4)$ pm) are all longer than that found in the square-planar complex $[\text{PPh}_4][(\text{CF}_3)_3\text{AgBr}]$: $246.25(2)$ pm.^[17] We would like to stress that five-coordination in **3** is not sterically forced, since every ligand around the metal is monodentate. The overall geometry is surprisingly similar to that reported for the neutral gold(III) compound $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{AuI}_3$, which exhibits a nearly regular *TBPY-5* geometry ($\tau = 0.94$).^[30] To the best of our knowledge compound **3** is the first Ag(III) derivative with trigonal symmetry described to date.

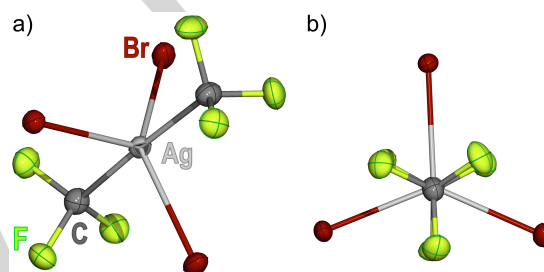


Figure 3. Displacement-ellipsoid diagram (50% probability) of the $[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]^{2-}$ anion as found in crystals of **3** (a) and its projection along the $\text{C}-\text{Ag}-\text{C}$ axis (b).^[21]

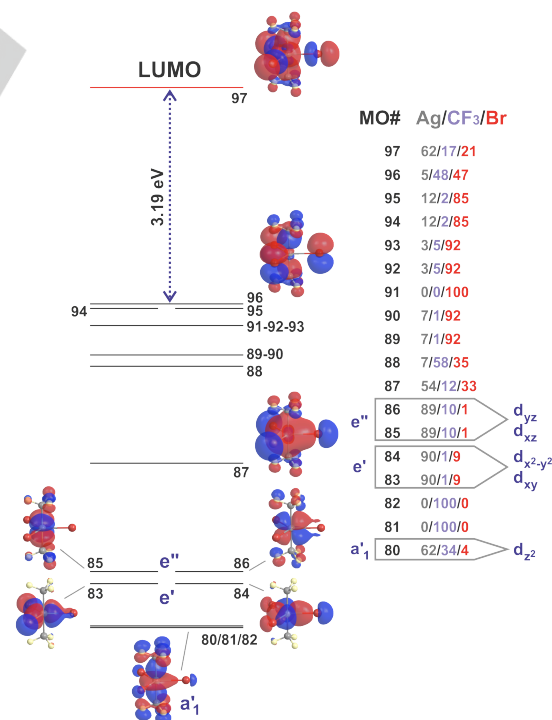


Figure 4. Energy levels calculated for the symmetrized D_{3h} - $[(\text{CF}_3)_2\text{AgBr}_3]^{2-}$ anion in the gas phase with indication of each moiety contribution (%) to the most relevant valence MOs. Depicted are only the frontier orbitals and those with a significant metal contribution. A full version is shown in Figure S19.

A detailed analysis of the electronic structure of the $[(CF_3)_2AgBr_3]^{2-}$ anion under imposed D_{3h} symmetry (Figure 4)^[31] reveals that the MOs with major metal contribution are well below the HOMO and inverted in order with respect to the standard arrangement derived from D_{3h} ligand-field splitting.^[32] Thus, the a_1' MO with mainly d_{z^2} character, which is usually the highest lying orbital of the d set, is here greatly stabilized. The significant contribution from the CF_3 groups (34%) indicates an important degree of covalency in the Ag– CF_3 bond. Slightly above lie the degenerate e' (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) and e'' (d_{xz} , d_{yz}) pairs with roughly 10% contribution from the ligands. The HOMO is, in turn, mainly contributed by the ligands. The observed electronic structure is characteristic of an inverted ligand field, which, to the best of our knowledge, is unprecedented for five-coordinate compounds.^[24]

In summary, the thermally unstable organosilver(III) dihalide complexes $[PPh_4][trans-(CF_3)_2AgX_2]$ [$X = Cl$ (**1a**), Br (**2a**)] exhibit substantial acidic (electrophilic) behavior, as they interact with additional X^- ligands. The interaction is dynamic in solution (^{19}F NMR). The structural characterization of $[PPh_4]_2[(CF_3)_2AgBr_3]$ (**3**) in the solid state (SC-XRD) gives unambiguous experimental proof of direct Ag–Br interaction. The trigonal structure of the $[(CF_3)_2AgBr_3]^{2-}$ anion in compound **3** illustrates an unanticipated plasticity of the Ag(III) coordination environment, which was hitherto entirely based on the tetragonal symmetry. It is also the first documented five-coordinate compound with inverted ligand field. The unusual electronic structure associated with an unprecedented structural change will certainly have important implications in the reactivity of silver(III), which is still underdeveloped.

Acknowledgements

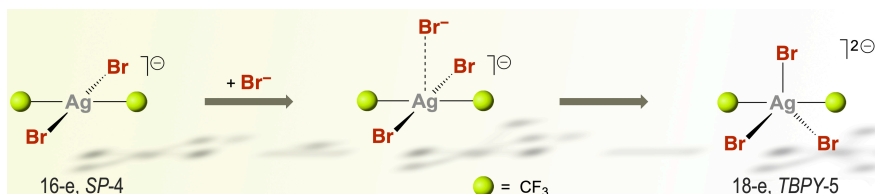
This work was supported by the Spanish MICIU/FEDER (Project PGC2018-094749-B-I00) and the Gobierno de Aragón (Grupo E17_20R). We are indebted to INMA researcher Dr. Rafael Cases for the use of valuable equipment. BIFI (Instituto de Biocomputación y Física de Sistemas Complejos) and CESGA (Centro de Supercomputación de Galicia) are acknowledged for allocation of computational resources. D. J. - S. also thanks the Spanish MICIU for a grant (BES-2016-078732).

Keywords: axial acidity • five-coordination • highest oxidation states • inverted ligand field • silver(III)

- [1] a) M. Malischewski, in *Comprehensive Organometallic Chemistry IV, Vol. 1* (Ed.: P. L. Holland), Elsevier, **2021**, in press, DOI: [10.1016/B978-0-12-820206-7.00004-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820206-7.00004-4); b) A. Higelin, S. Riedel, in *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds, Vol. 3* (Eds.: H. Groult, F. Leroux, A. Tressaud); Elsevier: Amsterdam, **2017**, Ch. 19, pp. 561–586; c) S. Riedel, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Eds.: E. V. Antipov, A. M. Abakumov, A. V. Shevelkov), Elsevier, Amsterdam, **2013**, Ch. 2.08, pp. 187–221; d) S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 606.
- [2] Previous reports on silver in oxidation states higher than III would need confirmation: a) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1988**, *33*, 541; *Zh. Neorg. Khim.* **1988**, *33*, 965; b) A. I. Popov, Y. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, V. I. Spitsyn, *Dokl. Chem.* **1988**, *296*, 424; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *296*, 615; c) R. Hoppe, *Isr. J. Chem.* **1978**, *17*, 48; d) P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmuller, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *11*, 243; e) J. Grannec, P. Sorbe, J. Portier, P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1977**, *284*, 231.
- [3] a) W. Grochala, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2742; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2816; b) K. Lutar, S. Miličev, B. Žemva, B. G. Müller, B. Bachmann, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 1335; c) B. G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1081; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1120.
- [4] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3160.
- [5] Various salts of the homoleptic $[Ag(CF_3)_4]^-$ anion are currently known: a) L. Demonti, N. Saffon-Merceron, N. Mézailles, N. Nebra, *Chem. Eur. J. Accepted Articles*, DOI: [10.1002/chem.202102836](https://doi.org/10.1002/chem.202102836); b) Z. Lu, S. Liu, Y. Lan, X. Leng, Q. Shen, *Organometallics* **2021**, *40*, 1713; c) D. Joven-Sancho, M. Baya, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13098; d) W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 589.
- [6] Silver(III) compounds stabilized by polydentate or macrocyclic ligands are clearly affected by severe geometric constraints, but are still based on tetragonal frames: a) T. D. Lash, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2313; b) M. Font, X. Ribas, *Top. Organomet. Chem.* **2016**, *54*, 269; c) T. D. Lash, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 682; d) C. Brückner, *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 1665; e) H. N. Po, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *20*, 171.
- [7] The angular structural parameter τ is used as a criterion of trigonality in five-coordinate species; it takes values from $\tau = 0$ in an ideal SPY-5 to $\tau = 1$ in a regular TBPY-5: A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [8] Continuous shape measures (CSHm) have also been successfully used to map the geometry of five-coordinate species: S. Alvarez, M. Lluell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288.
- [9] Two polymorphs of $(CF_3)_3Ag(phen)$ are currently known: orthorhombic (Ref. [5a]) and triclinic (Ref. [5b]). The related compound $(CF_3)_3Ag(bpy)$ exhibits a similar SPY-5 arrangement (Ref. [5a]).
- [10] B. Žemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, Jr., A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4192.
- [11] a) T. Jia, X. Zhang, T. Liu, F. Fan, Z. Zeng, X. G. Li, D. I. Khomskii, H. Wu, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 245117; b) R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 501.
- [12] D. Kissel, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *532*, 17.
- [13] X. Wang, L. Andrews, F. Brosi, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1397.
- [14] a) P. Koirala, M. Willis, B. Kiran, A. K. Kandalam, P. Jena, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16018; b) H.-C. Müller-Rösing, A. Schulz, M. Hargittai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8133.
- [15] Compound $(CF_3)_2Ag(S_2CNEt_2)$ containing the bidentate S-donor *N,N*-diethyldithiocarbamate ligand has also been isolated: D. Naumann, W. Tyrra, F. Trinius, W. Wessel, T. Roy, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 131.
- [16] M. A. García-Monforte, S. Martínez-Salvador, B. Menjón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4945.
- [17] D. Joven-Sancho, M. Baya, L. R. Falvello, A. Martín, J. Orduna, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12796.
- [18] S. Martínez-Salvador, L. R. Falvello, A. Martín, B. Menjón, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14540.
- [19] The ratio of the couplings to the ^{109}Ag and ^{107}Ag nuclei, both with $I = 1/2$, conforms to the ratio of their respective gyromagnetic constants: $\gamma(^{109}Ag)/\gamma(^{107}Ag) \approx 1.15$.
- [20] R. Eujen, B. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1464.
- [21] Deposition Numbers [2096147](https://doi.org/10.1002/chem.202102836) (for **1a**) and [2096148](https://doi.org/10.1002/chem.202102836) (for **3**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe [Access Structures service](https://www.fiz.kit.edu/). See Supporting Information for details.
- [22] $\{N_3C\}^{3-} = 10,19$ -diethyl-9,20-dimethyl-14,15-diphenyltropicporphyrinato (3-): K. M. Bergman, G. M. Ferrence, T. D. Lash, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7888.
- [23] a) A. G. Algarra, V. V. Grushin, S. A. Macgregor, *Organometallics* **2012**, *31*, 1467; b) P. Sgarbossa, A. Scarso, G. Strukul, R. A. Michelin, *Organometallics* **2012**, *31*, 1257.
- [24] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T. J. Cahill, III, T. Zeng, G. Manca, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8173.
- [25] For previous examples of inverted ligand field in the related SP-4 silver(III) complexes $[AgR_4]^-$ ($R = F, CF_3$), see: a) W. Grochala, R. G. Egde, P. P. Edwards, Z. Mazej, B. Žemva, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 997; b) Ref. [5c].

- [26] G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 185.
- [27] a) Y. Sun, L. J. Kirschenbaum, *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 1863; b) N. Grzegorzec, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8064; c) M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3379; d) R. Banerjee, A. Das, S. Dasgupta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1207; e) J. Iqbal, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 461; f) M. Pesavento, A. Profumo, T. Soldi, L. Fabbri, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3873.; g) L. J. Kirschenbaum, J. H. Ambrus, G. Atkinson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2832.
- [28] a) L. Coghi, G. Pelizzi, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 131; b) M. L. Simms, J. L. Atwood, D. A. Zatko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 46.
- [28] Similar trends were also observed in the d¹⁰ silver(I) system [XAgX]⁻ (X = Cl, Br, I): M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1465.
- [30] S. M. Godfrey, N. Ho, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2344; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2496.
- [31] Symmetrisation greatly simplifies the analysis of the electronic structures at virtually no energy cost in this case: $\Delta E \approx 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [32] a) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, **2013**, Ch. 17, pp. 465–502; b) A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365.

Entry for the Table of Contents



The square-planar organosilver(III) complex $[trans-(CF_3)_2AgBr_2]^-$ (16 electron) undergoes a marked stereochemical change upon coordination of an additional Br^- ligand. The resulting five-coordinate $[(CF_3)_2AgBr_3]^{2-}$ complex (18 electron) exhibits trigonal bipyramidal geometry, which is unprecedented for Ag(III). This is also the first documented five-coordinate compound with inverted ligand field.

@ISQCH_Divulga, @jovensancho11

APÉNDICE

Contribución y Factor de Impacto de cada publicación

Esta Tesis Doctoral se ha presentado como compendio de cinco publicaciones. Todos los artículos que forman parte de ella han sido publicados en revistas indexadas en el Journal of Citation Reports (JCR). A continuación, se muestra la lista completa de publicaciones, junto con mi contribución en cada una de ellas.

1) Título: Homoleptic Trifluoromethyl Derivatives of Ag(I) and Ag(III)

Autores: Daniel Joven-Sancho, Miguel Baya, Antonio Martín, Jesús Orduna y Babil Menjón.

Revista: Chemistry a European Journal. **2018**, 24, 13098-13101

Categoría de la revista: Química Multidisciplinar

Factor de impacto (2021): 5.236

Posición relativa: 52 de 178 (Q2)

Contribución: el candidato ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de los complejos. Además, ha participado en el análisis de los resultados obtenidos por espectrometría de masas en tándem y en la interpretación de los cálculos computacionales, así como en la redacción del manuscrito.

2) Título: M–C Bond Homolysis in Coinage-Metal $[M(CF_3)_4]^-$ Derivatives

Autores: Miguel Baya, Daniel Joven-Sancho, Jesús Orduna, Antonio Martín y Pablo J. Alonso y Babil Menjón.

Revista: Angewandte Chemie International Edition. **2019**, 58, 9954-9958

Categoría de la revista: Química Multidisciplinar

Factor de impacto (2021): 15.336

Posición relativa: 16 de 178 (Q1)

Contribución: el candidato ha llevado a cabo la síntesis de los complejos, así como en la preparación e irradiación de disoluciones de estos. Además, ha participado en el análisis de los resultados obtenidos por espectrometría de masas en tándem, espectrometría de resonancia paramagnética y de los cálculos computacionales, así como en la redacción del manuscrito.

- 3) Título:** The First Organosilver(III) Fluoride, [PPh₄][(CF₃)₃AgF]
Autores: Daniel Joven-Sancho, Miguel Baya, Antonio Martín, Jesús Orduna y Babil Menjón.
Revista: Chemistry a European Journal. **2019**, 26, 4471-4475.
Categoría de la revista: Química Multidisciplinar
Factor de impacto (2021): 5.236 (Q2)
Posición relativa: 52 de 178
Contribución: el candidato ha realizado la parte experimental del artículo, incluyendo la síntesis y caracterización del complejo [PPh₄][(CF₃)₃AgF] y las reacciones de trifluorometilación de tioles. En este caso también ha llevado a cabo los cálculos computacionales relacionados con las fragmentaciones en fase gas del fluoroderivado. Además, ha participado en el análisis de los resultados obtenidos por espectrometría de masas en tándem y en la interpretación de los cálculos computacionales de la estructura electrónica, así como en la preparación del manuscrito.
- 4) Título:** Stability of Ag^{III} towards Halides in Organosilver(III) Complexes
Autores: Daniel Joven-Sancho, Miguel Baya, Antonio Martín, Larry R. Falvello, Jesús Orduna y Babil Menjón.
Revista: Chemistry a European Journal. **2021**, 27, 12796-12806.
Categoría de la revista: Química Multidisciplinar
Factor de impacto (2021): 5.236 (Q2)
Posición relativa: 52 de 178
Contribución: el candidato ha realizado la parte experimental del artículo, incluyendo la síntesis y caracterización de todos los complejos. En este caso también ha llevado a cabo los cálculos computacionales relacionados con las fragmentaciones en fase gas. Además, ha participado en el análisis de los resultados obtenidos por espectrometría de masas en tándem y en la interpretación de los cálculos computacionales de la estructura electrónica, así como en la preparación del manuscrito.
- 5) Título:** The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III)
Autores Daniel Joven-Sancho, Miguel Baya, Antonio Martín, Jesús Orduna y Babil Menjón.
Revista: *Angewandte Chemie International Edition*. Just Published
Categoría de la revista: Química Multidisciplinar
Factor de impacto (2021): 15.336
Posición relativa: 16 de 178 (Q1)
Contribución: el candidato ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de todos los complejos. Además, ha participado en el análisis de los resultados obtenidos por espectrometría de masas en tándem y en la interpretación de los cálculos computacionales, y en la preparación del manuscrito.

Carta de aceptación del artículo: *The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III)*

Title: "The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III)"

DOI: 10.1002/anie.202112449 and 10.1002/ange.202112449

for citing the article before publication in an issue, please use this DOI number.

Dear Dr. Menjón,

Thank you for the aforementioned submission. We are pleased to inform you that the revised version of the above-mentioned manuscript has now been accepted for publication in *Angewandte Chemie*.

To submit your final version, please go to <https://www.editorialmanager.com/anie/> and log in with your username (Your username is: menjon) and password. (If you have forgotten your password, please use the "Send Access Credentials" option given on the login screen.) Once in the system choose "Submit Task" under "Current Task Assignments" in the "Production" section. Please note that for technical reasons it may take a few minutes after receipt of this message for the manuscript to appear in this list.

Manuscript number: 202112449R1

MS Type: Communication

Title: "The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III)"

Correspondence Author: Dr. Babil Menjón

Dear Dr. Babil Menjón,

We are pleased to inform you that your Communication "The First Five-coordinate Compound with Inverted Ligand Field: An Unprecedented Geometry for Silver(III)" by Babil Menjón; Daniel Joven-Sancho; Miguel Baya; Antonio Martín; Jesús Orduna has now been published online as an Accepted Article.

Your article is available [here](#).

Please use the above-mentioned URL to link to the article from your institutional homepage, e.g., on publication lists.

Corrections will be incorporated only through the editing and proofing process. The galley proofs will be available for download as soon as possible as a pdf and a Word file through your author homepage at:

<https://www.editorialmanager.com/anie/>

