

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS**  
**(Centro de Investigaciones Científicas *Isla de la Cartuja*)**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**  
**(Universidad de Sevilla)**



**COMPLEJOS NUCLEÓFILOS DE NÍQUEL(II) QUE CONTIENEN  
LIGANDOS HIDRÓXIDO, ALCÓXIDO, AMIDURO Y ENOLATO.  
SÍNTESIS Y REACTIVIDAD**

**Inmaculada Matas Ruiz**

**Sevilla, 2006**



**COMPLEJOS NUCLEÓFILOS DE NÍQUEL(II) QUE CONTIENEN  
LIGANDOS HIDRÓXIDO, ALCÓXIDO, AMIDURO Y ENOLATO.  
SÍNTESIS Y REACTIVIDAD**

Memoria presentada por la Licenciada  
Inmaculada Matas Ruiz para optar al  
Título de Doctora en Química  
Sevilla, 2006

Fdo.: Inmaculada Matas Ruiz

Director:

Fdo.: Juan Cámpora Pérez  
Investigador Científico (CSIC)



*A mis padres*



Quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que han hecho posible la realización de este trabajo.

A todo el personal del Instituto de Investigaciones Químicas, donde se ha desarrollado esta Tesis Doctoral, y en particular al grupo de Química Organometálica, por su apoyo y colaboración en todo momento.

A todos mis compañeros, orgánicos e inorgánicos, en especial a los que en este tiempo habéis llegado a ser mucho más que eso. Sin vosotros no lo hubiera conseguido.

A toda mi familia, por su apoyo incondicional.

A mis hermanos. Por estar siempre ahí, por los buenos momentos que me hacéis pasar. Sois los mejores.

A mis padres, por su confianza, su apoyo y su dedicación. Gracias por todo lo que me habéis enseñado, y por creer en mí por encima de todo.

Por último, quisiera agradecer a la persona con la que comparto mi vida su paciencia, su confianza y su cariño. Gracias, Abel, por querer estar siempre a mi lado, incluso cuando no ha sido fácil. Gracias de corazón por ser como eres, porque me haces muy feliz. Te quiero.



## Índice

• Abreviaturas.....	1
• Consideraciones generales.....	5

## I. INTRODUCCIÓN

### I.1. Complejos de elementos de los grupos 9 y 10 que contienen ligandos

<b>hidróxido, alcóxido y amiduro.....</b>	<b>11</b>
I.1.1. Métodos de síntesis.....	18
I.1.2. Reactividad.....	22
I.1.3. Estabilidad térmica y rutas de descomposición.....	29

### I.2. Complejos de elementos de los grupos 9 y 10 que contienen ligandos

<b>enolato.....</b>	<b>38</b>
I.2.1. Métodos de síntesis.....	43
I.2.2. Reactividad.....	45

## II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### II.1. Síntesis de productos de partida.....

II.1.1. Síntesis de los halocomplejos <b>1a</b> y <b>1b</b> .....	55
II.1.2. Intentos de aislar el derivado Ni(Me)(OTf)(dippe).....	58

### II.2. Síntesis de complejos de Ni(II) con ligandos hidróxido, alcóxido y

<b>amiduro.....</b>	<b>60</b>
II.2.1. Síntesis del complejo de hidróxido <b>2</b> .....	60
II.2.2. Síntesis de los complejos de alcóxido <b>3</b> , <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> .....	63
II.2.3. Síntesis de los complejos de amiduro <b>7</b> y de imina <b>8</b> .....	67
II.2.4. Síntesis de los complejos de amiduro <b>9</b> , <b>10</b> y <b>11</b> .....	71

### II.3. Reacciones de descomposición de los complejos de hidróxido, alcóxido y

<b>amiduro.....</b>	<b>75</b>
II.3.1. Descomposición de los complejos de hidróxido <b>2</b> y <i>terc</i> -butóxido <b>4</b> .....	75
II.3.2. Descomposición de los complejos de alcóxido y amiduro a través de reacciones de eliminación $\beta$ de hidrógeno.....	78

II.3.2.1. Caracterización de los productos de la eliminación $\beta$ .....	78
II.3.2.2. Estabilidades termodinámicas de los complejos de Ni(0).....	88
II.3.2.3. Estudio cinético de la descomposición de los complejos de alcóxido, amiduro y alquilo.....	89
<b>II.4. Reactividad de los complejos de hidróxido, alcóxido y amiduro.....</b>	<b>100</b>
II.4.1. Reacciones de intercambio ácido-base.....	100
II.4.1.1. Síntesis y caracterización de los complejos de enolato <b>17</b> , <b>18</b> y <b>19</b> .....	100
II.4.1.2. Estudio de los equilibrios entre los complejos <b>2</b> , <b>4</b> y cetonas. Estabilidad relativa de los enlaces Ni-X.....	105
II.4.1.3 Reacciones del complejo de amiduro <b>7</b> con ésteres y acetonitrilo.....	109
II.4.2. Reacciones de carbonilación.....	113
II.4.2.1. Carbonilación del complejo de amiduro <b>7</b> .....	113
II.4.3. Reacciones de los complejos de alcóxido y amiduro con heterocumulenos.....	114
II.4.3.1. Reacciones del complejo de amiduro <b>7</b> con heterocumulenos.....	115
II.4.3.2. Reacciones del complejo de <i>tert</i> -butóxido <b>4</b> con heterocumulenos.....	121
<b>II.5. Reactividad de los complejos de enolato.....</b>	<b>123</b>
II.5.1. Reacciones de los complejos de enolato con CO.....	123
II.5.2. Reacciones de adición del complejo de enolato <b>17</b> .....	126
II.5.2.1. Reacción del complejo de enolato <b>17</b> con benzaldehído.....	126
II.5.2.2. Reacción del complejo de enolato <b>17</b> con CO <sub>2</sub> .....	128
<b>II.6. Reactividad catalítica de los complejos de hidróxido <b>2</b> y amiduro <b>7</b>.....</b>	<b>131</b>
II.6.1. Reacciones de condensación aldólica.....	132
II.6.2. Transesterificación.....	135
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
III.1. Preparación del producto de partida Ni(Me) <sub>2</sub> (dippe).....	142
III.2. Preparación de los halometilcomplejos Ni(Me)(Cl)(dippe) ( <b>1a</b> ) y Ni(Me)(F)(dippe) ( <b>1b</b> ).....	142
III.3. Preparación del complejo de hidróxido Ni(Me)(OH)(dippe) ( <b>2</b> ).....	145
III.4. Preparación de los complejos de alcóxido de composición Ni(Me)(OR)(dippe) ( <b>3</b> , <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> ).....	148

III.5. Preparación de los complejos de amiduro de composición Ni(Me)(NRR')(dippe) ( <b>7</b> , <b>9</b> , <b>10</b> y <b>11</b> ).....	154
III.6. Preparación de los complejos $\eta^2$ de Ni(0) ( <b>8</b> , <b>12</b> , <b>13</b> , <b>14</b> , <b>16</b> ) y los dialquilos ( <b>15</b> y <b>15'</b> ) .....	158
III.7. Equilibrios entre los complejos $\eta^2$ de Ni(0).....	171
III.8. Estudio cinético de la descomposición de los complejos de alcóxido, amiduro y alquilo.....	172
III.9. Preparación de los complejos de enolato de cetonas de composición Ni(Me)(OC(R)CHR')(dippe) ( <b>17</b> , <b>18</b> y <b>19</b> ).....	174
III.10. Determinación de las constantes de los equilibrios entre los complejos <b>2</b> , <b>4</b> y cetonas.....	179
III.11. Reacciones del complejo de amiduro <b>7</b> con ésteres y acetonitrilo. Síntesis de los complejos Ni(Me)(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )(dippe) ( <b>20</b> ), Ni(Me)(OPh)(dippe) ( <b>21</b> ) y Ni(Me)(CH <sub>2</sub> CN)(dippe) ( <b>22</b> ).....	180
III.12. Carbonilación del complejo de amiduro <b>7</b> .....	185
III.13. Reacción del complejo de amiduro <b>7</b> con CO <sub>2</sub> , PhNCS y PhNCO .....	186
III.14. Reacción del complejo de <i>tert</i> -butóxido <b>4</b> con PhNCS y PhNCO .....	193
III.15. Reacción de los complejos de enolato con CO.....	197
III.16. Reacción del enolato <b>17</b> con benzaldehído.....	200
III.17. Reacción del enolato <b>17</b> con CO <sub>2</sub> .....	201
III.18. Reacciones catalíticas de los complejos de hidróxido <b>2</b> y amiduro <b>7</b> .....	204
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>209</b>







**Abreviaturas**

• <b>Ar</b>	arilo
• <b><math>\beta</math></b>	indicador de posición (segunda)
• <b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>terc</i> -butilo
• <b>Calc.</b>	calculado
• <b>d</b>	doblete
• <b>dd</b>	doblete de dobletes
• <b>dmpe</b>	1,2-bis(dimetilfosfino)etano
• <b>DMSO</b>	dimetilsulfóxido
• <b>dippe</b>	1,2-bis(diisopropilfosfino)etano
• <b>dippm</b>	1,2-bis(diisopropilfosfino)metano
• <b>dippp</b>	1,2-bis(diisopropilfosfino)propano
• <b>dppe</b>	1,2-bis(difenilfosfino)etano
• <b>Et</b>	etilo
• <b>Et<sub>2</sub>O</b>	éter etílico
• <b>Exp.</b>	Experimental
• <b>h</b>	constante de Planck
• <b>HETCOR</b>	espectroscopía de correlación heteronuclear
• <b>IR</b>	infrarrojo
• <b>k<sub>B</sub></b>	constante de Boltzmann
• <b>m</b>	multiplete
• <b>Me</b>	metilo
• <b>NOE</b>	efecto nuclear Overhauser
• <b>NOESY</b>	espectroscopía de efecto nuclear Overhauser
• <b>OTf</b>	triflato
• <b>PCP</b>	1,3-bis(diisopropilfosfinometil)fenilo
• <b>Ph</b>	fenilo
• <b>ppm</b>	partes por millón
• <b><sup>i</sup>Pr</b>	isopropilo
• <b>R</b>	alquilo

• <b>Rdto</b>	rendimiento
• <b>RMN</b>	resonancia magnética nuclear
• <b>s</b>	singlete
• <b>sa</b>	singlete ancho
• <b>t</b>	triplete
• <b>TCD</b>	detector de conductividad térmica
• <b>THF</b>	tetrahidrofurano
• <b><math>\delta</math></b>	desplazamiento químico en partes por millón
• <b><math>\nu</math></b>	frecuencia de tensión de un enlace ( $\text{cm}^{-1}$ )
• <b><math>^nJ_{AB}</math></b>	constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados por n enlaces.

## **CONSIDERACIONES GENERALES**



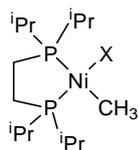
El importante desarrollo que la Química Organometálica ha experimentado en las últimas décadas ha contribuido a eliminar la barrera existente entre la Química Orgánica y la Inorgánica, al abordar la interacción entre elementos metálicos y compuestos orgánicos a un nivel molecular. Los avances alcanzados han dado lugar a importantes adelantos en la síntesis orgánica, ya que los complejos organometálicos permiten llevar a cabo procesos como la formación de enlaces carbono-carbono de manera catalítica y altamente selectiva. En la actualidad, existe un creciente interés en extender esta investigación a otras especies químicas que contienen enlaces metal-heteroátomo, los cuales poseen una reactividad muy interesante, y con frecuencia catalizan la formación de nuevos enlaces carbono-heteroátomo.

Los estudios llevados a cabo en la presente Tesis Doctoral pretenden profundizar en el conocimiento de la interacción metal-heteroátomo, desde un punto de vista sintético, estructural y de reactividad. Se encuentra dividida en tres secciones, Introducción, Discusión de Resultados y Parte Experimental. La bibliografía aparece a pie de página y de forma independiente en cada apartado para facilitar la lectura.

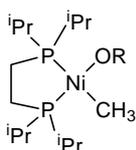
La presente memoria recoge los estudios realizados con complejos organometálicos de níquel estabilizados por el ligando 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano (dippe), los cuales poseen, en general, un enlace níquel-carbono y otro níquel-heteroátomo. En primer lugar, se describe la síntesis y la caracterización estructural y espectroscópica de los nuevos complejos de tipo hidróxido, alcóxido y amiduro obtenidos, así como el estudio de su descomposición mediante procesos de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno o de desproporción. A continuación se exponen los

resultados relacionados con la reactividad de estos compuestos. Su elevada basicidad ha permitido obtener nuevos complejos de enolato por reacción con cetonas o ésteres. Igualmente se describe la reactividad de estos enolatos. Por último se describen las pruebas catalíticas realizadas con algunos de los complejos preparados.

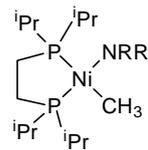
A continuación se representan las estructuras de los nuevos complejos preparados y caracterizados en este trabajo.



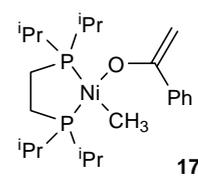
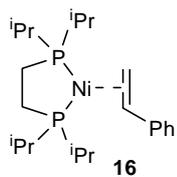
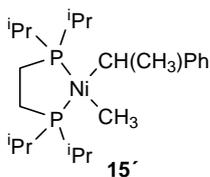
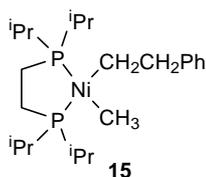
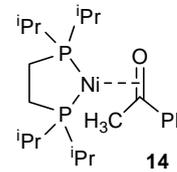
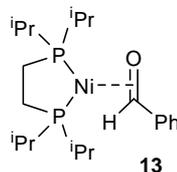
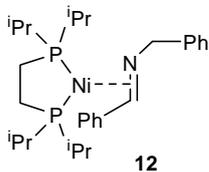
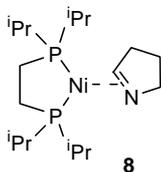
X	
Cl	<b>1a</b>
F	<b>1b</b>

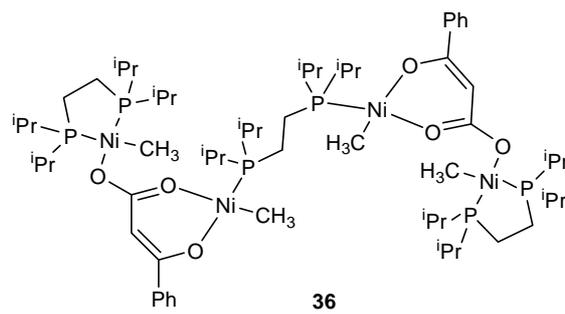
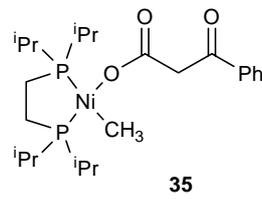
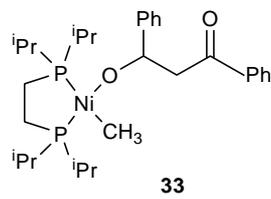
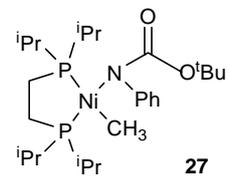
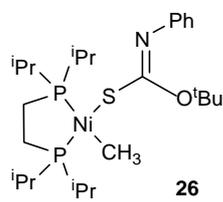
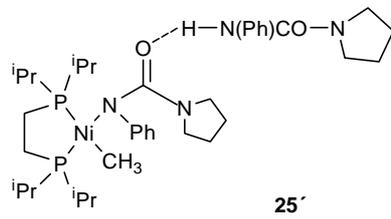
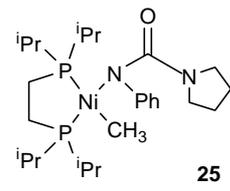
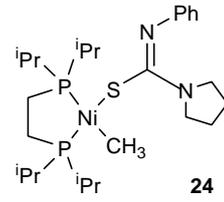
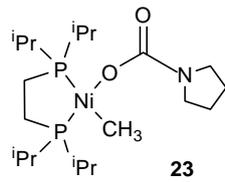
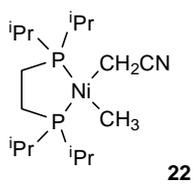
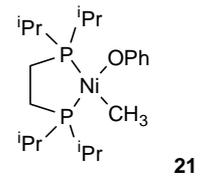
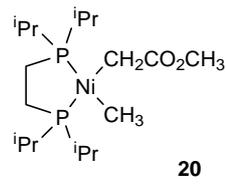
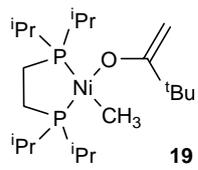
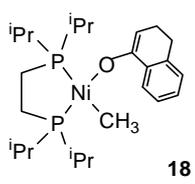


R	
H	<b>2</b>
CH <sub>3</sub>	<b>3</b>
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b>4</b>
CH <sub>2</sub> Ph	<b>5</b>
CH(CH <sub>3</sub> )Ph	<b>6</b>



R	R'	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		<b>7</b>
CH <sub>2</sub> Ph	CH <sub>2</sub> Ph	<b>9</b>
H	CH <sub>2</sub> Ph	<b>10</b>
H	CH(CH <sub>3</sub> )Ph	<b>11</b>







## **I. INTRODUCCIÓN**



### **I.1. Complejos de elementos de los grupos 9 y 10 que contienen ligandos hidróxido, alcóxido y amiduro**

La Catálisis Homogénea constituye uno de los campos de investigación más activos en el panorama actual de la Química, y sus avances continúan aportando nuevas herramientas a la síntesis química, tanto en la producción industrial de grandes cantidades de materias básicas, como en la síntesis selectiva de moléculas complejas, en la industria y en el laboratorio. Entre otros ejemplos de este tipo de reacciones se pueden enumerar algunas de gran relevancia, como las de polimerización y oligomerización de olefinas, la hidroformilación (proceso oxo), las reacciones de acoplamiento cruzado, la hidrogenación enantioselectiva y la metátesis de olefinas. Uno de los indicadores del actual interés en estas reacciones es la reciente concesión de dos Premios Nobel en relación con los dos últimos ejemplos citados. Aunque sería prolijo analizar las causas que hacen posible estos avances, sin duda una de las principales se encuentra en el excelente conocimiento científico de que se dispone sobre el mecanismo íntimo de muchos de estos procesos, y de los medios que permiten controlarlos para alcanzar metas cada vez más exigentes. La consecución de estos conocimientos constituye a su vez uno de los principales acicates para el avance de la Química Organometálica.<sup>1</sup> En general, los procesos catalíticos pueden descomponerse en un número reducido de etapas elementales, bien conocidas en la actualidad, entre las que se pueden citar como más importantes la inserción migratoria, la eliminación  $\beta$  de hidrógeno, la adición oxidante y su opuesta, la eliminación reductora. En la mayor parte de los casos, estas etapas implican la formación o destrucción de especies intermedias que contienen enlaces metal-carbono o metal-hidrógeno, cuyo estudio constituye el tema central de la Química Organometálica. Sin embargo, durante los últimos años se viene prestando una atención creciente a los complejos en los que el átomo metálico se enlaza de manera covalente (no dativa) con elementos distintos del carbono, tales como el nitrógeno, el oxígeno, el fósforo o el azufre.<sup>2</sup> Estos complejos

---

<sup>1</sup> Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & sons: Nueva York, **1994**.

<sup>2</sup> (a) Fulton, J. R.; Holland, A. W.; Fox, D. J.; Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 44. (b) Bryndza, H. E.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163.

presentan interés por su relación con los sistemas biológicos,<sup>3</sup> pero también por su implicación en varios tipos de procesos catalíticos, algunos de ellos de interés aplicado.<sup>2,4</sup> Aunque la implicación de complejos de tipo hidróxido, alcóxido o amiduro de los elementos de los grupos 9 y 10 en algunas reacciones, como en la oxidación aeróbica de las olefinas catalizada por Pd (proceso Wacker),<sup>2a</sup> es bien conocida, el interés de estos compuestos se centra en su participación en un número creciente de aplicaciones catalíticas de nuevo cuño, concebidas en su mayor parte como nuevas herramientas para la generación y la manipulación de grupos funcionales polares. Algunos ejemplos de estas reacciones serán discutidas con brevedad más adelante en la presente sección.

Del mismo modo que el estudio de los procesos clásicos de la Catálisis Homogénea, enfocados hacia la construcción y modificación del esqueleto hidrocarbonado de las moléculas orgánicas, se ha beneficiado del estudio de las etapas elementales anteriormente mencionadas, el desarrollo de los nuevos procesos encaminados a la formación selectiva de enlaces C-O y C-N o la oxidación y reducción de cetonas e iminas requiere abordar el estudio de procesos tales como la inserción de moléculas insaturadas en enlaces M-X, las eliminaciones en  $\beta$  en alcóxidos, amiduros y otros compuestos relacionados, o las adiciones oxidantes de enlaces X-C y X-H. Sin embargo, y aunque resulte algo paradójico, los complejos de los elementos pertenecientes a los últimos grupos de las series de transición que presentan enlaces covalentes sencillos M-O, M-N o M-F han constituido una rareza hasta épocas recientes, en contraste con el extraordinario desarrollo alcanzado en el estudio de los derivados organometálicos de estos elementos. La causa de esta situación se encuentra en la elevada reactividad de estas especies, y en la dificultad que en general presenta su preparación y aislamiento. En la siguiente sección se analizan de manera resumida las causas de este comportamiento, y la naturaleza de los enlaces M-X que se encuentran en los complejos mencionados.

---

<sup>3</sup> (a) Klinman, J. P. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541. (b) Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I.; *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239.

<sup>4</sup> (a) Müller, T. E.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675. (b) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.

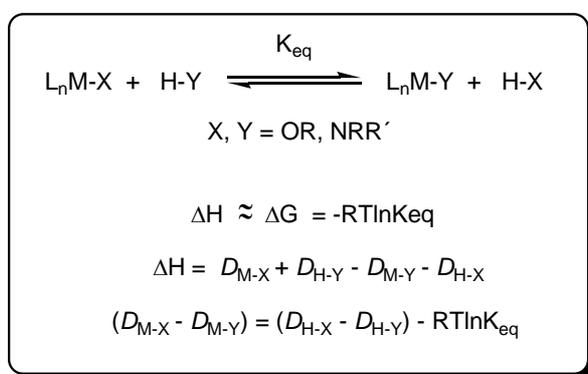
## Naturaleza de los enlaces M-X en complejos de los elementos de los grupos 9 y 10

En tanto que los elementos de transición situados en la parte izquierda de la tabla periódica como, por ejemplo, los del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) forman numerosos alcóxidos y amiduros caracterizados por una considerable estabilidad termodinámica, los ligandos F, OR y NR<sub>2</sub> son infrecuentes en la química de metales más nobles. Esta relativa escasez se ha atribuido a las dificultades experimentales que plantea su aislamiento, debido a su inestabilidad o a la elevada reactividad que los caracteriza. Se han propuesto varias explicaciones para el diferente comportamiento químico de ambos grupos de elementos, las cuales se basan en su mayor parte en consideraciones termodinámicas, es decir, en la mayor o menor estabilidad térmica de los correspondientes derivados. La teoría de Pearson de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) proporciona un marco cualitativo para este tipo de argumentos.<sup>5</sup> De acuerdo con dicha teoría, los ligandos basados en átomos donadores F, O o N constituyen bases “duras”, las cuales se combinan eficazmente con los iones metálicos pequeños y fuertemente cargados de los primeros grupos de transición, que constituyen a su vez ácidos de Lewis “duros”. Por el contrario, los elementos de los grupos 9 y 10 dan lugar a iones en estados de oxidación bajos, cuyo carácter ácido es “blando”, y por tanto existe un desajuste en su combinación con los ligandos que nos ocupan. De acuerdo con la teoría HSAB, los enlaces M-X que presentan este desajuste son más débiles, y por consiguiente, más reactivos y difíciles de preparar. En años recientes, se ha esgrimido un segundo argumento basado en las interacciones  $\pi$  entre el ligando y el metal. En la actualidad, se encuentra bien establecido que los enlaces covalentes M-F, M-O y M-N se ven fortalecidos cuando el centro metálico presenta orbitales *d* vacíos de baja energía adecuados para aceptar densidad electrónica desde los pares electrónicos de no enlace localizados en el átomo donador. Por el contrario, si los orbitales *d* del átomo central se encuentran ocupados, se establecen interacciones  $\pi$  de no enlace, que ejercen un efecto repulsivo o desestabilizante.

---

<sup>5</sup> (a) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533. (b) Davies, J. A.; Hartley, F. R. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 79.

Durante las últimas décadas, se han realizado varios estudios sobre complejos monómeros de Ru, Ni y Pt que contienen ligandos alcóxido y amiduro, los cuales han contribuido a clarificar los factores que afectan a la estabilidad termodinámica de los correspondientes enlaces M-X. La evaluación experimental de las energías de enlace en los complejos metálicos presenta a menudo dificultades experimentales considerables, por lo que para determinar las energías de los enlaces M-X se ha recurrido a métodos indirectos, basados en el estudio del equilibrio químico que se alcanza en reacciones ácido-base del tipo general que se muestra en el Esquema I.1. Asumiendo algunas hipótesis razonables, estos métodos permiten estimar valores relativos de las correspondientes entalpías de disociación ( $D_{M-X}$ ), los cuales permiten comparar las estabildades termodinámicas de dichos enlaces sobre una base semicuantitativa.



**Esquema I.1.** Cálculo de los valores relativos ( $D_{\text{M-X}} - D_{\text{M-Y}}$ ) de la entalpía de disociación de enlaces M-X

De este modo, Bercaw y Bryndza<sup>6</sup> utilizaron los complejos  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{X})$  y  $\text{Pt}(\text{dppe})(\text{Me})(\text{X})$  en el estudio de varias reacciones de intercambio ácido-base, llegando a la conclusión de que la estabilidad termodinámica de los enlaces M-X varía en el mismo orden que la del enlace H-X, es decir:



<sup>6</sup> Bryndza, H. E.; Fong, L. K.; Paciello, R. A.; Tam, W.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444.

Asimismo, en este estudio se encuentra que las energías de enlace M-X y H-X se relacionan en proporción 1:1, lo cual sugiere que el enlace M-X presenta características semejantes a las del enlace H-X. Sin embargo, varios trabajos posteriores han demostrado que estos resultados no son extensibles a otros sistemas. En su análisis sobre arilamiduros de níquel de composición Ni(Cp\*)(PEt<sub>3</sub>)X (X = NHAr), Andersen y Bergman muestran que la comparación de las energías de disociación de los enlaces Ni-N y H-N presentan desviaciones sistemáticas de la relación 1:1, resultando ser comparativamente más estables los enlaces Ni-N cuando el grupo aril-amiduro presenta sustituyentes atractores de electrones.<sup>7</sup> Mayer y colaboradores encontraron un comportamiento semejante en un sistema constituido por arilóxidos de renio, donde los grupos atractores de electrones favorecen comparativamente más la estabilidad del enlace Re-O que la del enlace H-O.<sup>8</sup> Estos resultados confirman que los átomos metálicos distan de comportarse como “átomos de hidrógeno grandes”, lo cual resulta razonable si se considera que, mientras el átomo de hidrógeno usa sólo el orbital 1s, de simetría esférica, el enlace en los elementos de transición implica orbitales híbridos fuertemente direccionales, con un elevado carácter *d*. Por otra parte, los resultados anteriores se muestran en principio conformes con el concepto de interacción *pπ-dπ* de no enlace como una de las causas de la desestabilización de los enlaces M-O y M-N, ya que la intensidad de este efecto será reducida por la presencia de grupos atractores de electrones en el ligando arilóxido o arilamina, capaces de deslocalizar de manera parcial los pares no compartidos situados en el heteroátomo. No obstante, Bergman y Holland<sup>9</sup> han demostrado recientemente que la incidencia de los efectos electrónicos sobre la estabilidad termodinámica del enlace M-X se puede estimar sin necesidad de recurrir a dichas interacciones *π*. Estos autores han logrado describir de manera cuantitativa las estabilidades relativas de dichos enlaces con ayuda del modelo electrostático-covalente de Drago,<sup>10</sup> el cual se fundamenta sobre la descripción del enlace químico en términos de la combinación de sus componentes iónica

---

<sup>7</sup> Holland, P. L.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G.; Huang, J.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12800.

<sup>8</sup> Erikson, T. K. G.; Bryan, J. C.; Mayer, J. M. *Organometallics* **1988**, *7*, 1930.

<sup>9</sup> Holland, P. L.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 115.

<sup>10</sup> Drago, R. S.; Wong, N. M.; Ferris, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 91.

y covalente, conforme a los conceptos clásicos de Pauling.<sup>11</sup> Los resultados de este trabajo indican que, en los complejos objeto de los estudios anteriores, el enlace M-X se encuentra fuertemente polarizado, por lo que la energía del enlace contiene una importante contribución de origen electrostático. Por tanto, la estabilidad de dichos enlaces se incrementará en el sentido M-N < M-O < M-F, a medida que lo hace la electronegatividad del heteroátomo. El efecto estabilizante de los grupos sustituyentes atractores de electrones en alcóxidos y amiduros también se puede explicar del mismo modo. Conviene no obstante mencionar que, aunque el orden de estabilidad de los enlaces M-X se explica convenientemente sobre conceptos basados en el enlace  $\sigma$ , esto no permite descartar por completo la existencia de interacciones  $\pi$  repulsivas, si bien parece que su magnitud es pequeña, a lo sumo de 1-2 kcal/mol.

En nuestro grupo de investigación se ha preparado recientemente una serie de complejos de Ni y Pd, cuya fórmula general se representa en la Figura I.1.<sup>12</sup> Estos complejos presentan un ligando tridentado de tipo *pinza* PCP, el cual garantiza una configuración prácticamente invariable del centro metálico, con independencia de la naturaleza del ligando X. Entre otros, se han preparado varios derivados en los que X representa ligandos terminales F, NH<sub>2</sub>, OR y OH, permitiendo con ello un marco muy favorable para la comparación de sus estructuras y propiedades.

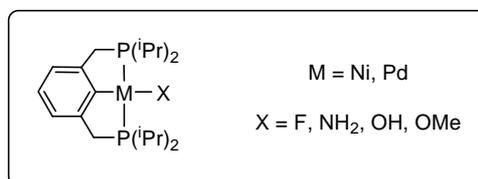


Figura I.1

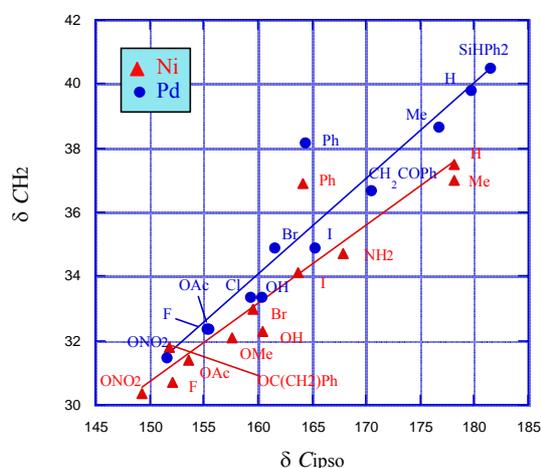
Una de las características espectroscópicas más interesantes de estos compuestos es que el desplazamiento químico de algunas de sus señales de RMN de <sup>13</sup>C, en especial la correspondiente al átomo de carbono enlazado al centro metálico, presenta una variación que depende claramente de la naturaleza del ligando X. Para un grupo de

<sup>11</sup> Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.

<sup>12</sup> del Río, D. *Tesis*, Universidad de Sevilla-CSIC, 2003.

ligandos X bien conocidos (p. ej., acetato, haluro, alquilo o hidruro), se observa que el valor de estos desplazamientos químicos presenta una variación paralela a la influencia *trans* cualitativa de estos ligandos, por lo que resulta razonable extender el uso de este parámetro como un indicador de su capacidad donadora  $\sigma$  frente al fragmento metálico. De este modo se ha podido concluir que tanto para el centro de Ni como para el de Pd, la capacidad donadora de los ligandos aumenta en el siguiente orden:

$O-C(=CH_2)Ph \approx NO_3 < F < OAc < Cl < OMe \leq OH \approx Br < Ph \approx I < NH_2 < CH_2COPh < Me < H < SiHPh_2$ .



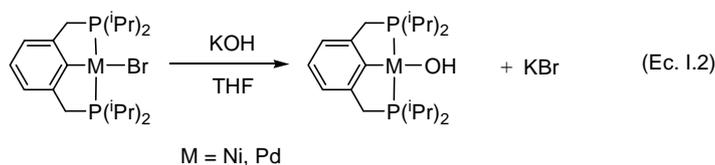
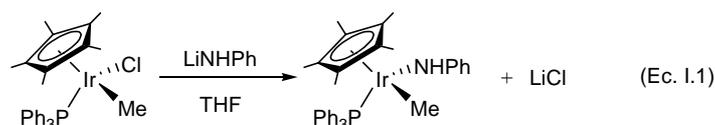
**Figura I.2.** Representación de los desplazamientos químicos de dos señales de RMN de  $^{13}C$  correspondientes a los complejos representados en la Figura I.1

De acuerdo con esta serie, se puede observar que la capacidad donadora  $\sigma$  de los ligandos considerados “duros”, como el F, OMe, y  $NH_2$  se enmarca entre la de otros ligandos más comunes en la química de ambos elementos, como por ejemplo el metilo o los halógenos. De aquí se puede deducir que no existe ningún efecto peculiar en la estabilidad termodinámica de los correspondientes enlaces M-X, y que las dificultades que se asocian con su preparación tienen un origen cinético, es decir, debido a la elevada reactividad que éstos presentan. El origen de la elevada reactividad de los derivados

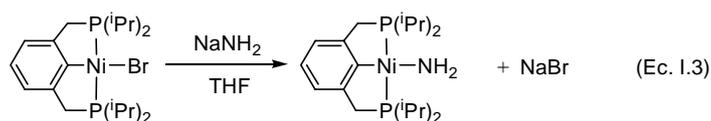
alcóxido, amiduro, etc. se encuentra muy probablemente en la presencia de pares de electrones no compartidos localizados en el heteroátomo enlazado al metal, que por concentrar una elevada carga negativa, presenta un carácter fuertemente básico y nucleófilo. Resulta interesante recordar que hace más de cincuenta años, se produjo una situación semejante en relación con la preparación y aislamiento de los primeros derivados alquílicos de los elementos de transición, y que también en este caso se trató de atribuir su presunta inestabilidad al carácter intrínsecamente débil del enlace metal-carbono, una idea que ha sido descartada por completo en la actualidad.

### I.1.1. Métodos de síntesis

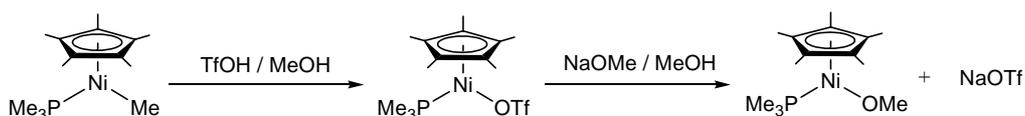
A pesar de los progresos que se han realizado en el campo de los complejos de los elementos de la segunda mitad de las series de transición que contienen enlaces M-O y M-N,<sup>2</sup> el desarrollo de métodos de síntesis de aplicabilidad general continúa constituyendo un reto. El intercambio metatético de ligandos aniónicos con alcóxidos o amiduros alcalinos es uno de los métodos más empleados (Ecuaciones I.1-I.3).<sup>13</sup>



<sup>13</sup> (a) Cámpora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Álvarez, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 1652. (b) Cámpora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Conejo, M. M.; Álvarez, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5653. (c) Bryndza, H. E.; Fultz, W. C.; Tam, W. *Organometallics* **1985**, *4*, 939. (d) Glueck, D. S.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 1479.

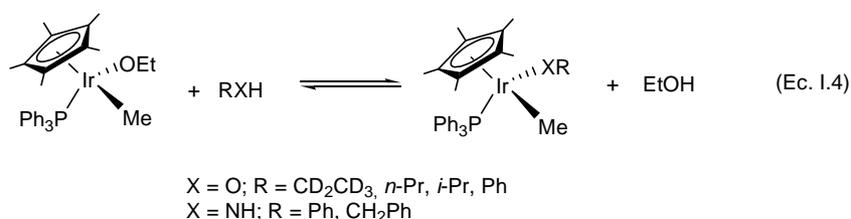


En algunos casos, este procedimiento puede encontrar dificultades, debido a que la afinidad del fragmento metálico por el grupo entrante puede ser relativamente baja.<sup>14</sup> En tales casos, se puede facilitar el intercambio de ligandos recurriendo a precursores que presentan un buen grupo saliente, como por ejemplo el triflato (Esquema I.2).<sup>7</sup>



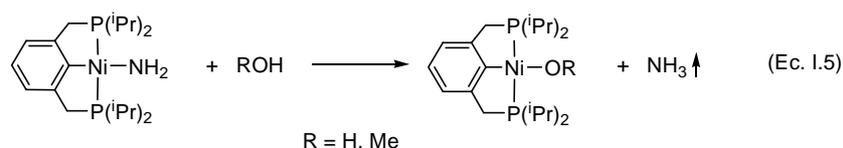
Esquema I.2

Las reacciones de intercambio ácido-base con alcoholes y aminas constituyen por lo general equilibrios químicos, como se muestra en la Ecuación I.4.<sup>15</sup> En ciertos casos este equilibrio puede verse completamente desplazado hacia la formación del producto, constituyendo entonces un método sintético útil, que tiene la ventaja de evitar reacciones secundarias debidas a la elevada reactividad de los alcóxidos o amiduros alcalinos. Un ejemplo de ello es la síntesis del complejo de metóxido que se indica en la Ecuación I.5.<sup>13b</sup>

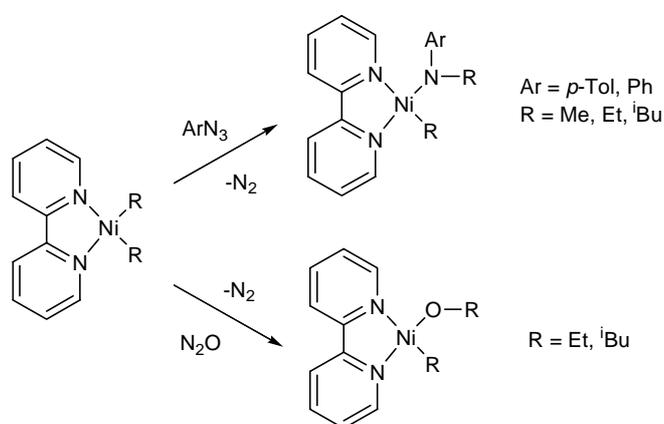


<sup>14</sup> Al afirmar que el fragmento metálico presenta una “baja afinidad” por el grupo entrante, se quiere indicar que la etapa de sustitución puede ser cinéticamente lenta, y no necesariamente que el enlace M-X del producto sea termodinámicamente menos estable que el que se encuentra en el reactivo (concepto análogo al de nucleofilia en Química Orgánica).

<sup>15</sup> Glueck, D. S.; Winslow, L. J. N.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 1462.



Un procedimiento de síntesis de alcóxidos o amiduros de gran interés, aunque de limitada aplicabilidad, es el que se basa en reacciones de inserción de distintos tipos de moléculas oxigenadas o nitrogenadas en enlaces M-C. Entre los primeros ejemplos de este método se encuentran las reacciones de inserción de óxido nitroso o azidas descritas por Hillhouse, las cuales conducen a la formación de alcóxidos y aminas, respectivamente (Esquema I.3).<sup>16</sup>

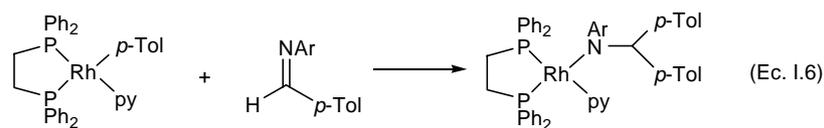


Esquema I.3

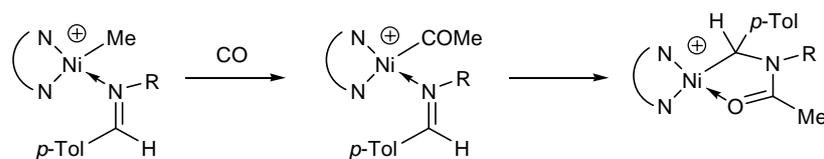
La inserción de iminas o aldehídos en un enlace metal-carbono puede dar lugar también a alcóxidos o amiduros, aunque se trata de un proceso muy poco frecuente. Hartwig ha estudiado recientemente este tipo de reacciones, usando para ello un complejo de Rh (Ecuación I.6).<sup>17</sup>

<sup>16</sup> (a) Matsunaga, P. T.; Hess, C. R.; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3665 (b) Matsunaga, P. T.; Mavropoulos, J. C.; Hillhouse, G. L. *Polyhedron* **1995**, *14*, 175. (c) Koo, K.; Hillhouse, G. L. *Organometallics* **1995**, *14*, 4421.

<sup>17</sup> (a) Krug, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2694. (b) Krug, C.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2004**, *23*, 4594.



En este contexto, merece la pena mencionar que también se ha observado la inserción sucesiva de monóxido de carbono e iminas en un complejo de Ni (Esquema I.4). Sin embargo, la inserción de la imina tiene lugar con regioselectividad opuesta a la del ejemplo anterior, dando origen a un  $\beta$ -amidoalquilderivado.<sup>18</sup>



**Esquema I.4**

Además de los métodos anteriores, resulta conveniente mencionar en esta sección la formación de alcóxidos y amiduros a través de reacciones de adición de enlaces X-H, por la importancia que este proceso tiene en algunas reacciones catalíticas. Merced a su carácter ácido, los fenoles se adicionan con facilidad a diversos complejos de Ru(0),<sup>19</sup> Pt(0),<sup>20</sup> o Pd(0).<sup>21</sup> La adición oxidante de los enlaces O-H del agua o N-H del amoníaco, para dar lugar a hidróxidos y amiduros, respectivamente, presenta mayor dificultad. Aunque mucho menos frecuente, en los últimos años se han descrito algunos ejemplos de estas interesantes transformaciones (Ecuaciones I.7<sup>22</sup> y I.8<sup>23</sup>).

<sup>18</sup> Davis, J. L.; Arndtsen, B. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 4657.

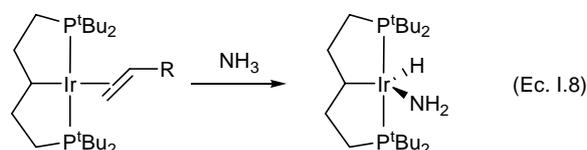
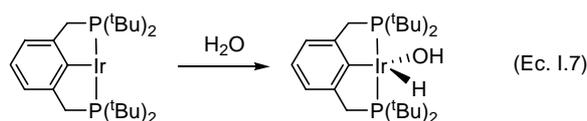
<sup>19</sup> (a) Hartwig, J. F.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 1875. (b) Burn, M. J.; Fickes, M. G.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1995**, *14*, 137.

<sup>20</sup> Forniés, J.; Green, J. L.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1006.

<sup>21</sup> Perez P. J., Calabrese J. C., Bunel E. E. *Organometallics* **2001**, *20*, 337.

<sup>22</sup> Morales-Morales, D.; Lee, D. W.; Wang, Z.; Jensen, C. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 1144.

<sup>23</sup> (a) Zhao, J.; Goldman, A. S.; Hartwig, J. F. *Science* **2005**, *307*, 1080. (b) Kanzelberger, M.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S.; Zhao, J.; Incarvito, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13644.



### I.1.2. Reactividad

Como se ha mencionado con anterioridad, los alcóxidos y amiduros de los elementos de los grupos 9 y 10 se caracterizan por una reactividad química muy elevada, que tiene su origen en la existencia de pares de electrones asociados al heteroátomo unido al metal, sobre el que se localiza una elevada carga negativa. Como consecuencia de ello, los átomos de O y N que se encuentran en los hidróxidos, alcóxidos y amiduros constituyen excelentes aceptores de puentes de hidrógeno. Se han aislado y caracterizado un gran número de aductos de estos complejos con alcoholes, fenoles y aminas. Entre ellos, se podrían citar los aductos hidróxidos de Ni y Pd con agua que se representan en la Figura I.3.<sup>12,13a</sup>

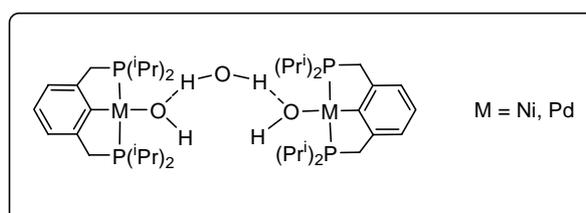


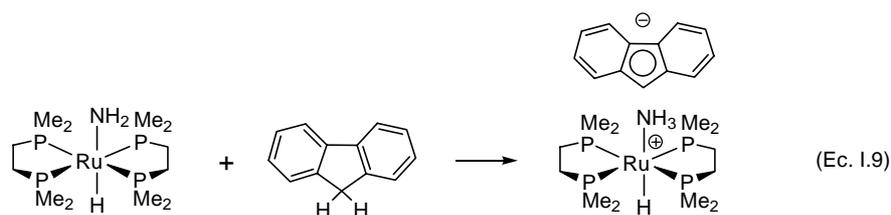
Figura I.3

Las distancias  $X \cdots H \cdots X'$  que se observan en las estructuras cristalinas de este tipo de complejos indican que se trata de puentes de hidrógeno fuertes. La energía de la

interacción, medida en el complejo  $\text{Rh}(\text{O-Tol})(\text{PMe}_3)_3 \cdot \text{TolOH}$  mediante RMN de protón o por calorimetría,<sup>2a</sup> es de unas 11 kcal/mol, apreciablemente más intensa que en la mayoría de las asociaciones por puente de hidrógeno entre moléculas orgánicas neutras, que representan a lo sumo 6-7 kcal/mol en los casos más favorables.

La formación de aductos por puente de hidrógeno constituye una etapa intermedia en el intercambio ácido-base entre los complejos de alcóxido y amiduro con ácidos débiles, tales como los alcoholes y las aminas, que se ha mencionado en la sección anterior. Los complejos fuertemente básicos pueden desprotonar también diversos tipos de compuestos orgánicos que contienen átomos de hidrógeno ligeramente ácidos, como son las cetonas, los ésteres o los nitrilos ( $\text{pK}_a(\text{dms}) \approx 25$ ). En la sección I.2.1 se describirán algunos ejemplos de estas reacciones.

Los amiduros  $\text{M-NH}_2$  de rutenio estudiados por Bergman presentan una extraordinaria basicidad, y son capaces de desprotonar hidrocarburos débilmente ácidos, como el fluoreno ( $\text{pK}_a(\text{dms}) \approx 23$ ) (Ecuación I.9). Este compuesto incluso promueve el intercambio de hidrógeno por deuterio en hidrocarburos tales como el tolueno- $d_8$  o el propeno- $d_3$ .<sup>24</sup>



Muchos complejos de alcóxido o amiduro reaccionan con heterocumulenos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{RNCO}$ ) originando los productos de la inserción formal del heterocumuleno en el enlace  $\text{M-X}$ . Varios estudios sobre la carboxilación de alcóxidos de Mo, W, Mn y Rh indican que el mecanismo de esta reacción no requiere coordinación previa de la molécula de  $\text{CO}_2$ , y consiste probablemente en una атаque directo del heteroátomo sobre el átomo de carbono del  $\text{CO}_2$  a través de un estado de transición cíclico de cuatro

<sup>24</sup> Fulton, J. R.; Sklenak, S.; Bouwkamp, M. W.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4722.

miembros, como el que se muestra en la Figura I.4.<sup>25</sup> La velocidad de este proceso depende marcadamente de las características electrónicas y estéricas del complejo, y puede ser utilizada como una medida de la nucleofilia del mismo.<sup>2,25b,c</sup>

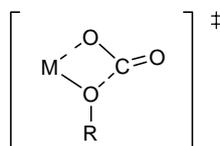
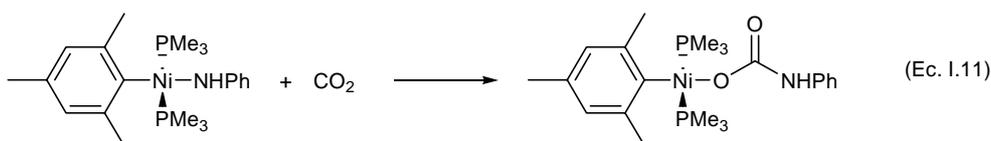
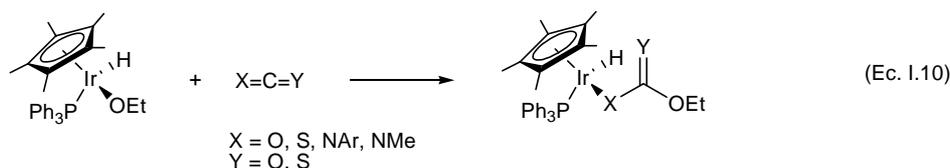


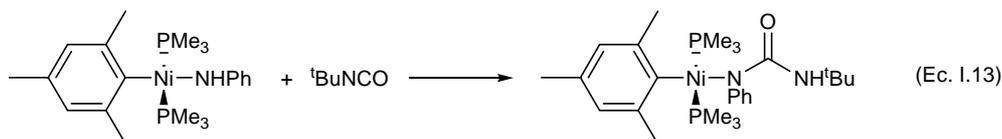
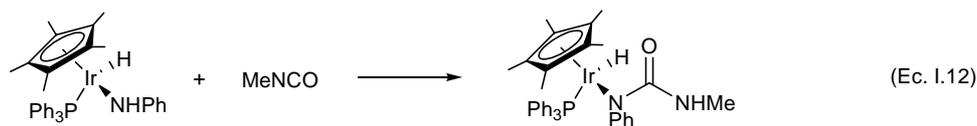
Figura I.4

Los alcóxidos y amiduros de los grupos 9 y 10 reaccionan con facilidad con los heterocumulenos, dando origen a los correspondientes productos de inserción formal de los mismos en el enlace M-O o M-N, como se muestra en las Ecuaciones I.10 y I.11.<sup>15,26</sup> Sin embargo, se han descrito algunos ejemplos en los que las reacciones análogas de amiduros secundarios con isocianatos conducen a la formación de productos de adición del enlace N-H (Ecuaciones I.12 y I.13). Se cree que estos productos proceden de la isomerización del producto de inserción en el enlace M-N.

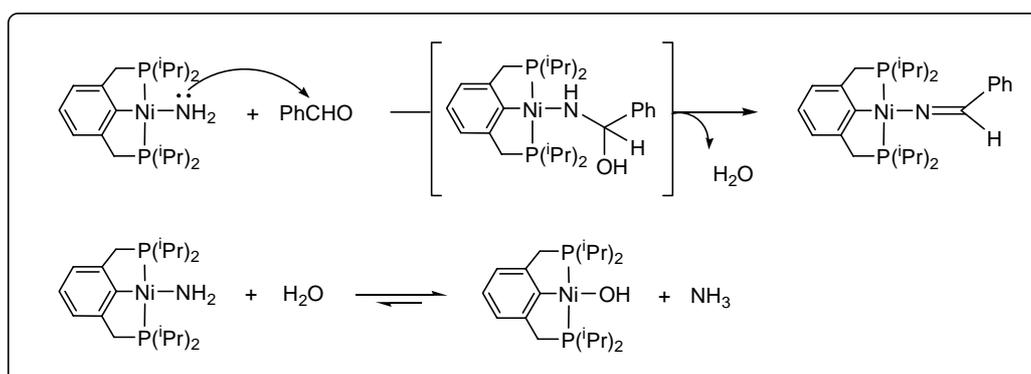


<sup>25</sup> (a) Darensbourg, D. J.; Sanchez, K. M.; Reibenspies, J. H.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7094. (b) Simpson, R. D.; Bergman, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 220. (c) Darensbourg, D. J.; Lee, W. Z.; Phelps, A. L.; Guidry, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 5585.

<sup>26</sup> VanderLende, D. D.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5319.

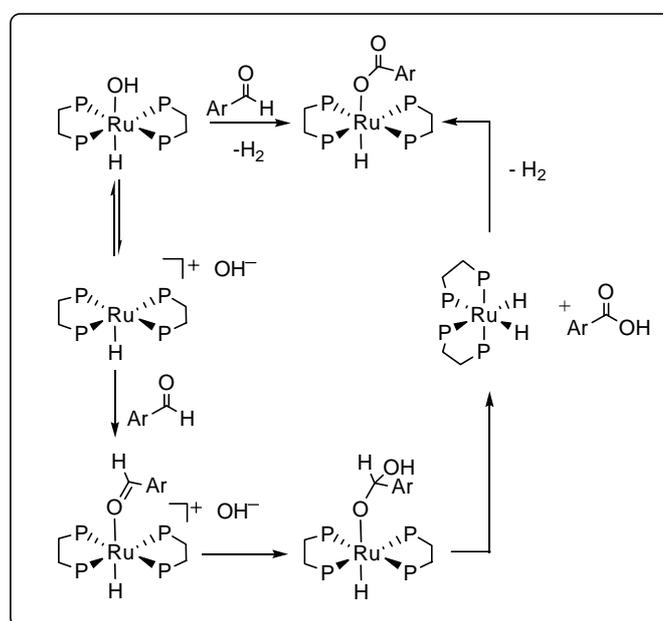


De manera análoga a lo observado con los heterocumulenos, los complejos más fuertemente nucleófilos pueden adicionarse a distintos tipos de moléculas que portan grupos funcionales insaturados de carácter electrófilo. Un buen ejemplo de ello es la reacción del complejo de amiduro Ni(PCP)NH<sub>2</sub> con benzaldehído, que da lugar al correspondiente derivado aldiminato (Esquema I.5), descrita por nuestro grupo de investigación. El agua generada en el proceso reacciona a su vez con el amiduro de Ni, causando su conversión en Ni(PCP)(OH). En presencia de un exceso de benzaldehído, se observa que el hidróxido se consume gradualmente, transformándose en el derivado de aldiminato. Dado que, según se ha comprobado en un experimento independiente, este hidróxido no reacciona con benzaldehído ni con amoníaco bajo las condiciones experimentales anteriores, parece probable que, en presencia de NH<sub>3</sub>, el hidróxido se encuentre en equilibrio con pequeñas cantidades del amiduro.<sup>13b</sup>



Esquema I.5

En otros casos, si los hidróxidos son lo suficientemente nucleófilos, pueden reaccionar también con los aldehídos. Así, la interacción del hidróxido  $\text{Ru}(\text{dmpe})_2(\text{H})(\text{OH})$  con benzaldehído da lugar al correspondiente complejo benzoato, junto con  $\text{H}_2$ . El mecanismo propuesto para esta reacción implica la disociación heterolítica del enlace Ru-O (Esquema I.6).<sup>27</sup> Sin embargo, los resultados obtenidos con posterioridad en el estudio de las reacciones de protonación de este mismo complejo y del amiduro análogo,  $\text{Ru}(\text{dmpe})_2(\text{H})(\text{NH}_2)$ , a los que se ha hecho ya referencia, ponen en duda esta propuesta, ya que este caso los enlaces Ru-O y Ru-N permanecen inalterados a lo largo del proceso. Resulta interesante mencionar que el complejo  $\text{Pd}(\text{PCP})\text{OH}$  reacciona del mismo modo con  $\text{PhCHO}$ ,<sup>12</sup> lo cual indica que la nucleofilia de los complejos de Pd es mayor que la de los derivados de Ni.

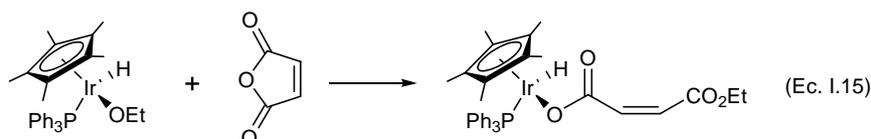
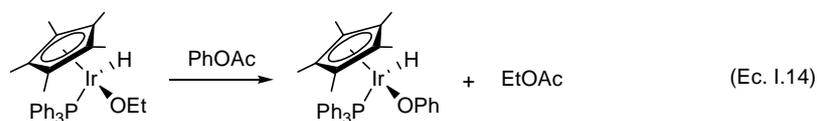


**Esquema I.6.** Mecanismo propuesto para la reacción del complejo  $\text{Ru}(\text{dmpe})_2(\text{H})(\text{OH})$  con aldehídos

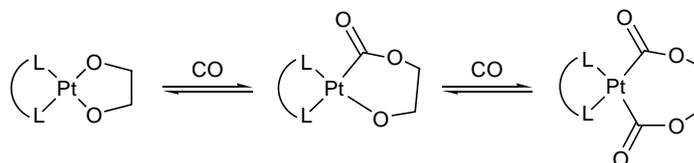
Bergman ha descrito otros ejemplos en los que los alcóxidos de Ir actúan como nucleófilos frente a derivados de ácido carboxílico, tales como ésteres (Ecuación I.14) y

<sup>27</sup> Kaplan, A. W.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1998**, *17*, 5072.

anhídridos de ácido (Ecuación I.15). En ambos casos se observa una reacción de sustitución nucleófila sobre el carbono de la función carboxílica, con transferencia del grupo alcóxido.<sup>15</sup>



La reacción de los hidróxidos, alcóxidos y amiduros de los elementos de los grupos 9 y 10 con CO e isonitrilos conduce con frecuencia a productos de inserción que recuerdan a los acilos e iminoacilos que se obtienen a partir de los alquilos metálicos.<sup>28</sup> Al igual que se observa en la carbonilación de los enlaces M-C, la inserción de CO en los enlaces M-O puede ser reversible, como ocurre en el ejemplo representado en el Esquema I.7.<sup>2b</sup>

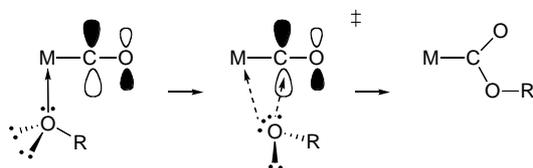


**Esquema I.7**

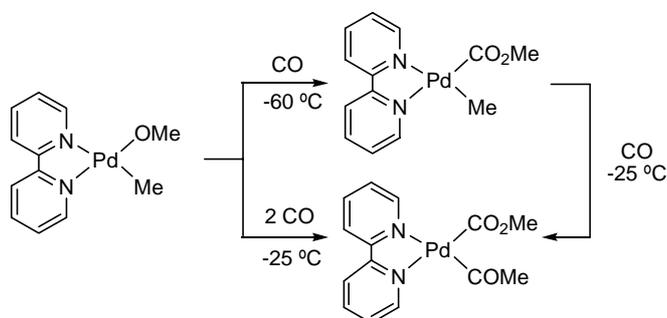
Estas analogías sugieren que la inserción de CO en enlaces M-O y M-N transcurre a través de un mecanismo migratorio, análogo al que se observa en la carbonilación de los alquilos. Algunos estudios teóricos del mecanismo de esta reacción avalan esta propuesta, aunque con algunos matices. De acuerdo con estos estudios, la

<sup>28</sup> (a) Dockter, D. W.; Fanwick, C. P.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4846. (b) Bryndza, H. E., Kretchmar, S. A.; Tulip, T. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 977. (c) Bennett, M. A.; Robertson, G. B.; Rokicki, A.; Wickramasinghe, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7098.

migración del CO se ve asistida por la participación de los pares de electrones del heteroátomo (Esquema I.8).<sup>29</sup> Esta conclusión está de acuerdo con la preferencia cinética por la inserción de CO en el enlace metal-oxígeno que se ha observado en los complejos alquil-alcóxido de Pd(II) (Esquema I.9).<sup>30</sup>



Esquema I.8



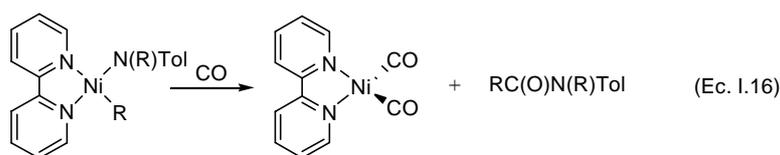
Esquema I.9

La carbonilación de los complejos alquil-alcóxido o alquil-amiduro de Ni suele ir acompañada por un proceso irreversible de eliminación reductora, que conduce a la formación de nuevos enlaces C-O o C-N (Ecuación I.16).<sup>16a,31</sup>

<sup>29</sup> (a) Macgregor, S. A.; Neave, G. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 4547. (b) Macgregor, S. A.; Neave, G. W. *Organometallics* **2004**, *23*, 891.

<sup>30</sup> (a) Kapteijn, G. M.; Dervisi, A. Verhoef, M. J.; van den Broek, F. H.; Grove, D. M.; van Koten, G. J. *Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 123. (b) Bryndza, H. E. *Organometallics* **1985**, *4*, 1686.

<sup>31</sup> (a) Cámpora, J.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Palma, P.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Carmona, E. *Organometallics* **1994**, *13*, 1728. (b) Carmona, E.; Marín, J. M.; Palma, P.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1895. (c) Cámpora, J.; Maya, C. M.; Palma, P. Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Ruiz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1482. (d) Cámpora, J.; Maya, C. M.; Palma, P. Carmona, E.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Chem. Commun.* **2003**, 1742.



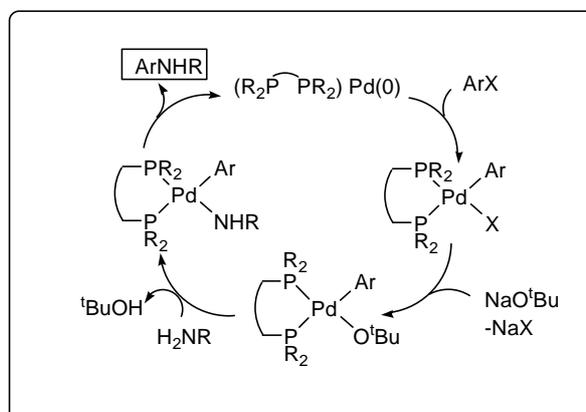
### I.1.3. Estabilidad térmica y rutas de descomposición

La descomposición de los complejos alcóxidos y amiduros de los elementos de los grupos 9 y 10 constituye una etapa clave en varios de los procesos catalíticos en los que estos complejos participan como especies intermedias. De manera análoga a lo que acontece en el caso de los alquilo metálicos, las dos rutas principales de descomposición de los alcóxidos y los amiduros son la eliminación reductora y la eliminación  $\beta$  de hidrógeno. La investigación del mecanismo de estas reacciones, que constituye un problema de gran actualidad, ha revelado un interesante paralelismo entre los complejos de alquilo, amiduro y alcóxido.

#### Reacciones de eliminación reductora

La eliminación reductora de alquilo e hidruros metálicos constituye una etapa bien conocida en diversos procesos catalíticos que conducen a la formación de enlaces C-H y C-C, como por ejemplo la hidrogenación, la hidrosililación o la hidroformilación de olefinas, o las diferentes modalidades de reacciones de acoplamiento cruzado. Aunque también se conocen desde hace tiempo, las reacciones de eliminación reductora que implican la formación de enlaces C-X (X = S, O, N...) son menos frecuentes, y en su mayor parte se encuentran limitadas a procesos ligados a la incorporación de monóxido de carbono, como se representa en la Ecuación I.16. Si se exceptúan los casos que implican la eliminación de ésteres o amidas, la eliminación de enlaces carbono-heteroátomo es menos común que la de C-C o C-H. No fue hasta la década de los 90 cuando Hartwig y Buchwald comenzaron a desarrollar procesos sintéticos de aril

aminas<sup>32</sup> y éteres arílicos<sup>33</sup> a partir de haluros de arilo mediante catalizadores basados en paladio o níquel. En estos sistemas, la formación de enlaces C(sp<sup>2</sup>)-X transcurre a través de intermedios de tipo alcóxido o amiduro metálicos, como muestra el Esquema I.10.



**Esquema I.10.** Síntesis de arilaminas catalizada por un complejo de paladio

En general, el proceso de eliminación reductora se ve favorecido cuando existen grupos aceptores de electrones en el grupo hidrocarbonado unido al metal, y donadores de electrones sobre el grupo X, lo que permite ver el proceso como un ataque nucleofílico intramolecular (Figura I.5).<sup>34</sup> La eliminación reductora de enlaces C-N tiene lugar con mayor facilidad que la de los C-O, lo cual permite utilizar una base oxigenada como el *t*-butóxido, en lugar del amiduro alcalino, en las reacciones de aminación de grupos arilo. No obstante, el acoplamiento C-O se observa también en casos favorables, como la descomposición de aril(ariloxo) complejos de Pd en los que se da una combinación adecuada de sustituyentes aceptores de electrones en el arilo y donadores de electrones en el arilóxido.<sup>35</sup>

<sup>32</sup> (a) Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215. (b) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217. (c) Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348. (d) Shekhar, S.; Ryberg, P.; Hartwig, J. F.; Mathew, J. S.; Blackmond, D. G.; Strieter, E. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3584.

<sup>33</sup> (a) Palucki, M.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10333. (b) Mann, G.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13109. (c) Widenhoefer, R. A.; Zhong, H. A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6787. (d) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6054.

<sup>34</sup> Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8232.

<sup>35</sup> Mann, G.; Shelby, Q.; Roy, A. H.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2003**, *22*, 2775.

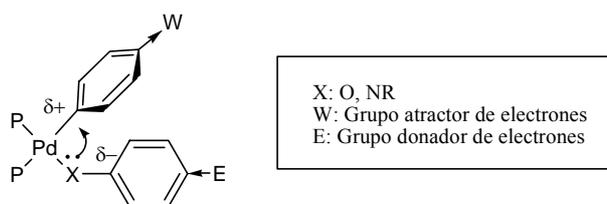
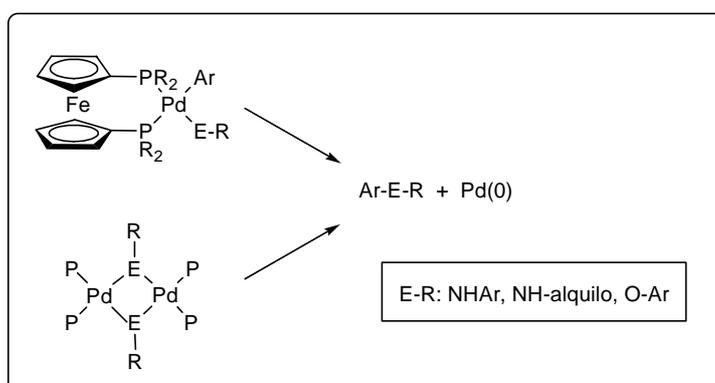


Figura I.5

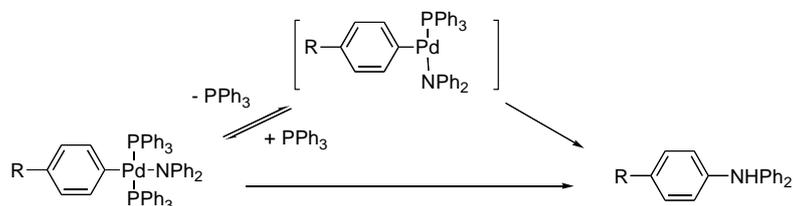
El mecanismo de la eliminación reductora C-N y C-O ha sido estudiado por Hartwig en complejos monómeros estabilizados por fosfinas quelatantes derivadas del 1,2-difosfinoferroceno o bien dímeros que contienen ligandos monodentados (Esquema I.11).<sup>34,35</sup> En el primer caso se observa que, para los ligandos de tamaño semejante, el proceso de eliminación se ve favorecido por los que presentan grupos atractores de electrones. No obstante, la magnitud de este efecto es relativamente pequeña, y se aprecia que los factores estéreos son mucho más importantes, siendo aquellos ligandos que presentan un mayor volumen los que favorecen en mayor medida la eliminación. Así, el voluminoso ligando 1,1'-bis(di-*t*-butilfosfino)ferroceno resulta ser uno de los que favorecen el acoplamiento C-N y C-O con mayor eficacia, a pesar de su carácter fuertemente donador.



Esquema I.11

En la descomposición del complejo monómero *trans*-Pd(Ph)(NPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concurren dos mecanismos competitivos, uno más lento, que predomina en presencia de

elevadas concentraciones de  $\text{PPh}_3$ , y que corresponde a la eliminación reductora directa desde el complejo tetracoordinado, y otro más rápido, que se ve favorecido por concentraciones bajas del ligando, que implica la formación de un intermedio tricoordinado altamente reactivo (Esquema I.12).



Esquema I.12

La formación de tales especies tricoordinadas se ve favorecida por los ligandos donadores más voluminosos, lo cual permite justificar la eficacia de las (dialquil)-2-bifenilfosfinas desarrolladas por Buchwald en un gran número de reacciones de acoplamiento C-N<sup>36</sup> y C-O.<sup>37</sup> Recientemente, Hartwig ha logrado aislar y caracterizar estructuralmente varios (aril)amido complejos tricoordinados de paladio, estabilizados por un sólo ligando fosfina voluminoso (Figura I.10).

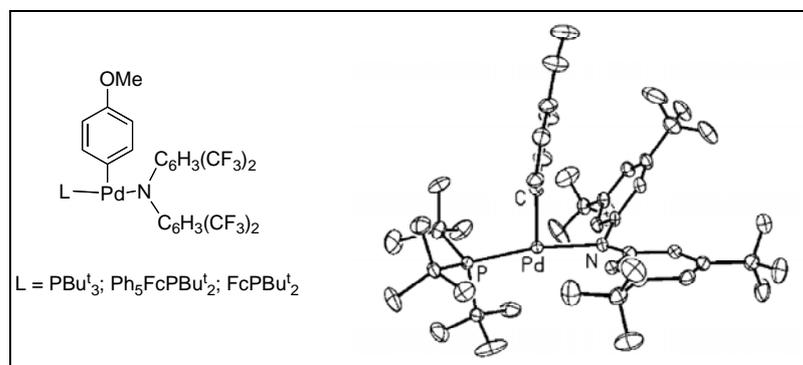


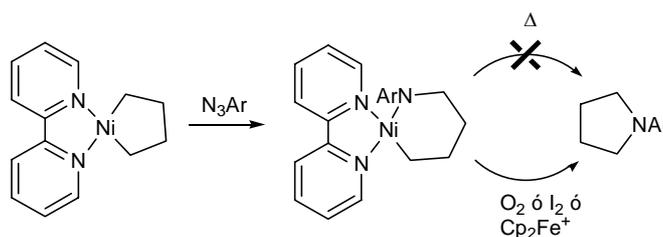
Figura I.10

<sup>36</sup> (a) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2413. (b) Charles, M. D.; Schultz, P.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3965.

<sup>37</sup> Vorogushin, A. V.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8146.

Estos complejos presentan una característica estructura en “T”, y experimentan la eliminación reductora C-N con facilidad.<sup>38</sup>

La eliminación reductora de aminas y éteres es menos frecuente en el caso de los otros dos elementos del grupo 10, Ni y Pt. Se han llevado a cabo cálculos teóricos sobre los complejos  $M(\text{PH}_3)_2(\text{CH}_3)(\text{X})$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{OH}, \text{NH}_2$ ), los cuales sugieren que la mayor facilidad del Pd para experimentar este tipo de reacciones podría ser de origen termodinámico, ya que la barrera de energía para la eliminación resulta ser algo más favorable en el caso del Ni.<sup>39</sup> Hillhouse ha estudiado varios tipos de complejos (alquil)alcóxido y (alquil)amiduro de Ni, los cuales no experimentan de manera espontánea la eliminación  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$  o  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ , si bien éstas pueden ser inducidas mediante la adición de agentes oxidantes (Esquema I.13).<sup>16c,40</sup> Sin embargo, este mismo autor ha demostrado que el empleo de fosfinas monodentadas puede favorecer la eliminación reductora de  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$ .<sup>41</sup> Por su parte, Buchwald ha puesto a punto un sistema catalítico para la aminación de cloruros de arilo que implica eliminación reductora de  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-N}$ , en el que se utilizan complejos de Ni como catalizadores.<sup>33d</sup>



Esquema I.13

### Reacciones de eliminación $\beta$ de hidrógeno

La descomposición de alcóxidos y amiduros de los grupos 8-10 para dar hidruros metálicos y los correspondientes compuestos orgánicos se invoca con frecuencia para

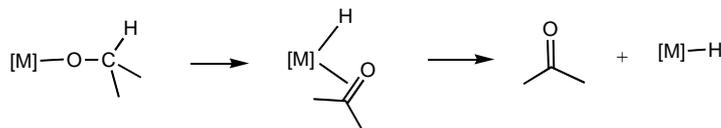
<sup>38</sup> Yamashita, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5344

<sup>39</sup> Macgregor, S. A., Neave G. W., Smith C. *Faraday Discussions* **2003**, *124*, 111.

<sup>40</sup> (a) Miyashita, A.; Ishida, J.; Nohira, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2127. (b) Lin, B. L.; Clough, C. R.; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2890. (c) Han, R.; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8135.

<sup>41</sup> Koo, K.; Hillhouse, G. L. *Organometallics* **1996**, *15*, 2669.

explicar la reactividad de este tipo de complejos. Este proceso generalmente implica la rotura del enlace C-H en la posición  $\beta$  del ligando alcóxido o amiduro coordinado, como se representa de manera generalizada en el Esquema I.14.



Esquema I.14

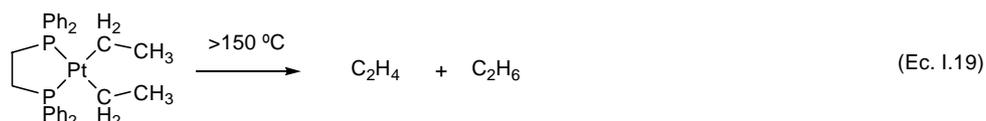
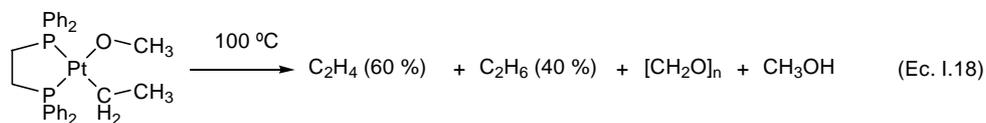
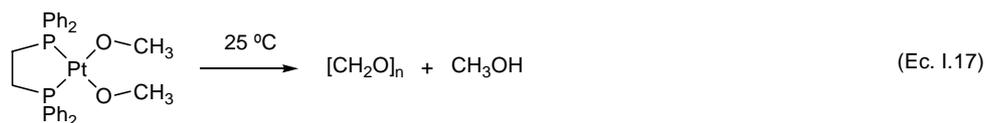
A pesar de que la eliminación  $\beta$  de hidrógeno es un proceso de descomposición común entre los alquilos de los metales de transición y a su investigación se han dedicado numerosos estudios,<sup>42</sup> sólo se conocen unos pocos ejemplos que impliquen complejos bien caracterizados de tipo alcóxido<sup>43</sup> o amiduro<sup>44</sup>. La facilidad con que se verifica este proceso queda bien ejemplificada en el trabajo realizado por Bryndza *et al.*,<sup>43a</sup> en el que se comparan las velocidades de descomposición de complejos de alcóxido de Pt con los correspondientes derivados dialquílicos, cuyo mecanismo de descomposición fue estudiado en gran detalle por Whitesides.<sup>45</sup> Como se puede observar en las Ecuaciones I.17-I.19, la sustitución de uno o ambos grupos alquilo por ligandos metóxido facilita de manera muy acusada el proceso de  $\beta$ -eliminación. Sin embargo, la descomposición del complejo Pt(Et)(OMe)(dppe) produce una mezcla 6:4 de etileno y etano, lo que indica que en este caso las rutas de  $\beta$ -eliminación desde el etilo y el metóxido resultan competitivas. La relación etileno:etano indica que la barrera de energía para la eliminación del etilo es algo menor (0.3 kcal/mol) que para la eliminación del metóxido.

<sup>42</sup> Cross, R. J. en *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*, Hartley, F. R.; Patai, S. Eds.; Wiley: Nueva York **1985**, Vol. 2, 559.

<sup>43</sup> (a) Bryndza, H. E.; Calabrese, J. C.; Marsi, M.; Roe, D. C.; Tam, W.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4805. (b) Blum, O.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4582. (c) Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6826. (d) Blum, O.; Milstein, D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*, 479. (e) Zhao, J.; Hesslink, H.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7220.

<sup>44</sup> Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7010.

<sup>45</sup> McCarthy, T. J.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1676.



En la actualidad se acepta que en muchos casos la inestabilidad de los complejos de alcóxido se relaciona con procesos de  $\beta$ -eliminación y no con la debilidad de los enlaces M-O. Con frecuencia, se observa que los complejos de alcóxido de los elementos pertenecientes a los últimos grupos de las series de transición presentan enlaces C-O anómalamente cortos, cuya longitud se aproxima en los casos extremos a la de un enlace C=O.<sup>43a,46</sup> Esta característica ha sido identificada a veces con un estado de  $\beta$ -eliminación incipiente,<sup>47</sup> pero no obstante, se puede explicar también como un efecto de la fuerte polarización del enlace C-O.<sup>48</sup>

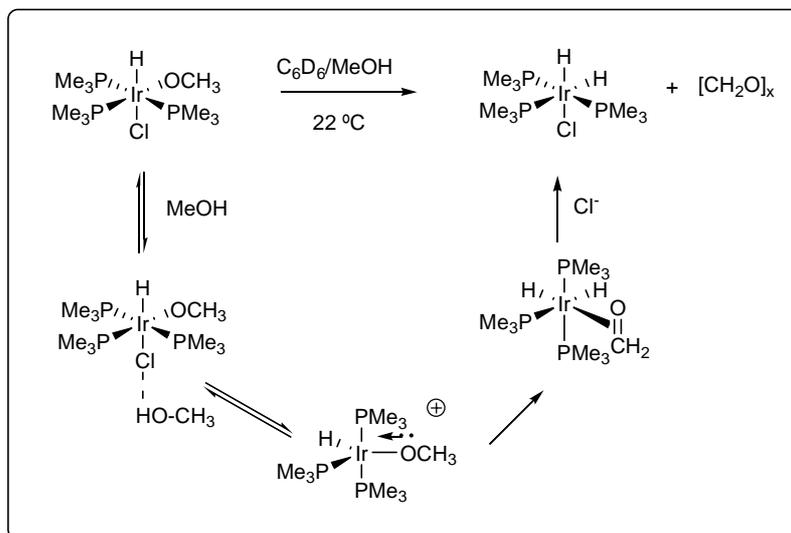
La descomposición del complejo de Ir(III) de 18 electrones descrito en el Esquema I.15 constituye otro ejemplo de la aparente inestabilidad de los complejos de alcóxido, que contrasta con la resistencia de los alquilos análogos a experimentar la  $\beta$ -eliminación.<sup>43b</sup> Sin embargo, Milstein ha puesto de manifiesto que este proceso sólo tiene lugar en presencia de metanol, el cual facilita la formación de una especie insaturada de 16 electrones, por disociación del ligando cloruro. A diferencia de lo que ocurre en el caso de los complejos alquílicos, la formación de esta especie se ve favorecida por la capacidad  $\pi$ -donadora del ligando alcóxido, que compensa en parte la insaturación

<sup>46</sup> Alsters, P. L.; Boersma, J.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1993**, *12*, 1639.

<sup>47</sup> Alcock, N. W.; Platt, A. W. G.; Pringle, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2273.

<sup>48</sup> Wiberg, K. B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3379.

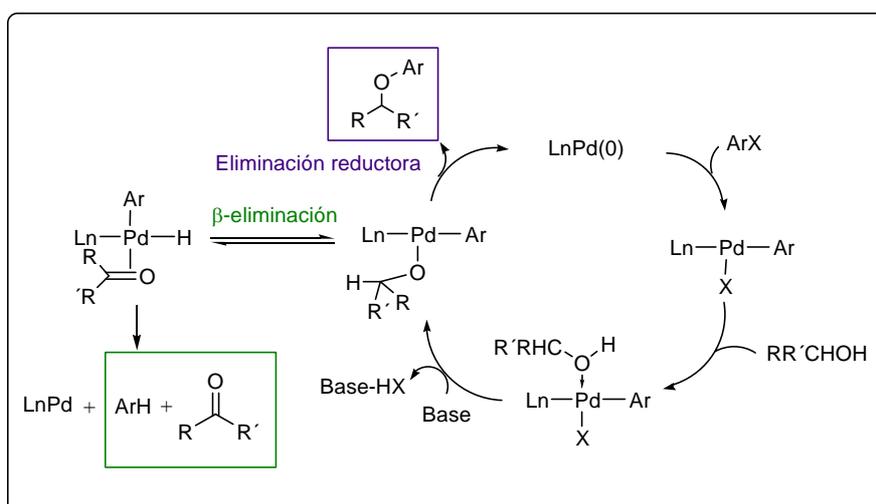
electrónica. Una vez creada la vacante de coordinación, la abstracción de hidrógeno tiene lugar de manera irreversible.



**Esquema I.15.**  $\beta$ -eliminación de hidrógeno en un complejo de Ir(III)

Los alcóxidos de iridio(I) de 16 electrones  $trans$ -Ir(OCHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO) se descomponen también a través de un proceso de  $\beta$ -eliminación, que conduce al hidruro  $trans$ -Ir(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO) y a la correspondiente cetona.<sup>43e</sup> También aquí el estudio del mecanismo de esta reacción revela que ésta va precedida de la disociación de un ligando, PPh<sub>3</sub> en este caso. Este mecanismo es análogo al que opera en la descomposición de los complejos alquílicos análogos. En ambos casos se detecta que la etapa de eliminación, que origina los ligandos hidruro y cetona u olefina, respectivamente, presenta carácter reversible, y sólo con posterioridad tiene lugar la liberación irreversible del fragmento orgánico. Sin embargo, la descomposición de los derivados alquílicos tiene lugar a temperaturas por debajo de la ambiental, en tanto que la de los alcóxidos análogos ocurre por encima de 90° C. Una vez más, este hallazgo pone de relieve que el comportamiento químico de los alcóxidos y amiduros se vincula a los aspectos cinéticos, y no a la pretendida inestabilidad termodinámica de estos complejos.

Merece la pena destacar que ambas rutas de descomposición de alcóxidos y amiduros, la eliminación reductora y la eliminación  $\beta$  de hidrógeno, se encuentran muy influidas por la capacidad  $\pi$ -donadora de los ligandos OR y  $\text{NR}_2$ , la cual permite estabilizar los intermedios de reacción coordinativamente insaturados. El balance entre ambos procesos de descomposición resulta de importancia capital en el diseño de reacciones catalíticas de formación de enlaces C-X. Cuando el grupo X (alcóxido o amiduro) presenta átomos de hidrógeno en la posición  $\beta$ , se establece una competición entre los procesos de acoplamiento y de reducción (hidrodeshalogenación) del producto de partida. Este fenómeno se presenta de manera especialmente acusada en el caso de las reacciones que implican alcóxidos, ya que, como se ha visto en la sección anterior, éstos son menos proclives que los amiduros a los procesos de eliminación reductora (Esquema I.16).

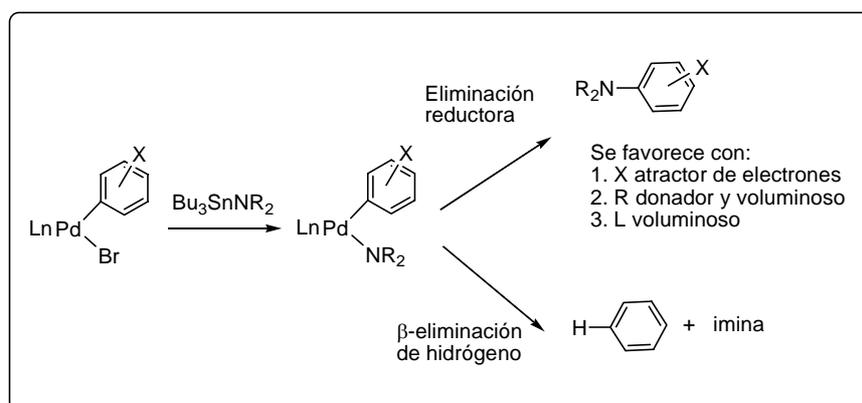


**Esquema I.16.** Competición entre los procesos de eliminación reductora y  $\beta$ -eliminación en las reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado

En estudios realizados de manera independiente, Buchwald<sup>37</sup> y Hartwig<sup>49</sup> han demostrado que la relación en que se obtienen los productos de la eliminación reductora y

<sup>49</sup> Hartwig, J. F.; Richards, S.; Barañano, D.; Paul, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626.

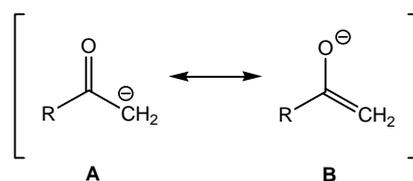
la  $\beta$ -eliminación se pueden modular controlando las características estéricas y electrónicas de los ligandos alcóxido o amiduro, arilo y los coligandos, como refleja el Esquema I.17.



**Esquema I.17.** Factores que favorecen el acoplamiento C-N frente a la hidrodeshalogenación en reacciones catalizadas por complejos de Pd

## I.2. Complejos de elementos de los grupos 9 y 10 que contienen ligandos enolato

Se denomina enolatos a los aniones formados tras la desprotonación del carbono en posición adyacente a un grupo carbonilo, el cual puede deslocalizar la carga negativa por resonancia (Figura I.11). Aunque la forma resonante B presenta una mayor contribución a la estructura híbrida debido a la mayor electronegatividad del oxígeno, ambas son importantes para explicar la reactividad de los enolatos, que pueden reaccionar con los electrófilos a través del átomo de oxígeno o del de carbono. Estas últimas reacciones son de gran relevancia en síntesis orgánica, al constituir métodos clásicos para la formación de nuevos enlaces C-C.



**Figura I.11**

Además de los enolatos que derivan de cetonas, aldehídos o ésteres, existen otros ligandos estrechamente relacionados en los que la carga negativa se ve estabilizada por grupos electronegativos diferentes de la función carbonílica. Entre ellos pueden mencionarse los que contienen aniones derivados de los nitrilos, sulfóxidos, etc.

Los enolatos se comportan como ligandos muy versátiles, que se pueden coordinar de modos muy diversos al centro metálico. Por ejemplo, se conocen algunos casos en los que estos ligandos pueden actuar como donadores formales de 4 electrones, bien en un modo de coordinación  $\eta^3$ , análogo al  $\pi$ -alilo,<sup>50</sup> o bien actuando como puente entre dos centros metálicos.<sup>51</sup> Sin embargo, en la mayor parte de los casos, el enolato se comporta como un ligando donador  $\sigma$  de dos electrones, enlazándose al metal a través del átomo de carbono (*C*-enolatos) o del de oxígeno (*O*-enolatos). La coordinación del átomo de oxígeno es la más común entre los enolatos de los elementos metálicos de la parte izquierda de las series de transición, debido a su naturaleza oxofílica.<sup>52</sup> En cambio, los átomos metálicos más pesados de los últimos grupos (Pd, Pt), que poseen carácter ácido blando, muestran una clara preferencia por la coordinación a través del carbono, base de Lewis blanda<sup>51a,53</sup> (Figura I.12).

<sup>50</sup> (a) Burkhardt, R. R.; Doney, J. J.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2022. (b) Slough, G. A.; Hayashi, R.; Ashbaugh, J. R.; Shamblin, S. L.; Aukamp, A. M. *Organometallics* **1994**, *13*, 890. (c) Zuideveld, M. A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Kleusener, P. A. A.; Stil, H. A.; Roobeek, C. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7977. (d) Sun, C.; Tu, A.; Slough, G. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 235. (e) Murahashi, T.; Kurosawa, H. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 142.

<sup>51</sup> (a) Albéniz, A. C.; Catalina, N. M.; Espinet, P.; Redón, R. *Organometallics* **1999**, *18*, 5571. (b) Fujii, A.; Hagiwara, E.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5450. (c) Ruiz, J.; Rodríguez, V.; Cutillas, N.; Pardo, M.; Pérez, J.; López, G.; Chalonne, P.; Hitchcock, P. B. *Organometallics* **2001**, *20*, 1973. (d) Vicente, J.; Arcas, A.; Fernández-Hernández, J. M.; Bautista, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2767.

<sup>52</sup> (a) Yamamoto, Y.; Maruyama, K. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4607. (b) Stille, J. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1664. (c) Cozzi, P. G.; Veya, P.; Floriani, C.; Rotzinger, F. P.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Organometallics* **1995**, *14*, 4092. (d) Curtis, M. D.; Thanedar, S.; Butler, W. M. *Organometallics* **1984**, *3*, 1855.

<sup>53</sup> (a) Veya, P.; Floriani, C.; Rotzinger, F. P.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 4899. (b) Falvello, L. R.; Garde, R.; Miqueleiz, E. M.; Tomas, M.; Urriolabeitia, J. P. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *264*, 297.

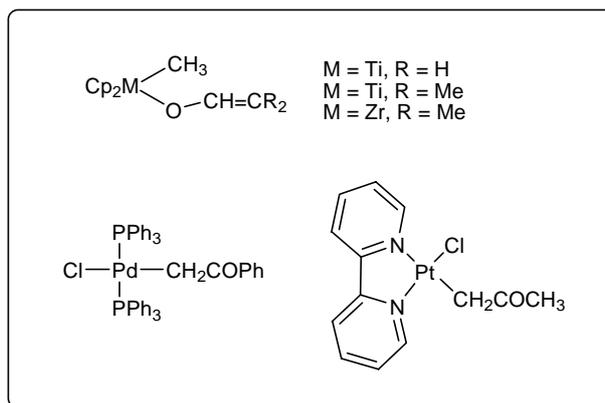


Figura I.12

En el caso de elementos como el níquel, de carácter ácido intermedio entre el duro y el blando, se conocen complejos de enolato con ambos modo de coordinación,<sup>31c,54</sup> aunque todos los enolatos tipo *-O* publicados hasta la fecha son de naturaleza metalacíclica, como los que se muestran en la Figura I.13.

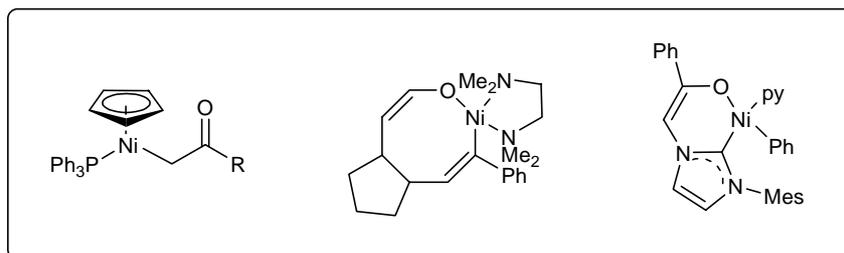
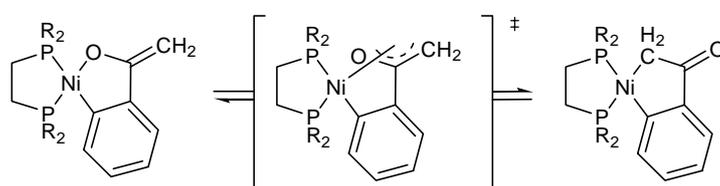


Figura I.13

En la mayoría de los casos, la diferencia de estabilidad entre las formas tautoméricas *C-* y *O-* de los complejos de enolato de cetona no suele ser elevada, y los factores estéreos pueden resultar determinantes. Así, por ejemplo, la presencia de sustituyentes alquílicos en la posición  $\alpha$  de los enolatos de paladio favorece al tautómero

<sup>54</sup> (a) Burkhardt, E. R.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *Organometallics* **1990**, 9, 30. (b) Cámpora, J.; Maya, C. M.; Palma, P.; Carmona, E.; Gutiérrez, E.; Ruiz, C.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6889. (c) Amarasinghe, K. K. D.; Chowdury, S. K.; Heeg, M. J.; Montgomery, J. *Organometallics* **2001**, 20, 370. (d) Ketz, B. E.; Ottenwaelder X. G.; Waymouth, R. M. *Chem. Commun.* **2005**, 5693.

*O*- sobre el *C*-.<sup>55</sup> En otros casos, se puede observar que los complejos existen como mezclas en equilibrio de ambos tautómeros.<sup>54b,56</sup> La interconversión de las formas *O*- y *C*-enolato es por lo general un proceso fácil, por lo que estos complejos pueden mostrar modos de reactividad asociados a cualquiera de las dos formas tautómeras. Nuestro grupo de investigación ha descrito recientemente un complejo de enolato cíclico de níquel en el que el equilibrio tautomérico se establece con lentitud, y sólo a temperaturas superiores a la ambiental, permitiendo el estudio separado de las propiedades químicas de los isómeros *O*- y *C*-. El estudio teórico de esta transformación indica que el origen de la elevada barrera de energía que ésta apareja se encuentra en la rigidez del sistema metalacíclico, la cual desestabiliza el estado de transición, en el que se da una coordinación de tipo  $\eta^3$ -oxalilo (Esquema I.18).<sup>54b</sup>



**Esquema I.18**

En los complejos de enolato de éster o de nitrilo de los elementos pertenecientes a los grupos 9 y 10 el modo de coordinación *C*- aparece con mayor frecuencia. No obstante, esta apreciación podría ser errónea, ya que los compuestos de este tipo son poco numerosos. Por ejemplo, se conocen algunos ejemplos de tautomería en enolatos de nitrilo de Pd (Figura I.17).<sup>55</sup>

<sup>55</sup> Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2004**, *23*, 3398.

<sup>56</sup> (a) Hartwig, J. F.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5670. (b) Hartwig, J. F.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 3326.

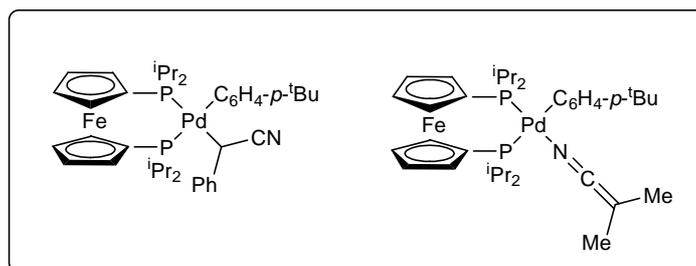
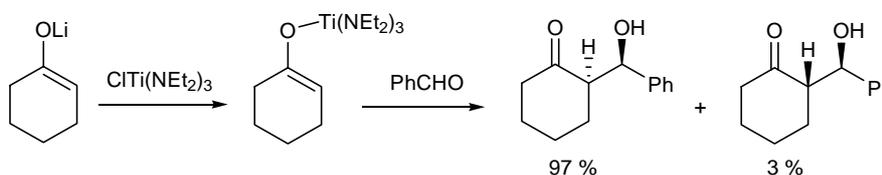


Figura I.17

Los enolatos metálicos presentan un gran interés debido a su insustituible utilidad como reactivos para la formación de enlaces C-C en síntesis orgánica. Los enolatos de los elementos alcalinos son fáciles de preparar, y sus aplicaciones en síntesis son de sobra conocidas.<sup>57</sup> Entre ellos, los de sodio y potasio, de elevado carácter iónico, son muy reactivos, mientras que los de litio suelen comportarse como nucleófilos más suaves y selectivos. La regioselectividad y la estereoselectividad de las reacciones de los enolatos se incrementan al hacer uso de elementos menos electropositivos, como los de Sn, B, Si o Zn.<sup>58</sup> Estas técnicas se han extendido en el uso de los enolatos de los elementos de transición, principalmente los del grupo 4 (Ti, Zr).<sup>52</sup>



Esquema I.18

En el Esquema I.18 se ilustra un ejemplo de reacción de formación de enlace C-C (condensación aldólica), que transcurre a través de un enolato de titanio. En los últimos años se vienen desarrollando diversas aplicaciones sintéticas de los enolatos de los

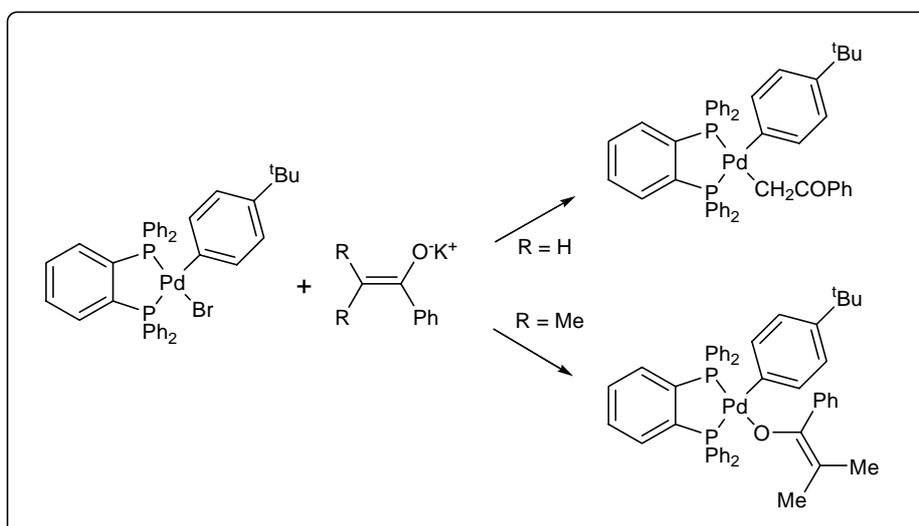
<sup>57</sup> (a) March, J.; Smith, M. B. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structures*. John Wiley & sons: Nueva York, 5ª ed., **2001**. (b) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*, Vol. B, Plenum Press: Nueva York y Londres, **1990**.

<sup>58</sup> (a) Paterson, I. en *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2; Trost, B. M., Fleming, I.; Heathcock, C. H., Eds.; Pergamon Press: Oxford, **1991**; p 301. (b) Knochel, P.; Jones, P. *Organozinc Reagents*. Oxford University Press: Oxford, **1999**. (c) Davies, A. G. *Organotin Chemistry* VCH: Weinheim, **1997**, p. 185. (d) Palomo, C.; Oiarbide, M.; García, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 65.

elementos de los grupos 9 y 10, de las cuales se examinarán algunos ejemplos más adelante en esta sección.

### I.2.1. Métodos de síntesis

Uno de los métodos más empleados en la síntesis de los complejos de enolato de los elementos de los grupos 9 y 10 es el intercambio metatético de ligandos entre un enolato alcalino y un complejo halogenado. En el Esquema I.19 se recoge un ejemplo representativo de este método sintético.<sup>55</sup> Los éteres enólicos de sililo,<sup>59</sup> o los enolatos de mercurio,<sup>51d</sup> pueden actuar también como reactivos de transferencia suaves y selectivos frente a fragmentos metálicos fuertemente electrófilos, como el cloruro de paladio o los aductos que éste forma con los nitrilos.

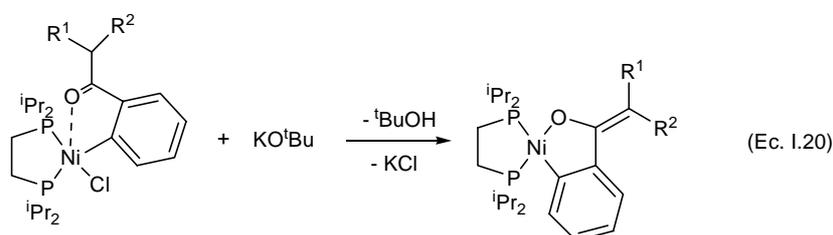


Esquema I.19

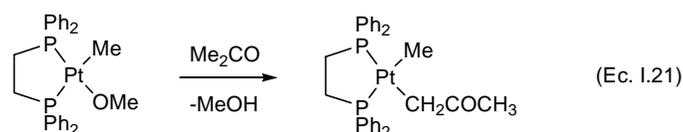
Otro método, relacionado con el anterior, consiste en efectuar la desprotonación de un compuesto carbonílico que se encuentra previamente coordinado al centro metálico,

<sup>59</sup> Ito, Y.; Aoyama, H.; Saegusa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4519.

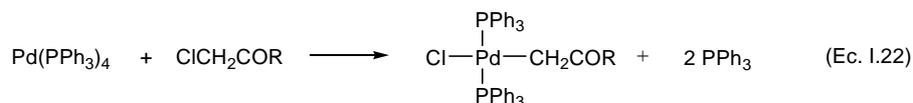
usando para ello una base adecuada. Nuestro grupo ha utilizado este último método en la preparación de diversos enolatos cíclicos de níquel (Ecuación I.20).<sup>54b,60</sup>



Como se ha mencionado en el apartado dedicado a la reactividad de los complejos de alcóxido y amiduro, éstos reaccionan con compuestos orgánicos enolizables, permitiendo de este modo obtener los correspondientes complejos de enolato de manera directa (Ecuación I.21).<sup>6</sup>

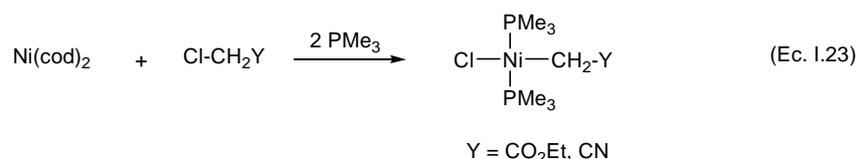


Los complejos de enolato se pueden preparar asimismo a través de reacciones de adición oxidante. Por reacción de los compuestos carbonílicos  $\alpha$ -halogenados con complejos de Pd(0) se han preparado varios C-enolatos de este elemento, como se muestra en la Ecuación I.22.<sup>51a,53a</sup> Este procedimiento puede aplicarse también a la síntesis de enolatos de éster y de nitrilo (Ecuación I.23).<sup>61</sup>

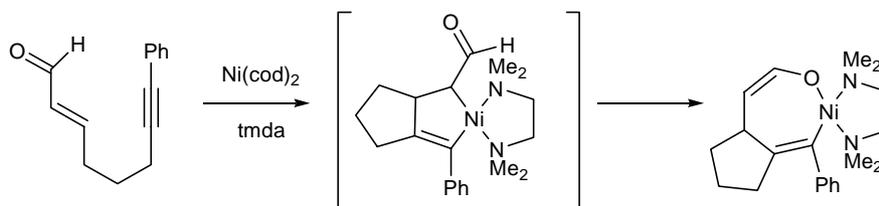


<sup>60</sup> Cámpora, J.; Matas, I.; Maya, C. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3124.

<sup>61</sup> Belderráin, T. R.; Knight, D. A.; Irvine, D. J.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1491.



El acoplamiento oxidante de moléculas insaturadas en la esfera de coordinación del centro metálico constituye una herramienta muy valiosa para la síntesis de especies metalacíclicas.<sup>62</sup> Cuando existe un grupo ceto enlazado directamente a uno de los fragmentos insaturados, el resultado es un derivado de enolato cíclico. Recientemente, se han descrito algunos ejemplos en los que se generan enolatos de níquel por este procedimiento, los cuales encuentran interesantes aplicaciones en síntesis orgánica.<sup>63</sup> Montgomery ha logrado aislar y caracterizar algunos de estos derivados cíclicos de níquel, como se muestra en el Esquema I.21.<sup>54c</sup>



Esquema I.21

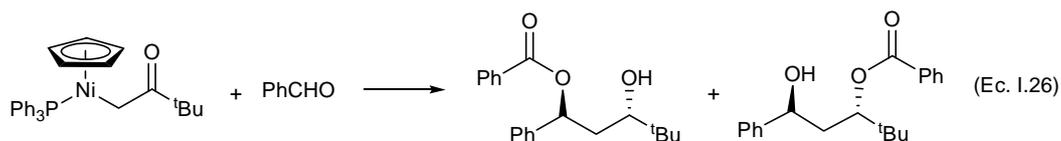
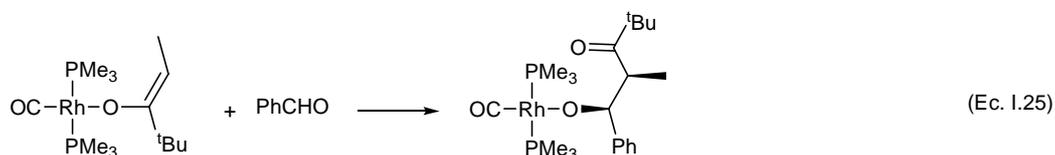
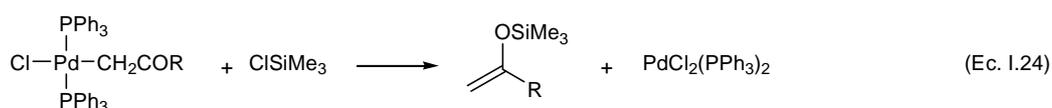
### I.2.2. Reactividad

Como ocurre en el caso de los complejos de alcóxido y amiduro de los elementos metálicos de la parte derecha de las series de transición, la característica principal de la reactividad química de los complejos de enolato es su carácter nucleófilo. En cambio, y en contraste con los primeros, los enolatos poseen dos centros de reactividad nucleófila, situados en el átomo de oxígeno y en el de carbono. Por tanto, la reactividad nucleófila

<sup>62</sup> (a) Cámpora, J; Palma, P; Carmona, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 207. (b) Montgomery, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3890.

<sup>63</sup> (a) Ikeda, S.; Miyashita, H; Taniguchi, M; Kondo, H.; Okano, M.; Sato, Y.; Odashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12060. (b) Lozanov, M; Montgomery, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2106. (c) Mahandru, G. M.; Skauge, A. R. L.; Chowdhury, S. K.; Amarasinghe, K. K. D.; Heeg, M. J.; Montgomery, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13481.

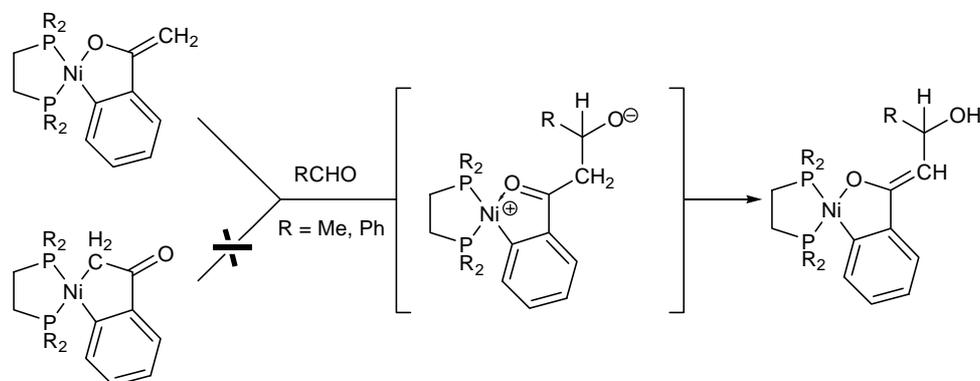
puede desarrollarse en las proximidades del centro metálico o en el extremo opuesto del ligando. Así, estos compuestos reaccionan con reactivos electrófilos suaves, como los ácidos próticos o los haluros de sililo (Ecuación I.24).<sup>50a,c,e,51a</sup> Entre las reacciones de los enolatos más relevantes desde el punto de vista sintético, se encuentra la adición a los aldehídos. Con frecuencia, estas reacciones transcurren con elevada regio- y estereoselectividad, dando lugar a un alcóxido, cuya hidrólisis produce un compuesto 3-hidroxicarbonílico o aldol (Ecuación I.25),<sup>64</sup> aunque en algunos casos pueden conducir a la formación de productos más complejos, como se muestra en la Ecuación I.26.<sup>54a</sup>



En general, se observa que los complejos que presentan el ligando *O*-enolato se caracterizan por un mayor carácter nucleófilo, pero los casos expuestos en las Ecuaciones I.25 y I.26 muestran claramente que ambos tipos de complejos pueden participar en las reacciones de adición nucleófila. No obstante, es posible que la adición de los *C*-enolatos implique su tautomerización previa a la forma *O*-, ya como se ha mencionado con anterioridad, este proceso puede ocurrir con gran facilidad. En el caso de los enolatos cíclicos de Ni, esta interconversión no ocurre de manera apreciable a la temperatura ambiente. Como se muestra en el Esquema I.22, el isómero *C*-enolato no reacciona con aldehídos a la temperatura ambiente, en tanto que el tautómero *O*- reacciona rápidamente con aldehídos tanto aromáticos como alifáticos. Una interesante consecuencia del carácter

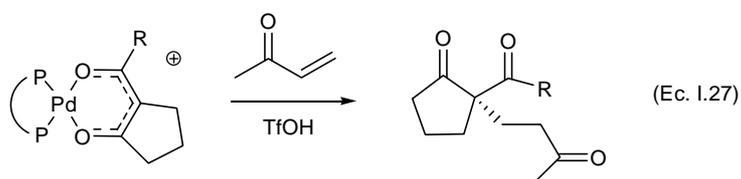
<sup>64</sup> Slough, G. A.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 938.

cíclico de estos enolatos es que, al encontrarse imposibilitada la migración del centro metálico entre ambos átomos de oxígeno, se produce en su lugar una prototropía que regenera la función enolato.<sup>54b</sup>



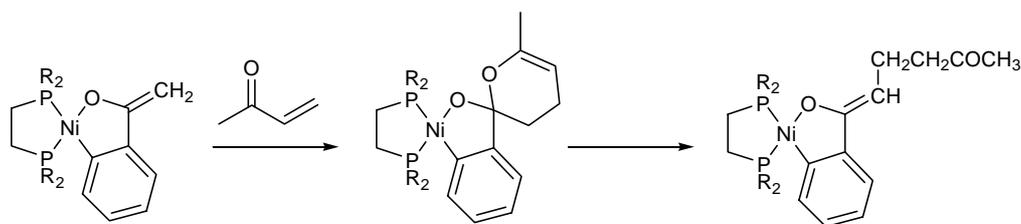
Esquema I.22

Otra reacción de los enolatos que encuentra gran utilidad en síntesis orgánica es la adición a compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o reacción de Michael. Aunque existen pocos ejemplos de esta transformación que impliquen enolatos de los elementos de transición, Sodeoka y col. han descrito recientemente el ejemplo que se muestra en la Ecuación I.27, el cual tiene lugar de manera catalítica.<sup>65</sup>



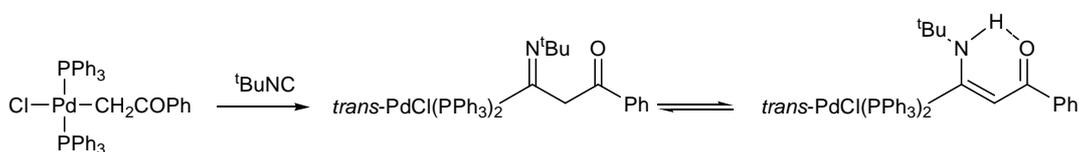
Los enolatos cíclicos de níquel preparados en nuestro grupo de investigación son muy reactivos frente a las cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas. En este caso, la reacción conduce inicialmente a un aducto cíclico, el cual experimenta a continuación la apertura del anillo (Esquema I.23).<sup>31d</sup>

<sup>65</sup> (a) Hamashima, Y.; Hotta, D.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11240. (b) Hamashima, Y.; Hotta, D.; Umebayashi, N.; Tsuchiya, Y.; Suzuki, T.; Sodeoka, M. *Adv. Synth. & Catal.* **2005**, *347*, 1576.



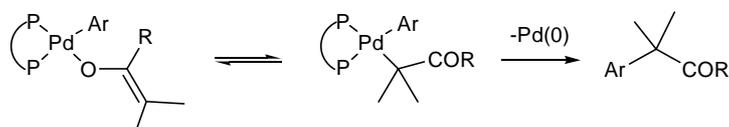
Esquema I.23

Junto con la reactividad nucleofílica característica de la función enolato, éstos pueden mostrar también otras pautas de comportamiento similares a las de otros compuestos organometálicos. Así, por ejemplo, los C-enolatos se comportan de manera semejante a los complejos alquílicos, y experimentan con facilidad las clásicas reacciones de inserción migratoria de CO o isonitrilos (Esquema I.24).<sup>53a</sup>



Esquema I.24

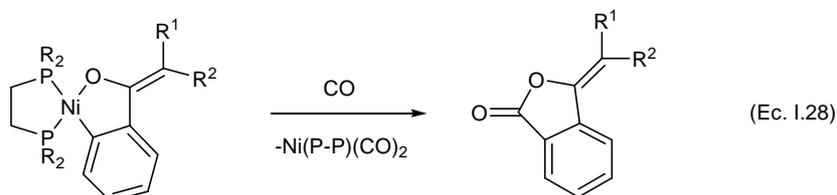
Asimismo, los enolatos de Pd pueden dar lugar a reacciones de eliminación reductora, cuando el centro metálico porta otro grupo alquilo o arilo. Este proceso tiene lugar con independencia del modo de coordinación del ligando enolato, y conduce siempre a la formación de enlaces C-C, por lo que resulta razonable admitir que la descomposición del isómero *O*- va precedida por la tautomerización del complejo (Esquema I.25).<sup>55</sup> Este tipo de reacciones poseen gran interés por constituir la base de un valioso método catalítico de acoplamiento C-C.<sup>66</sup>



Esquema I.25

<sup>66</sup> Liu, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5182.

En contraste con la reacción anterior, la carbonilación de los enolatos cíclicos de níquel va seguida de un inmediato proceso de eliminación reductora que implica un acoplamiento C-O, y que da lugar a los correspondientes ésteres de enol de manera altamente selectiva (Ecuación I.28).<sup>54b</sup>



Desde hace más de cincuenta años, los metales de transición han sido empleados como catalizadores en procesos relacionados con la adición de enolatos, aunque siempre formando parte de complejos que actúan como ácidos de Lewis.<sup>67</sup> En estos casos, el papel del catalizador es el de activar al reactivo electrófilo (aldehídos, cetonas, etc), de manera que experimenten con mayor facilidad el ataque del enolato. Los avances realizados durante las últimas décadas, a los que nos hemos referido en esta sección, han atraído la atención de varios investigadores hacia el enfoque contrario, es decir, la incorporación del elemento de transición en el enolato, el componente nucleófilo de este tipo de reacciones. Este nuevo enfoque ha dado origen a interesantes avances, en los que se hace uso de enolatos de rutenio, rodio o de paladio en cantidades catalíticas. En el Esquema I.26 se muestra cómo los enolatos de rodio pueden catalizar una reacción bien conocida, la adición aldólica de sililenoléteres a aldehídos aromáticos. Otros procesos semejantes, catalizados por complejos quirales, permiten llevar a cabo la adición de enolatos a aldehídos,<sup>68</sup> iminas,<sup>69</sup> o a cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas<sup>70</sup> de manera altamente estereoselectiva.

Estos resultados, que se añaden a las interesantes aplicaciones de los enolatos de Ni en síntesis orgánica descritas con anterioridad, permiten augurar que la química de los

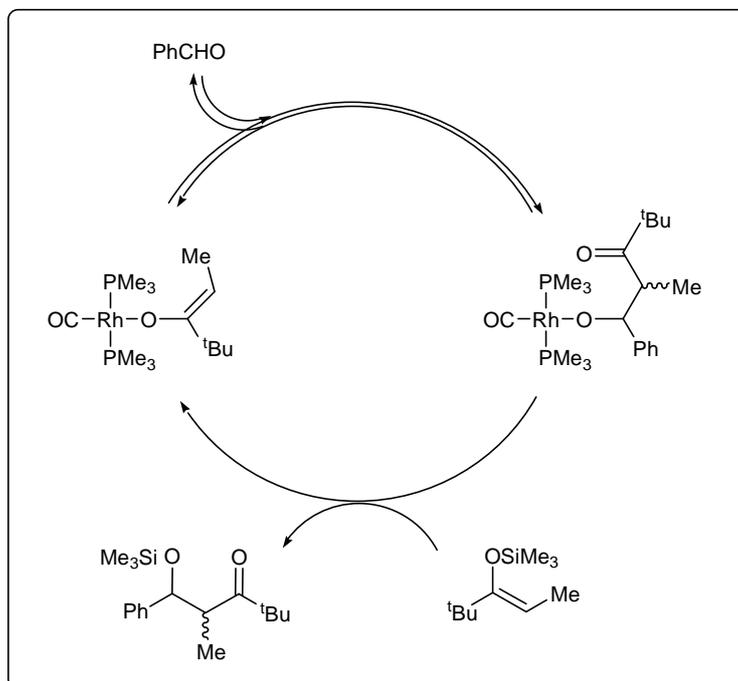
<sup>67</sup> Yamamoto, H. *Lewis acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2000**.

<sup>68</sup> (a) Sodeoka, M.; Tokunoh, R.; Miyakazi, F.; Hagiwara, E.; Shibasaki, M. *Synlett* **1997**, 463. (b) Sodeoka, M.; Ohrai, K.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2648.

<sup>69</sup> Taggi, A. E.; Hafez, A. M.; Lectka, T. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 10.

<sup>70</sup> (a) Watanabe, M.; Murata, K.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7508. (b) Watanabe, M.; Ikagawa, A.; Wang, H.; Murata, K.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11148.

enolatos de los elementos de transición continuará en el futuro próximo el importante desarrollo que viene experimentando en la actualidad.



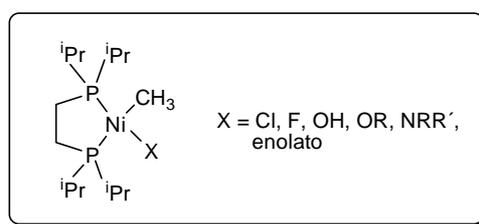
Esquema I.26. Ejemplo de condensación aldólica que transcurre a través de un enolato de Rh

## **II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



Como se ha expuesto en la introducción, nuestro grupo de investigación ha desarrollado recientemente un extenso estudio sobre complejos de níquel y paladio que contienen ligandos fluoruro, hidróxido, alcóxido o amiduro, estabilizados por el ligando *pincer* de tipo 1,3-bis(diisopropilfosfinometil)fenilo (PCP), el cual impone la geometría *trans* que adoptan estos compuestos. Sin embargo, diversos procesos catalíticos como, por ejemplo, las reacciones de acoplamiento cruzado carbono-nitrógeno y carbono-oxígeno, se ven favorecidos por ligandos de tipo difosfina quelatante, que fuerzan la disposición *cis* de los ligandos alquilo o arilo y alcóxido o amiduro. Aunque se conocen varios complejos alquil (o aril)-alcóxido o amiduro de paladio y platino estabilizados por difosfinas, los ejemplos de compuestos análogos de níquel son aún escasos. En la presente sección se exponen los estudios llevados a cabo sobre un grupo de complejos metálicos de níquel que contienen una difosfina bidentada y un ligando aniónico de tipo hidroxilo, alcoxo, amiduro o enolato. Con carácter general, se ha empleado como ligando difosfina la 1,2-bis(diisopropil)fosfino etano (dippe), cuya capacidad para estabilizar complejos de enolato de níquel ha quedado demostrada por los resultados obtenidos con anterioridad en nuestro grupo de investigación.

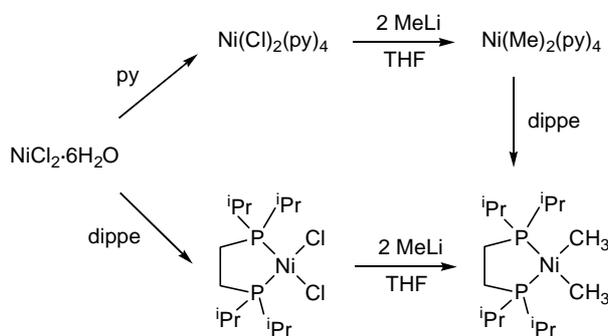
En primer lugar se presentan los estudios dirigidos a la síntesis y caracterización de los complejos anteriormente mencionados, así como los correspondientes complejos precursores. Posteriormente, se analizan diversos aspectos relacionados con la reactividad de estos compuestos. En la Figura II.1 se muestra la estructura general de los complejos estudiados en la presente Tesis Doctoral.



**Figura II.1.** Estructura general de algunos de los complejos sintetizados

**II. 1. Síntesis de productos de partida**

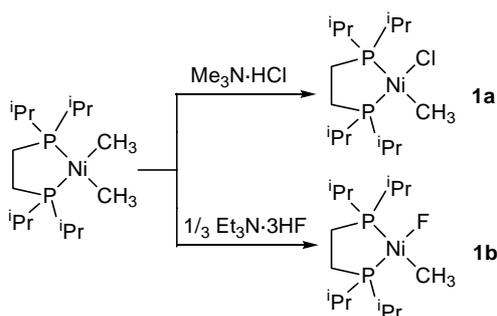
Las reacciones de transmetalación constituyen uno de los métodos más empleados en la síntesis de complejos de alcóxido, amiduro o enolato de metales de transición. En estas reacciones, se suele introducir el ligando deseado en la esfera de coordinación del elemento metálico mediante desplazamiento de un ligando haluro o triflato (véase la sección Introducción). Con el fin de obtener los compuestos precursores adecuados, se decidió emplear como producto de partida el complejo  $\text{Ni}(\text{Me})_2(\text{dippe})$ , el cual ha sido descrito previamente por nuestro grupo.<sup>1</sup> La preparación original de este complejo consiste en la alquilación del precursor  $\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{py})_4$  con MeLi, seguida del desplazamiento de los ligandos piridina por la difosfina dippe, como se indica en el Esquema II.1. Aunque el procedimiento es sencillo, y no precisa aislar la especie alquílica intermedia  $\text{Ni}(\text{Me})_2(\text{py})_2$ , se ha encontrado que la adición de MeLi al complejo  $\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{dippe})$  permite obtener el complejo dialquílico  $\text{Ni}(\text{Me})_2(\text{dippe})$  de manera directa, evitándose la preparación del complejo de piridina  $\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{py})_4$  (Esquema II.1). Este segundo procedimiento supone una mayor economía en etapas y permite alcanzar elevados rendimientos (85 %), por lo que se ha utilizado de manera sistemática en el presente trabajo.

**Esquema II.1**

<sup>1</sup> Cámpora, J.; López, J. A.; Maya, C.; Palma, P.; Carmona, E.; Valerga, P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 331.

### II.1.1. Síntesis de los halocomplejos Ni(Me)(Cl)(dippe) **1a** y Ni(Me)(F)(dippe) **1b**

El complejo de cloro **1a** se obtiene por tratamiento de una disolución del dialquilo precursor en THF con  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  (Esquema II.2), en forma de un sólido cristalino de color naranja. La disposición *cis* que adoptan los ligandos en el complejo, impuesta por la difosfina quelatante, da lugar a un característico espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  compuesto por un sistema de espín AX ( $\delta_{\text{A}} = 69.4$ ,  $\delta_{\text{X}} = 81.1$ ,  $^2J_{\text{AX}} = 10$  Hz). El ligando metilo directamente enlazado al metal origina una señal en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a  $\delta -0.3$  ppm, la cual se escinde en un doblete de dobletes por acoplamiento con los núcleos de fósforo situados en las posiciones *cis* y *trans*, con constantes de acoplamiento de 37 y 73 Hz. Este mismo grupo da lugar a una resonancia en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a  $\delta -0.10$  ppm que aparece como un triplete aparente ( $^*J_{\text{HP}} = 5.7$  Hz). Además de estas señales, los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  presentan las correspondientes al ligando dippe, que son comunes a todos los complejos que se describen en la presente Tesis.



**Esquema II.2**

En general, el ligando dippe origina señales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  que indican la presencia de dos tipos de grupo isopropilo, ya que estos son equivalentes dos a dos debido a la existencia de un plano de simetría que coincide con el plano de coordinación. Cada uno de estos grupos isopropilo muestra una resonancia metínica, que suele ser fácilmente observable por aparecer en una región del espectro libre de otras resonancias, y dos señales de metilo, ya que estos presentan carácter diastereotópico. En el espectro de  $^1\text{H}$ , estas últimas señales aparecen escindidas como dobletes de dobletes

debido al acoplamiento simultáneo con el protón metínico y con uno de los núcleos de  $^{31}\text{P}$ , y a menudo se superponen a las resonancias correspondientes a los grupos metileno que constituyen el puente de la difosfina, lo que confiere complejidad a esta región del espectro.

A pesar de la abundancia de complejos de metales de transición que contienen ligandos haluro (Cl, Br, I), los complejos fluorados de los elementos pertenecientes a los últimos grupos de las series de transición son relativamente infrecuentes, y su reactividad química no se conoce bien. El argumento más extendido para explicar la escasez de este tipo de compuestos se basa en el desajuste que existe en el enlace entre el anión fluoruro, de carácter básico muy duro, y el centro metálico, cuyas características son las de un ácido blando. Sin embargo, aunque el enlace M-F puede ser muy reactivo, algunos estudios han demostrado que en complejos de Rh y Co la afinidad del centro metálico por el anión haluro decrece en el orden  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ .<sup>2</sup>

Estos complejos poseen un interés adicional por su participación como intermedios en procesos de activación de enlaces C-F<sup>3</sup>, así como en otros procesos catalíticos,<sup>4</sup> lo que ha impulsado en los últimos años un considerable progreso en el área de los fluoruros de metales de transición. La falta de métodos eficaces de introducir el ligando fluoruro en la esfera de coordinación del centro metálico ha contribuido también a la relativa escasez de los fluorocomplejos. Entre las estrategias sintéticas que han proporcionado buenos resultados en los últimos años destacan las reacciones de intercambio de halógeno con  $\text{AgF}$ ,<sup>5</sup> facilitadas por la acción de los ultrasonidos, y la protonación de complejos de hidróxido con  $\text{HF}$ ,<sup>6</sup> en muchas de las cuales se emplea el compuesto  $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$  como fuente de dicho ácido.<sup>5a,7</sup> En el presente trabajo se ha investigado la utilización de un procedimiento similar para la síntesis del complejo

---

<sup>2</sup> Araghizadeh, F.; Branan, D. M.; Hoffman, N. W.; Jones, J. H.; McElroy, A.; Millar, C.; Ramaje, D. L.; Battaglia Salazar, A.; Young, S. H. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3752.

<sup>3</sup> (a) Grushin, V. V. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1006. (b) Kuhl, S.; Schneider, R.; Fort, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 341.

<sup>4</sup> (a) Pagenkopf, B. L.; Carreira, E. M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3437. (b) Terao, J.; Ikumi, A.; Kuniyoshi, H.; Kambe, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5646.

<sup>5</sup> (a) Pilon, M. C.; Grushin, V. V. *Organometallics* **1998**, *17*, 1774. (b) Nilsson, P.; Plamper, F.; Wendt, O. F. *Organometallics* **2003**, *22*, 5235. (c) del Río, D. *Tesis*, Universidad de Sevilla-CSIC, **2003**.

<sup>6</sup> Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Bautista, D. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2636.

<sup>7</sup> (a) Fraser, S. L.; Antipin, M. Y.; Khroustalyov, V. N.; Grushin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4769. (b) Ilg, K.; Werner, H. *Organometallics* **1999**, *18*, 5426.

Ni(Me)(F)(dippe) **1b** basado en la protonación del dialquilo Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe) con Et<sub>3</sub>N·3HF. A diferencia de las reacciones anteriores, en las que se genera agua como subproducto, en ésta sólo se libera metano, lo que podría favorecer la introducción del ligando fluoruro. Como se muestra en el Esquema II.2, esta reacción consume la totalidad del reactivo fluorado, por lo que sólo se precisa un tercio de equivalente de este último.

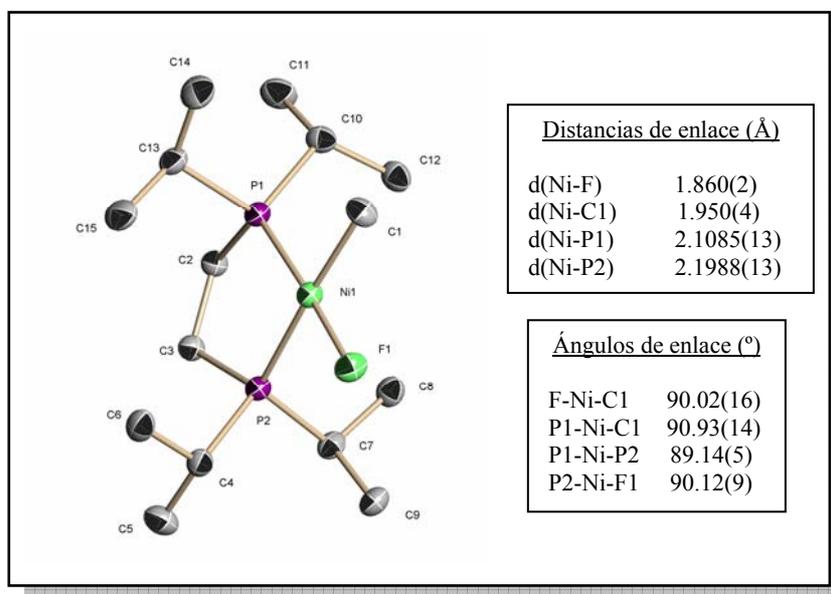


Figura II.2. Representación ORTEP del complejo **1b**

La estructura cristalina del complejo **1b** ha sido determinada mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal, el cual confirma la presencia de un enlace Ni-F. La perspectiva ORTEP de la molécula (Figura II.2) muestra al átomo de níquel situado en un entorno de geometría plano-cuadrada ligeramente distorsionada, con los cuatro ligandos formando ángulos *cis*-Ni(L)(L') próximos a los 90°, y el átomo de flúor coordinado de manera terminal. La distancia Ni-F presenta un valor de 1.860(2) Å, que puede considerarse normal para este tipo de enlace, y es muy próxima a las que se encuentran en los complejos relacionados de composición *trans*-Ni(Ar)(F)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>8</sup> En la Figura II.2 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados. Resulta

<sup>8</sup> (a) Cronin, L.; Higgitt, C. L.; Karch, R.; Perutz, R. N. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4920. (b) Sladeck, M. L.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammer, H.-G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 297

interesante destacar la diferencia entre las dos distancias Ni-P, siendo el enlace situado en la posición *trans* al fluoruro 0.09 Å más corto que el otro, como consecuencia de la menor influencia *trans* que ejerce el flúor en comparación con la del grupo metilo.

En condiciones rigurosamente anhidras, los espectros de RMN de **1b** en disolución son los que cabría esperar de la estructura encontrada en estado sólido. Así, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **1b** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  muestra dos dobletes a  $\delta$  78.4 ppm ( $^2J_{\text{PF}} = 117$  Hz) y  $\delta$  64.6 ppm ( $^2J_{\text{PF}} = 51$  Hz) asignables a los núcleos de  $^{31}\text{P}$  situados en *trans* y *cis*, respectivamente, respecto al átomo de flúor, mientras que el espectro de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  consiste en un doblete de dobletes a  $\delta$  -224.0 ppm, como se muestra en la Figura II.3. Sin embargo, al igual que observó Grushin para los fluorocomplejos de Pd,<sup>5a</sup> la presencia de pequeñas cantidades de agua causa la pérdida del acoplamiento entre los núcleos de P y F, probablemente debido a procesos de intercambio de fluoruro favorecidos por la coordinación de agua al complejo.

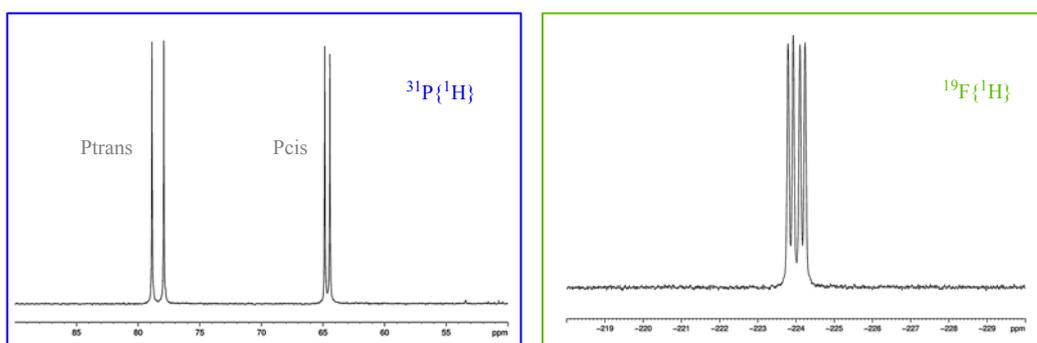
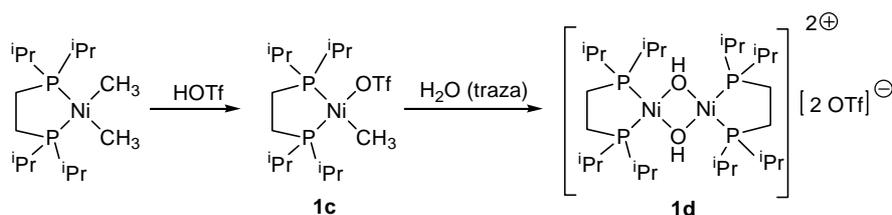


Figura II.3. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  del complejo **1b**

### II.1.2. Intentos de aislar el derivado Ni(Me)(OTf)(dippe)

Como se ha indicado con anterioridad, la síntesis de complejos de alcóxido o amiduro mediante reacciones de desplazamiento de ligandos se ve favorecida en algunas ocasiones por el uso de buenos grupos salientes, como es el ligando triflato. Con objeto de obtener un derivado de este tipo de composición Ni(Me)(OTf)(dippe) se ha llevado a cabo la reacción del complejo Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe) con ácido tríflico. La adición de un

equivalente de este ácido a una disolución en THF del dialquilo enfriada a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  produce un cambio en el color amarillo de la misma, que se acentúa a medida que se alcanza la temperatura ambiente hasta adquirir una tonalidad rojiza. El seguimiento de esta reacción mediante espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  confirma la formación de una nueva especie **1c**, que origina dos resonancias a  $\delta$  65.6 y 77.8 ppm. Sin embargo, reiterados intentos de aislar esta especie han conducido a la obtención del compuesto **1d**, previamente caracterizado en nuestro grupo.<sup>9</sup> Se trata de un hidróxido catiónico binuclear de Ni(II), cuya estructura se representa en el Esquema II.3.



Esquema II.3

La formación del hidróxido **1d** se puede explicar admitiendo que el alquil-triflato intermedio **1c** reacciona con las trazas de agua presentes en el medio de reacción. Si tras la adición del ácido triflico se elimina el disolvente a presión reducida, y se registran los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  del sólido que resulta, se observa una mezcla del hidróxido **1d** y la especie **1c**. En el espectro de RMN de protón se distingue la señal característica del ligando metilo perteneciente a **1c**, que aparece desdoblada como un doblete de dobletes por el acoplamiento con los dos átomos de fósforo ( $\delta$  -0.05 ppm,  $^3J_{\text{HP}} = 4.4$  y 3.3 Hz).

<sup>9</sup> López, J. A. *Tesis*, Universidad de Sevilla-CSIC, 1997.

## II. 2. Síntesis de complejos de Ni(II) con ligandos hidróxido, alcóxido y amiduro

Nuestro grupo de investigación ha descrito con anterioridad al presente trabajo la síntesis de complejos de enolato cíclicos de níquel mediante el tratamiento de compuestos de composición  $\text{Ni}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCHR}_2)(\text{Cl})(\text{dippe})$  con  ${}^t\text{BuOK}$  (véase la sección Introducción). Con objeto de generar especies similares de cadena abierta que contengan los ligandos dippe, alquilo y OR o  $\text{NRR}'$ , se han investigado las reacciones de los halocomplejos **1a** y **1b** con hidróxidos y alcóxidos alcalinos.

El cloroalquilo **1a** no reacciona con MOH (M = Li, Na), mientras que le tratamiento con  $\text{MO}^t\text{Bu}$  (M = Li, K) conduce a la conversión parcial del producto de partida. Por el contrario, el fluoroalquilo **1b** reacciona rápidamente con cantidades estequiométricas de LiOH, LiOR o  $\text{LiNRR}'$  para dar los correspondientes complejos de hidróxido, alcóxido o amiduro, como se describe a continuación.

Resulta de interés destacar en este punto la diferente reactividad que presentan los complejos **1a** y **1b**. Dado que se ha descrito que la afinidad del metal por los haluros en complejos de Rh y Co decrece en el orden  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ , parece razonable pensar que la formación de fluoruro de litio, sal muy estable e insoluble, proporciona la fuerza impulsora de las reacciones que nos ocupan. La contribución de este factor al balance energético global de la reacción puede ser estimada en unos 48-72 kcal/mol, si se compara la energía reticular del LiF, 246 kcal/mol, con las del LiCl (199 kcal/mol), NaCl (184 kcal/mol) o KCl (167 kcal/mol).<sup>10</sup>

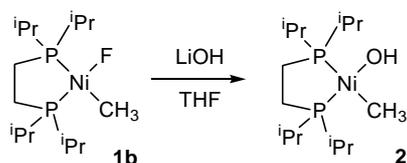
### II.2.1. Síntesis del complejo de hidróxido **2**

Como se muestra en el Esquema II.4, la reacción del complejo **1b** en THF a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  con un equivalente de hidróxido de litio da lugar a un único producto, cuyo aislamiento y posterior caracterización ha permitido determinar que se trata del complejo de hidróxido monómero **2**. Aunque no se producen cambios de color en la disolución

---

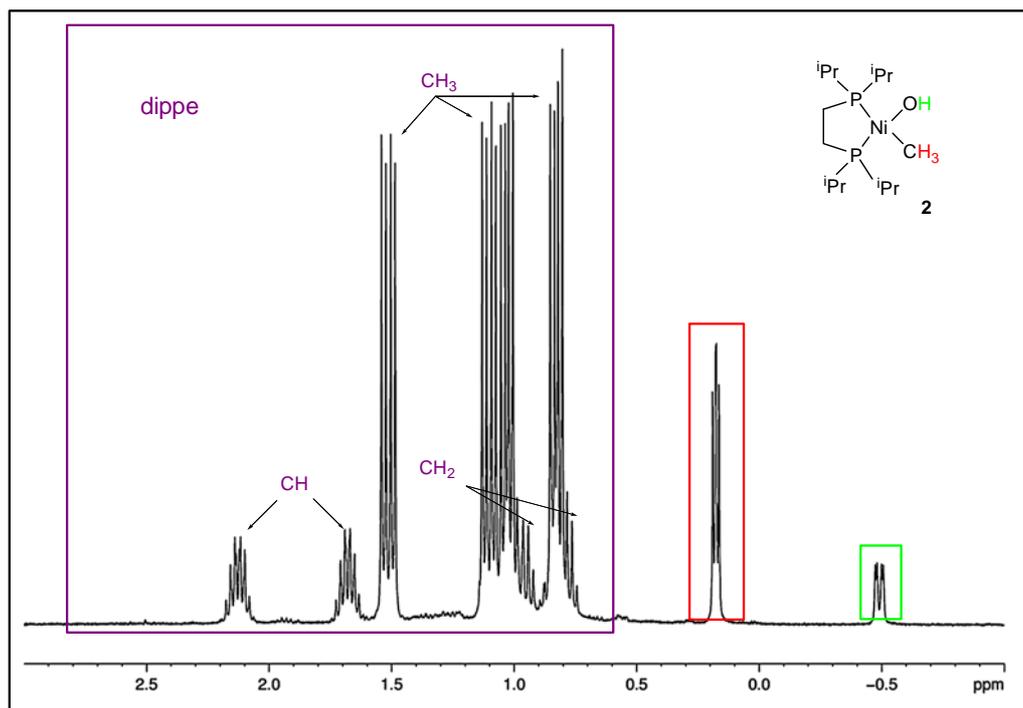
<sup>10</sup> *Handbook of Chemistry and Physics*, 84ª ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2003; pags. 12-22.

durante el transcurso de la reacción, se observa la aparición de un precipitado fino de LiF tras la adición del LiOH.



**Esquema II.4**

Este compuesto se obtiene con buen rendimiento (70 %) en forma de cristales de color rojo anaranjado por cristalización desde éter dietílico. Sus espectros de RMN se muestran conformes con la estructura monómera propuesta. Así, en el espectro de  $^1\text{H}$ , los protones de los grupos hidroxilo y metilo dan lugar a dos dobletes de dobletes a  $\delta$  -0.49 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 10.0$  y  $3.0$  Hz) y  $\delta$  0.18 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 5.9$  y  $4.4$  Hz) correspondientes a uno y tres protones, respectivamente (Figura II.4).



**Figura II.4.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **2**

En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , los dos átomos de fósforo no equivalentes resuenan a  $\delta$  68.6 y 77.3 ppm, con una constante de acoplamiento entre ellos de  $^2J_{\text{PP}} = 9$  Hz.

La estructura del compuesto **2** se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal, del cual se representa el diagrama ORTEP en la Figura II.5. Como ocurre en el caso del complejo **1b**, la molécula muestra una configuración plano-cuadrada ligeramente distorsionada, con los dos enlaces Ni-P de diferente longitud, como consecuencia de la mayor influencia trans del grupo metilo. Sin embargo, esta diferencia es menor en el complejo **2** (0.057 Å) que en el **1b** (0.090 Å), lo que sugiere que el ligando hidroxilo ejerce una mayor influencia trans que el fluoruro. El valor de la distancia de enlace Ni-O de 1,877(4) Å es comparable con la análoga en el derivado de tipo “pinza” Ni(OH)(PCP), 1.865(2) Å, pero, a diferencia de este último, no se encuentran contactos intermoleculares C-H...O.<sup>11</sup>

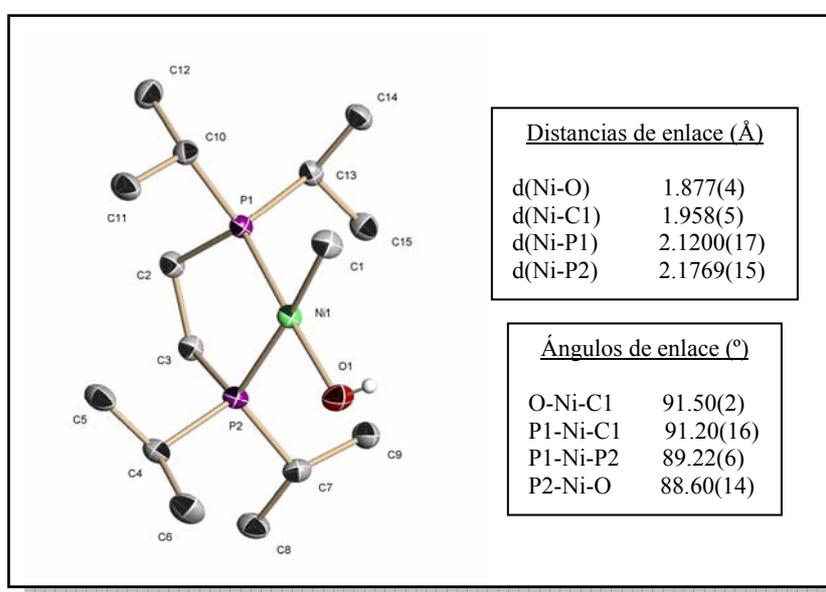
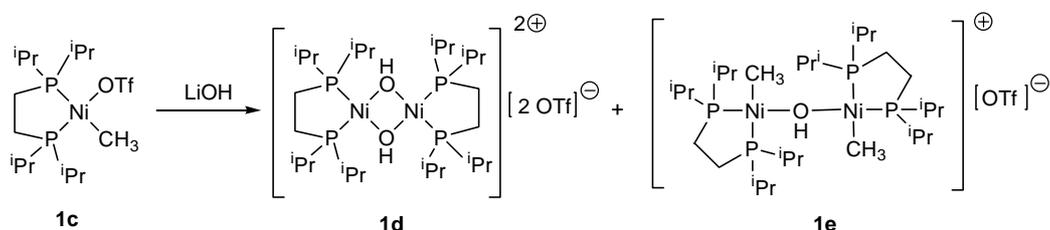


Figura II.5. Representación ORTEP del complejo **2**

A pesar de que los intentos de aislar el alquil-triflato **1c** fueron infructuosos, se ha estudiado su reactividad frente al LiOH, empleando una disolución en THF de este complejo generado *in situ*. Como resultado de esta reacción se obtiene una mezcla de dos

<sup>11</sup> Cámpora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Álvarez, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 1652.

productos en proporción variable, siendo uno de ellos el hidróxido dímérico **1d**. La otra especie da lugar en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a dos resonancias situadas a  $\delta$  62.7 y 75.6 ppm. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla muestra, además de las señales correspondientes al complejo **1d**, otras que guardan cierta similitud con las que genera el hidróxido **2**. Así, en la región de campo alto de este espectro aparecen dos resonancias a  $\delta$  -2.28 ppm y 0.39 ppm ( $^3J_{\text{HP}} \approx 4.5$  Hz), que en virtud de sus desplazamientos químicos se pueden asignar a protones de tipo hidroxílico y metílico, respectivamente. El hecho de que ambas señales integran 1:6, respectivamente, parece indicar que la reacción del complejo **1c** con LiOH origina un nuevo hidróxido binuclear, para el que se puede asignar de manera provisional la estructura que se muestra en el Esquema II.5, **1e**. Se conocen varios complejos binucleares de Pd y Pt que presentan un solo ligando hidroxilo puente entre ambos centros metálicos.<sup>12</sup>

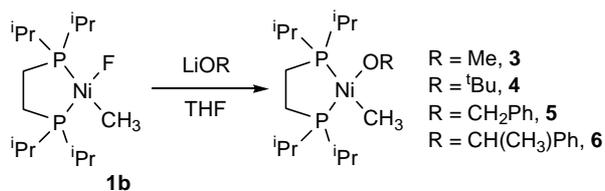


Esquema II.5

### II.2.2. Síntesis de los complejos de alcóxido **3**, **4**, **5** y **6**

Para la síntesis de complejos de tipo alcóxido de composición Ni(Me)(OR)(dippe), se ha aplicado la misma metodología descrita para la obtención del complejo de hidróxido **2**, como se resume en el Esquema II.6.

<sup>12</sup> (a) Klein, A.; Dogan, A.; Feth, M.; Bertagnolli, H. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 343, 189. (b) Suzuki, Y.; Osakada, K. *Organometallics* **2004**, 23, 5081. (c) Yoshida, T.; Tanaka, S.; Adachi, T.; Yoshida, T.; Onitsuka, K.; Sonogashira, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 319.



El tratamiento de una disolución del complejo **1b** en THF a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  con 1 equivalente de metóxido, *tert*-butóxido, benzóxido o *sec*-fenetóxido de litio, conduce a los complejos de alcóxido **3**, **4**, **5** y **6**, respectivamente. La caracterización estructural de estos compuestos se basa en sus datos analíticos y espectroscópicos, y se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X en el caso del complejo de metóxido **3**. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , similares al del complejo de hidróxido **2**, muestran el sistema de espín AX característico de estos compuestos, formado por dos dobletes situados a  $\delta$  63.5 y 75.5 ppm ( $^2J_{\text{AX}} = 7$  Hz) en el caso de **3**,  $\delta$  60.5 y 70.4 ppm ( $^2J_{\text{AX}} = 11$  Hz) para **4**,  $\delta$  64.1 y 75.5 ppm ( $^2J_{\text{AX}} = 8$  Hz) para **5** y  $\delta$  63.2 y 75.2 ppm ( $^2J_{\text{AX}} = 7$  Hz) para **6**. El complejo **3** se obtiene como un sólido cristalino de color anaranjado por cristalización desde éter etílico. Dada la escasez de metóxidos monomeros de níquel en la bibliografía<sup>13</sup> se ha llevado a cabo la determinación de la estructura cristalina del complejo **3**. La Figura II.6 muestra la representación ORTEP, junto con algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados, correspondientes a una de las dos moléculas no equivalentes contenidas en la celda unidad, las cuales no presentan diferencias significativas. En ambas, el ligando metóxido se sitúa en una posición aproximadamente coplanar con el plano de coordinación de la molécula. Los valores de las distancias y ángulos de enlace pueden ser considerados normales para este tipo de complejos. Así, la distancia Ni-O (1.878(2) Å) presenta un valor muy similar al encontrado en el complejo de hidróxido **2**, 1.877(4). Del mismo modo, el ligando metóxido ejerce una influencia trans del mismo orden que la del hidróxido en **2**, como se extrae de la diferencia entre las longitudes de los dos enlaces Ni-P (0.057 Å en **2** y 0.065 Å en **3**). Se ha observado que,

<sup>13</sup> (a) Holland, P. L.; Smith, M. E.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12815. (b) Jian, P.; Wang, S.; Suo, J.; Wang, L.; Wu, Q. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 1071. (c) Cámpora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Conejo, M. M.; Álvarez, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5653.

con alguna frecuencia, los complejos de alcóxido de los elementos de la parte derecha de las series de transición presentan valores de la distancia C-O significativamente menores que el valor típico del enlace sencillo C-O (1.43 Å). Sin embargo, esta diferencia no es tan acusada en el compuesto **3** (1.345(4) Å para el enlace O1-C2) como en los complejos relacionados Ni(PCP)(OMe) (1.307 Å)<sup>13c</sup> y Ni( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(PET<sub>3</sub>)(OMe) (1.284 Å).<sup>13a</sup>

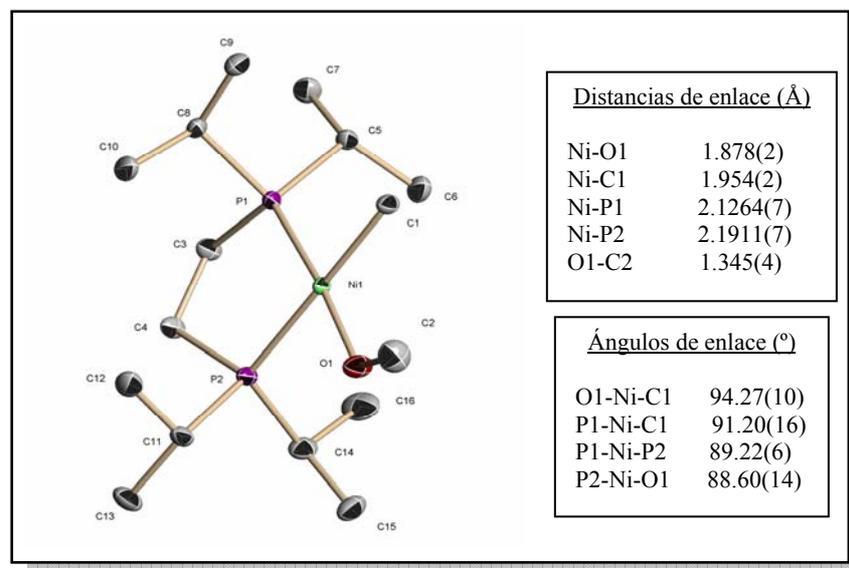


Figura II.6. Representación ORTEP del complejo **3**

El compuesto de *tert*-butóxido **4** se obtiene como un aceite de color rojo oscuro, espectroscópicamente puro y muy soluble en los disolventes orgánicos. Su elevada solubilidad y escasa estabilidad térmica en disolución a la temperatura ambiente complican su aislamiento, por lo que no ha sido posible realizar su análisis elemental. Sin embargo, los datos espectroscópicos obtenidos para el complejo **4** están de acuerdo con la estructura propuesta. En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, los protones de los grupos *tert*-butilo y metilo dan lugar a dos señales de intensidad relativa 9:3 a  $\delta$  1.69 y 0.22 ppm, respectivamente (Figura II.7).

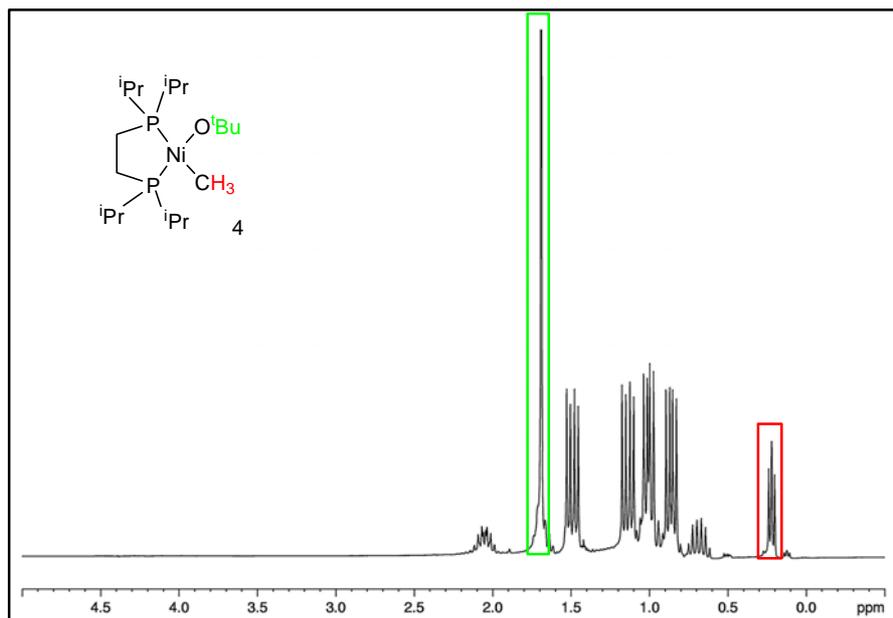


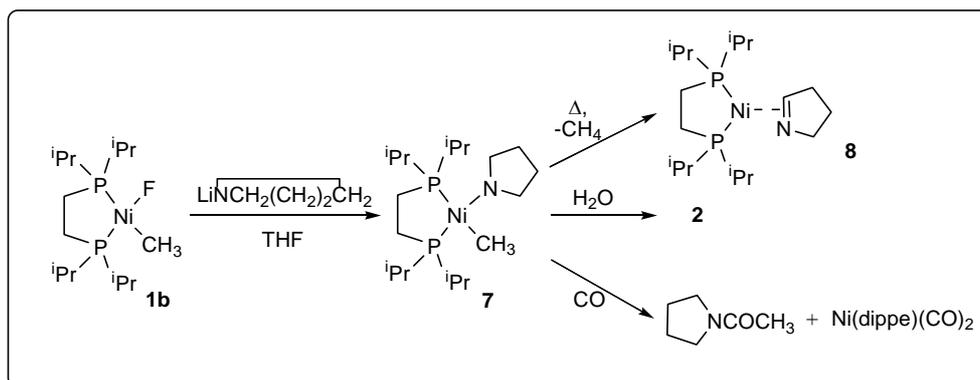
Figura II.7. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo 4

Los complejos 5 y 6 muestran mayor estabilidad que el *tert*-butóxido 4, posibilitando así su caracterización espectroscópica y mediante análisis elemental. De este modo, estas sustancias se obtienen como sólidos puros de color naranja, la primera por cristalización desde éter dietílico a -20 °C, y la segunda desde pentano a -80 °C, con rendimientos moderados (62 y 58 %, respectivamente). Los espectros de RMN de estos compuestos están de acuerdo con las estructuras propuestas en el Esquema II.5, siendo similares a los del *tert*-butóxido 4. El grupo CH<sub>2</sub> del ligando alcóxido en el complejo 5 da lugar a una señal a  $\delta$  5.20 ppm en el espectro de <sup>1</sup>H, que aparece como doblete debido al acoplamiento con un átomo de fósforo ( $^4J_{\text{HP}} = 3.2$  Hz), y a otro doblete en el espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} situado a  $\delta$  66.7 ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz). Por su parte, el espectro de <sup>1</sup>H del complejo 6 muestra un doblete de intensidad relativa 3H a  $\delta$  1.76 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz), atribuible al grupo metilo del ligando alcóxido que además da lugar a un singlete en el espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} a  $\delta$  30.6 ppm. Asimismo, se aprecian las resonancias debidas al grupo CH del mismo ligando a  $\delta$  5.27 ppm en el espectro de <sup>1</sup>H, la cual aparece como una señal ancha, y a  $\delta$  69.3 ppm ( $^3J_{\text{CP}} = 5$  Hz) en el de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.

### II.2.3. Síntesis de los complejos de amiduro **7** y de imina **8**

Dentro del trabajo realizado en nuestro grupo sobre compuestos de composición  $M(X)(PCP)$ , se llevaron a cabo algunos intentos de aislar dialquil amiduros, aunque no tuvieron éxito debido a la tendencia de estos a descomponerse a través de procesos de eliminación  $\beta$  de hidrógeno.<sup>5c</sup> En la presente Tesis se ha abordado el estudio de amiduros primarios (NHR) y secundarios (NR<sub>2</sub>) de Ni(II) estabilizados por el ligando dippe. Estos compuestos son muy sensibles a la humedad, y en algunos casos presentan una estabilidad térmica limitada, lo que ha dificultado su aislamiento. No obstante, la caracterización de varios de estos compuestos ha posibilitado la confirmación de las estructuras propuestas así como el estudio de su reactividad, a la cual se hará referencia más adelante.

Los primeros intentos destinados a la obtención de un dialquil amiduro de Ni se centraron en el estudio del derivado de la pirrolidina. Como se refleja en el Esquema II.7, cuando sobre una disolución del complejo **1b** se añade 1 equivalente del amiduro de litio de pirrolidina recién preparado en THF, y se registra su espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observa la desaparición total de **1b**, para dar lugar a una nueva especie, **7**. Ésta resulta ser térmicamente inestable en disolución, y se descompone a la temperatura ambiente de manera gradual para dar una mezcla de productos. Aunque este hecho ha impedido el aislamiento de este complejo, su espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra dos dobletes a  $\delta$  55.7 y 72.3 ppm, con  $^2J_{\text{PP}} = 8$  Hz, que recuerda a los de **1b-6**. Para confirmar su estructura se llevaron a cabo varias reacciones con objeto de poner de manifiesto la presencia simultánea de los grupos metilo y amiduro en el complejo. Así, como se muestra en el Esquema II.7, el compuesto **7** reacciona rápida y cuantitativamente con agua para dar el complejo de hidróxido **2**. Por otra parte, la reacción de **7** con CO conduce a Ni(dippe)(CO)<sub>2</sub> y *N*-acetilpirrolidina, ésta identificada mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas, como únicos productos observados. En la sección dedicada a la reactividad de estos compuestos se describirá con mayor detalle esta reacción de carbonilación.

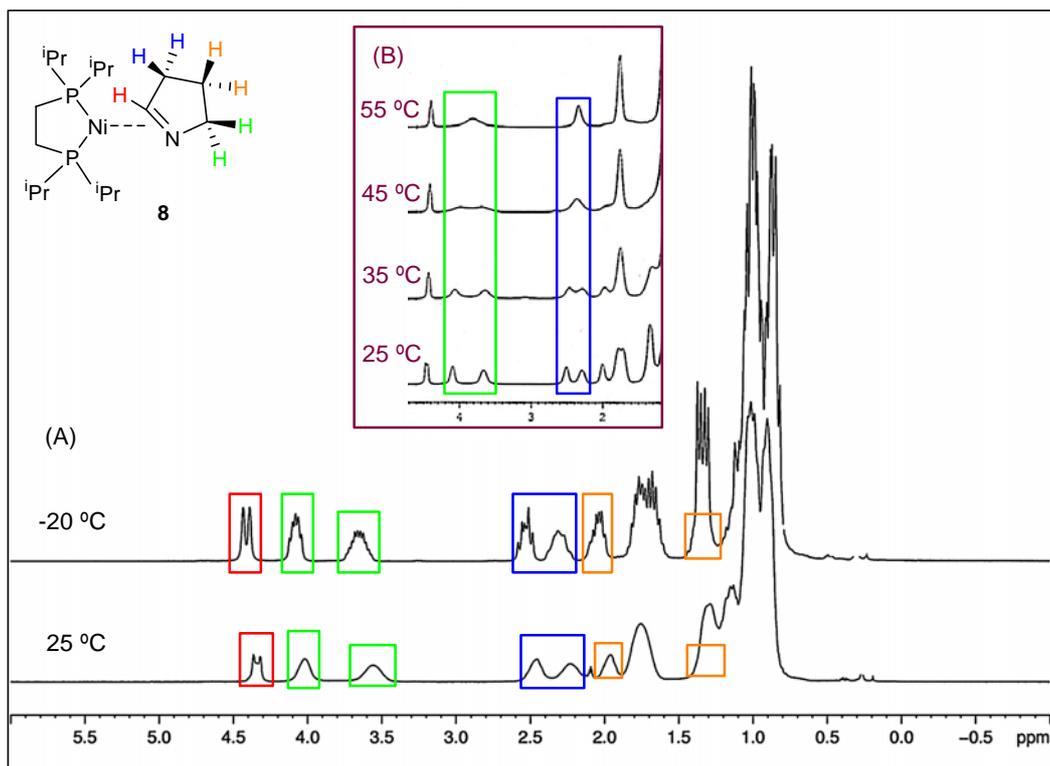


Esquema II.7

A la temperatura ambiente, el amiduro **7** evoluciona hacia un nuevo compuesto, **8**, cuyo espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un sistema de espín AB, con  $\delta_{\text{A}}$  68.8 ppm y  $\delta_{\text{B}}$  57.7 ppm, que se caracteriza por un valor de la constante de acoplamiento de 81 Hz, muy superior a los que se observan en los restantes complejos de dippe descritos hasta ahora. En estas condiciones, la conversión de **7** en **8** emplea unas 4 horas en completarse, y está acompañada por la formación de dos subproductos, identificados como  $\text{Ni}(\text{Me})_2(\text{dippe})$  y  $\text{Ni}(\text{dippe})_2$ <sup>14</sup> sobre la base de sus resonancias de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . En cambio, si se calienta la mezcla a 40 °C, la transformación es selectiva y se completa en 30 minutos. Se obtiene así el complejo **8** como un sólido cristalino de color anaranjado, que cristaliza desde hexano con bajo rendimiento (35 %), probablemente debido a su elevada solubilidad en este disolvente. Las señales de RMN características del grupo metilo enlazado al metal en **7** no se encuentran en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **8**. Por otra parte, estos revelan la existencia de un grupo formado por 3 metilenos y un metino consecutivos ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ) que derivan del grupo pirrolidina, cuya conectividad fue confirmada con ayuda del espectro bidimensional COSY. La señal de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  correspondiente al grupo metino se caracteriza por un valor de  $^1J_{\text{CH}}$  de 160 Hz, que sugiere una hibridación de tipo  $\text{sp}^2$  de dicho átomo de carbono. En conjunto, estos datos indican que el ligando pirrolidina del complejo **7** ha experimentado una reacción de eliminación de hidrógeno en  $\beta$ , transformándose en una imina cíclica (1-pirrolina), con formación de metano

<sup>14</sup> Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855.

(Esquema II.7). El desplazamiento químico relativamente bajo al que resuena el átomo de carbono del grupo metino ( $\delta$  71.7 Hz), junto con su acoplamiento con uno de los átomos de fósforo ( $J_{CP} = 19$  Hz), apoyan la coordinación  $\eta^2$  de la imina al níquel que se propone. Un efecto similar se observa en el complejo de imina Ni(dippe)( $\eta^2$ -N(<sup>t</sup>Bu)=CHPh), descrito por Wilke.<sup>15</sup>

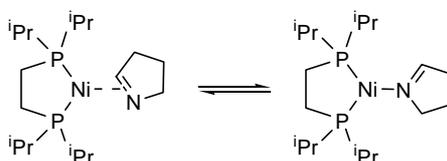


**Figura II.8.** (A) Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **8** registrados a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .  
(B) Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **8** registrados desde  $25\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .

Como consecuencia de la coordinación lateral ( $\eta^2$ ) de la imina, los protones pertenecientes a los grupos metileno de dicho ligando presentan carácter diastereotópico, dando origen a señales bien diferenciadas en el espectro de  $^1\text{H}$ . Como se puede observar en la Figura II.8, los espectros registrados a temperaturas de  $45$  a  $55\text{ }^\circ\text{C}$  muestran la

<sup>15</sup> Gabor, B.; Krüger, C.; Marczinke, B.; Mynott, R.; Wilke, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1666.

coalescencia de las parejas de señales metilénicas, lo que indica que el proceso fluxional permite al fragmento metálico pasar de una cara a otra del ligando imina. La barrera de energía asociada a este proceso se puede deducir con facilidad de la temperatura de coalescencia y la separación de las señales que coalescen, y resulta ser de unas 15.5 kcal/mol a 50 °C.<sup>16</sup> A esta temperatura, las señales del espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran un ensanchamiento muy acusado que prelude su coalescencia, aunque ésta no ha llegado a ser observada. Este proceso fluxional podría ser explicado por la disociación del ligando imina, aunque este mecanismo es poco probable ya que la 1-pirrolina libre es inestable en estado libre.<sup>17</sup> Resulta por tanto razonable asumir que el proceso dinámico implica un intercambio entre los modos de coordinación  $\sigma$  y  $\pi$  (Esquema II.8).



Esquema II.8

El estudio de difracción de rayos X realizado al compuesto **8** confirma que se trata de un complejo  $\pi$  de Ni(0) e imina, cuya representación ORTEP se ilustra en la Figura II.9. La celda unidad contiene dos moléculas no equivalentes, las cuales no presentan diferencias significativas en sus longitudes y ángulos de enlaces. En la figura se muestran las distancias y ángulos más representativos de una de ellas. En este complejo, el níquel se puede considerar en un entorno trigonal plano, en el que el ligando imina ocupa una posición de coordinación, ya que el ángulo N-Ni-C es tan sólo de 41.13(10)°. Aunque el enlace N1-C15 (1.352(3) Å) es algo más largo que el valor típico del doble enlace C=N (1.31 Å), este efecto no es tan acusado como en otros complejos similares de Ni(0)  $\eta^2$ -imina,<sup>15,18</sup> en los que la presencia de sustituyentes atractores de electrones en el ligando imina favorece la retrodonación electrónica desde el átomo metálico hacia el ligando.

<sup>16</sup> Abraham, R. J.; Fisher, J.; Loftus, P. *Introduction to NMR Spectroscopy*, John Wiley and Sons, **1988**.

<sup>17</sup> Kraus, G. A.; Neuenschwander, K. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4791.

<sup>18</sup> Karsch, H. H.; Leithe, A. W.; Reisky, M.; Witt, E. *Organometallics* **1999**, *18*, 90.

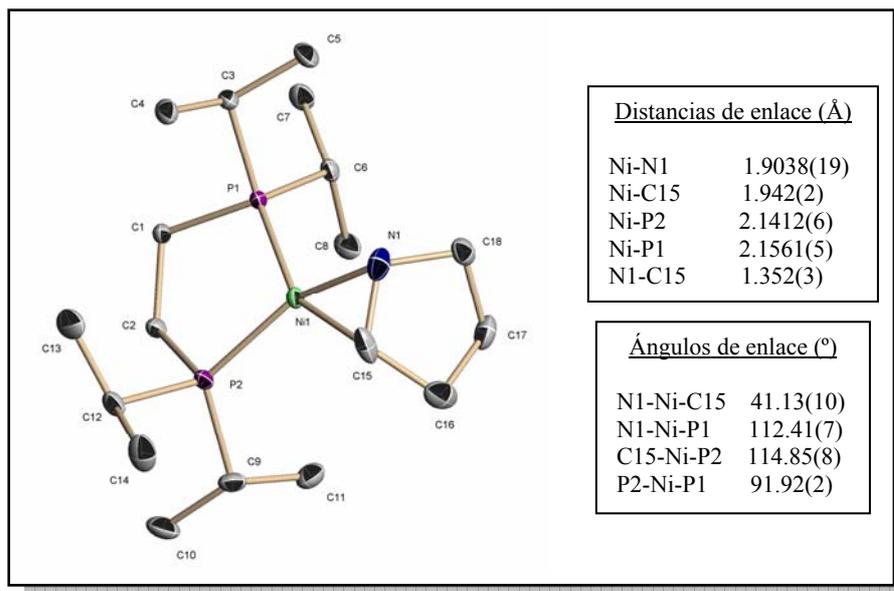
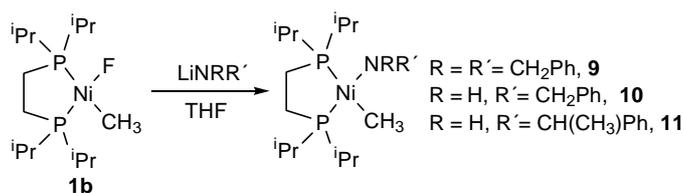


Figura II.9. Representación ORTEP del complejo **8**

#### II.2.4. Síntesis de los complejos de amiduro **9**, **10** y **11**

Con objeto de confirmar la estructura propuesta para **7**, y para la realización de los estudios sobre la reactividad de los amiduros de níquel que se describirán más adelante, se consideró oportuno abordar la síntesis de otros derivados mono y dialquil amiduros. Siguiendo la misma metodología aplicada hasta el momento, se obtienen los complejos **9**, **10** y **11** (Esquema II.9).



Esquema II.9

Como ocurre con el complejo **7**, el dialquil amiduro **9** muestra una elevada tendencia a descomponerse mediante eliminación  $\beta$ , lo que no ha permitido su

aislamiento. No obstante, en este caso ha sido posible registrar los espectros de RMN de una muestra obtenida directamente de la mezcla de reacción, los cuales apoyan la formulación propuesta. Aunque la presencia del producto de la descomposición, al cual se hará referencia en otro apartado, dificulta la obtención de espectros de buena resolución, se distinguen las señales atribuibles al complejo de amiduro. Así, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , similar al del amiduro de pirrolidina **7**, muestra dos resonancias a  $\delta$  49.7 y 69.2 ppm. Los grupos metilénicos del ligando amiduro dan lugar en el espectro de  $^1\text{H}$  a una única señal situada a  $\delta$  4.10 ppm, de intensidad relativa 4H, y a una resonancia a  $\delta$  60.0 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . A su vez, el grupo metilo origina una señal ancha en el espectro de protón a  $\delta$  0.25 ppm, y un doblete de dobletes que aparece a  $\delta$  -2.2 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 68$  y 29 Hz) en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Aunque los amiduros primarios **10** y **11** presentan mayor estabilidad térmica que los secundarios **7** y **9**, la elevada solubilidad del complejo **10** no ha permitido su cristalización. Este compuesto se ha obtenido como un aceite de color rojo oscuro espectroscópicamente puro. Su espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra el sistema de espín AX característico de estos complejos ( $\delta$  69.7 y 78.5 ppm,  $^2J_{\text{AX}} = 5$  Hz). Los datos más destacables de los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  corresponden a los que origina el ligando amiduro. En el espectro de  $^1\text{H}$  se observa una señal a  $\delta$  4.62 ppm que integra para 2 protones, asignable por tanto al grupo metileno de dicho ligando. Esta resonancia aparece desdoblada como doblete de dobletes por acoplamiento con uno de los núcleos de fósforo ( $^4J_{\text{HP}} = 3.5$  Hz) y con el protón unido al nitrógeno ( $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz). La señal correspondiente a éste último queda oculta por las correspondientes del ligando dippe, aunque el espectro bidimensional COSY permite localizarla en torno a  $\delta$  1.1 ppm a través de su acoplamiento con los protones del grupo metileno.

El complejo **11** se obtiene en forma de cristales de color rojo oscuro, tras la cristalización desde una disolución en pentano enfriada a  $-20$  °C. La elevada inestabilidad térmica que este compuesto presenta no ha permitido obtener un análisis elemental satisfactorio, resultando en sucesivos intentos unos porcentajes de C y N inferiores a los calculados. A pesar de ello, los datos espectroscópicos, muy similares a los del complejo **10**, están de acuerdo con la estructura que se propone. La resonancia debida al protón de la función amina también se sitúa en este caso en torno a  $\delta$  1.1 ppm, por lo que queda

igualmente eclipsada por las señales de la fosfina. Debido a que la elevada inestabilidad de estos complejos de amiduro dificulta su caracterización estructural completa, se ha considerado de interés llevar a cabo un estudio de difracción de rayos X de **11**, teniendo en cuenta además que los ejemplos de amiduros de níquel caracterizados hasta la fecha son derivados de aminas arílicas,<sup>19</sup> o del tipo M-NH<sub>2</sub>.<sup>13c</sup> En la Figura II.10 se muestra la representación ORTEP correspondiente a dicho estudio, junto con algunas distancias y ángulos seleccionados.

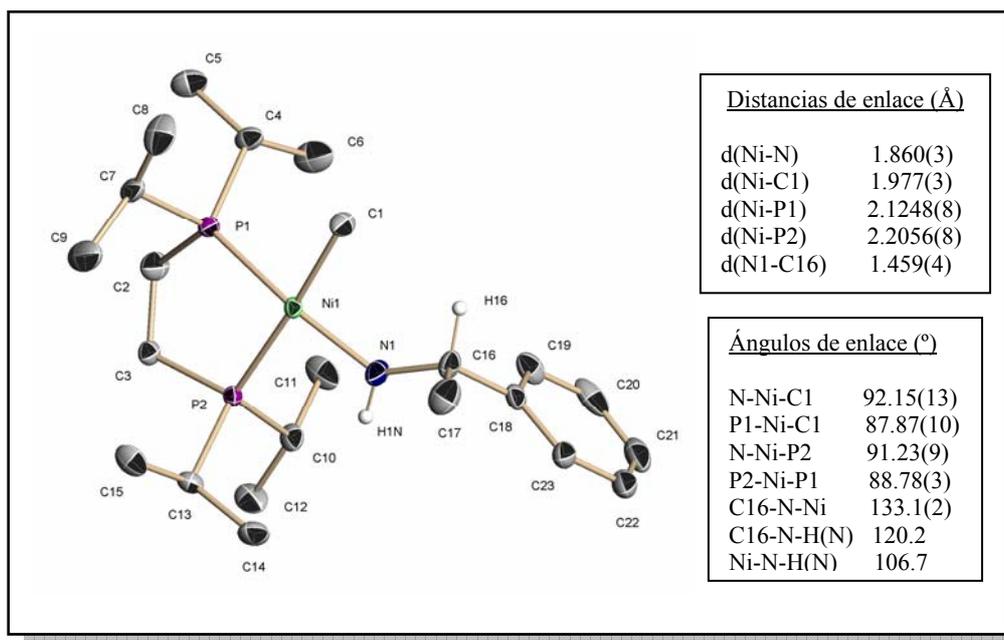


Figura II.10. Representación ORTEP del complejo **11**

La estructura cristalina del complejo **11** se caracteriza por la disposición aproximadamente coplanar del fragmento amiduro en relación al plano de coordinación de la molécula. Así, el fragmento N-R se encuentra en una posición casi perfectamente eclipsada con respecto al enlace Ni-C, siendo el ángulo diedro C1-Ni-N1-C16 de 1,09 °. Esta configuración recuerda a la del fragmento metóxido del compuesto **3**, y contrasta

<sup>19</sup> (a) Holland, P. L.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G.; Huang, J.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12800. (b) VanderLende, D. D.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5319. (c) Mindiola, D. J.; Hillhouse, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4623. (d) Barlett, R. A.; Chen, H.; Power, P.P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 316.

con la que adoptan usualmente los derivados alquílicos, en los que los grupos R se disponen de forma aproximadamente perpendicular al plano de la molécula, minimizando así las repulsiones estéricas (ver por ejemplo la estructura del complejo **15'**, pág. 87). La distancia Ni-N (1.860(3) Å) es casi idéntica a la encontrada en el amiduro Ni(NH<sub>2</sub>)(PCP) (1.872(2) Å),<sup>13c</sup> y significativamente más corta que en los complejos de arilamiduro Ni(Cp)(NHTol)(PEt<sub>3</sub>) (1.903(5) Å)<sup>19a</sup> y *trans*-Ni(Mes)(NHPH)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.932(3) Å),<sup>19b</sup> aunque resulta apreciablemente más larga que en el complejo de imido Ni(=NAr)(dippe), (1.702(2) Å), descrito por Hillhouse.<sup>19c</sup>

Otra de las características más destacables de esta estructura es la configuración aparentemente plana que adopta el átomo de nitrógeno, sumando los ángulos que forman su entorno 360°. Si bien la caracterización estructural de los complejos octaédricos de composición M(H)(NH<sub>2</sub>)(dmpe) (M = Fe, Ru) descritos por Bergman<sup>20</sup> sugiere que el nitrógeno se dispone en un entorno piramidal, en el estudio de difracción de rayos X del derivado plano cuadrado Ni(PCP)(NH<sub>2</sub>)<sup>13c</sup> los átomos de hidrógeno se han localizado en posiciones que apuntan a la configuración plana del NH<sub>2</sub>. Sin embargo, teniendo en cuenta las limitaciones de la técnica, no se puede descartar que estos resultados se deban a un desorden en las posiciones de dichos átomos de hidrógeno. En los complejos de arilamiduro antes mencionados<sup>19</sup> se han observado también los átomos de nitrógeno en un entorno trigonal plano. En estos casos, la geometría plana del N se atribuye a la deslocalización de su par de electrones en el anillo aromático, que se refleja en el enlace N-C, muy corto. En el caso del complejo **11**, la longitud del enlace N1-C16 (1.459(4) Å) presenta un valor normal.

---

<sup>20</sup> (a) Fox, D. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8984. (b) Kaplan, A. W.; Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6828.

### **II.3. Reacciones de descomposición de los complejos de hidróxido, alcóxido y amiduro**

Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, se ha observado en numerosas ocasiones que, además de su elevada sensibilidad hidrolítica, los complejos de alcóxido y amiduro se descomponen en disolución transformándose en otras especies, que en algunos casos han podido ser identificadas. No resulta sorprendente que estos compuestos presenten una estabilidad térmica limitada, ya que es bien conocida la tendencia de los alcóxidos y amiduros de los elementos pertenecientes a los últimos grupos de las series de transición a descomponerse a través de procesos de eliminación reductora o de eliminación  $\beta$  de hidrógeno. La importancia de estas transformaciones en algunos procesos catalíticos (ver Introducción) aconsejó el estudio de los procesos de descomposición de algunos de los complejos descritos en la presente memoria. En este estudio se ha abordado, en primer lugar, la termólisis de dos complejos que no poseen átomos de hidrógeno en la posición  $\beta$  respecto al metal: el hidróxido **2** y el *t*-butóxido **4**, para pasar, a continuación, al estudio de varios complejos susceptibles de experimentar reacciones de eliminación  $\beta$ , los amiduros **7**, **9**, **10** y **11** y los alcóxidos **3**, **5** y **6**.

#### **II.3.1. Descomposición de los complejos de hidróxido **2** y *terc*-butóxido **4****

El complejo de *t*-butóxido **4** se descompone lentamente en disolución ( $C_6D_6$  o THF) a la temperatura ambiente. El seguimiento de una muestra disuelta en  $C_6D_6$  mediante RMN de  $^{31}P$  (usando una pequeña cantidad de  $OPPh_3$  como referencia interna) indica que, al cabo de 3 días a la temperatura ambiente, las señales del complejo desaparecen por completo. En su lugar se observan numerosas resonancias, entre las que se pueden identificar un singlete originado por el dialquilo  $NiMe_2(dippe)$  (37 % de la intensidad del producto de partida), y otro, de pequeña intensidad, correspondiente al complejo  $Ni(dippe)_2$ . El resto corresponde a una mezcla compleja de productos, cuyas intensidades combinadas representan un 31 % de la inicial. En THF se obtienen resultados similares.

El hidróxido **2** es estable en disolución a la temperatura ambiente, pero se descompone por completo al calentar sus disoluciones a 50 °C en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> o tolueno durante 24 h. Como en el caso anterior, el espectro de <sup>31</sup>P indica la formación de numerosos productos, entre los que se identifican el NiMe<sub>2</sub>(dippe) (13 %) y el Ni(dippe)<sub>2</sub> (35 %). La intensidad total de los restantes productos representa un 25 % del total.

Las descomposiciones de los complejos **2** y **4** van acompañadas del oscurecimiento de sus disoluciones y de la precipitación de una pequeña cantidad de sólido. El análisis mediante cromatografía de gases del líquido sobrenadante muestra la presencia de pequeñas cantidades de <sup>1</sup>BuOH (11 %) en el segundo caso, pero no revela indicios de la formación de productos de acoplamiento (<sup>1</sup>BuOMe o MeOH, respectivamente).

La compleja distribución de productos que se observa en ambas reacciones contrasta con la termólisis del complejo Ni(Ph)(SH)(dippe), la cual conduce de manera selectiva al dímero [Ni(μ-S)(dippe)]<sub>2</sub>, a través de una reacción de abstracción de hidrógeno por parte del grupo fenilo.<sup>21</sup> Por el contrario, las características de los procesos de descomposición de **2** y **4**, indican que ambos transcurren probablemente a través de un proceso de desproporción,<sup>22</sup> que conduce a la formación de NiMe<sub>2</sub>(dippe) y de un hipotético bis-hidróxido o -alcóxido, NiX<sub>2</sub>(dippe). Estos últimos son a su vez inestables<sup>23</sup> y evolucionan a continuación hacia diversos productos. Aunque el mecanismo íntimo de dicha desproporción podría implicar la heterólisis del enlace Ni-O, ello resulta poco probable en un disolvente apolar, como el benceno. En su lugar, la desproporción de estos complejos puede transcurrir a través de especies binucleares, enlazadas a través de ligandos hidróxido o alcóxido puente, como se muestra en el Esquema II.10.<sup>24</sup>

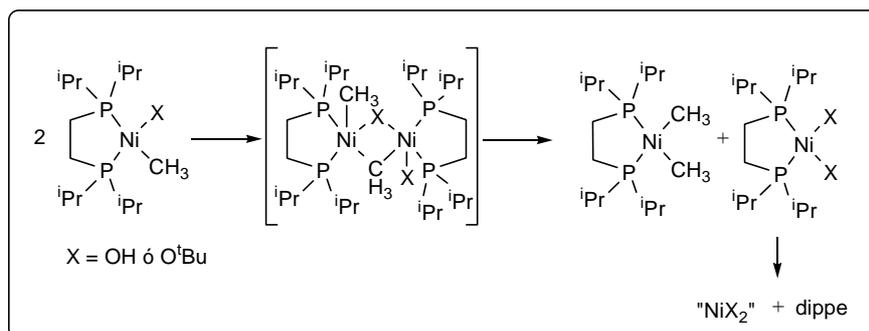
---

<sup>21</sup> Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4070.

<sup>22</sup> (a) Peters, R. G.; White, S.; Roddick, D. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 4493. (b) Yagyu, T.; Hamada, M.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 1087. (c) Suzaki, Y.; Yagyu, T.; Yamamura, Y.; Mori, A.; Osakada, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 5254.

<sup>23</sup> Sacco, A.; Martorilli, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1994**, 2761.

<sup>24</sup> Algunos estudios preliminares indican que la descomposición de los complejos **2** y **4** sigue una cinética de orden 1. Esto sugiere que la participación de especies binucleares en el proceso debe tener lugar después de la etapa limitante de la velocidad del mismo.



Esquema II.10

En ambas reacciones se observa un decrecimiento significativo (casi un 25 %) de la intensidad global de las señales de <sup>31</sup>P de los productos en relación con la inicial del producto de partida, lo que indica que una parte de los productos de descomposición precipitan, o bien son paramagnéticos, y escapan por ello a la detección por RMN. Por otra parte, la termólisis de **2** a 50 °C produce cantidades apreciables de Ni(dippe)<sub>2</sub>, mientras que en la del complejo **4**, que tiene lugar a la temperatura ambiente, es el dialquilo NiMe<sub>2</sub>(dippe) el producto mayoritario. Esto sugiere que el complejo de Ni(0) podría proceder de la descomposición térmica del dimetilo NiMe<sub>2</sub>(dippe). Sin embargo, y aunque el complejo NiMe<sub>2</sub>(dtbpe) (dtbpe = 1,2-bis-(di-*t*-butilfosfino)etano) se descompone con facilidad incluso a la temperatura ambiente,<sup>25</sup> un experimento de control demostró que el NiMe<sub>2</sub>(dippe) es estable a 50 °C en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> durante períodos de tiempo prolongados (48 horas). Es posible, no obstante, que en el curso de la descomposición de las especies "NiX<sub>2</sub>(dippe)" se generen especies que induzcan la transformación de NiMe<sub>2</sub>(dippe) en Ni(dippe)<sub>2</sub>. La participación del ligando difosfina libre en este proceso resulta improbable, ya que se ha comprobado que si bien la calefacción de una disolución del dialquilo en presencia de dippe (medio equivalente) conduce a la formación de Ni(dippe)<sub>2</sub>, al cabo de 18 horas esta transformación alcanza tan sólo un 5 % del producto de partida.

<sup>25</sup> Bach, I.; Pörschke, K. R.; Goddard, R.; Kopiske, C.; Krüger, C.; Rufinska, A.; Seevogel, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 4959.

### II.3.2. Descomposición de los complejos de alcóxido y amiduro a través de reacciones de eliminación $\beta$ de hidrógeno

En el apartado anterior se ha descrito la descomposición del complejo **7**, la cual conduce a un complejo de  $\eta^2$ -imina, **8**. Este proceso implica la abstracción de un hidrógeno del ligando pirrolidino, seguida de la eliminación de dicho átomo de hidrógeno y del grupo metilo en forma de metano. A pesar de que los procesos de eliminación  $\beta$  son comunes en la química organometálica de los elementos de transición, la observación directa de este fenómeno en alcóxidos o amiduros es menos frecuente. Como se ha discutido en la introducción de esta memoria, se han realizado varios estudios detallados sobre el mecanismo de la eliminación  $\beta$  de alcóxidos y amiduros,<sup>26</sup> ya que este proceso presenta un gran interés en relación con varios procesos catalíticos. Por esta razón, se consideró de interés estudiar la descomposición de los complejos de alcóxido y amiduro preparados en este trabajo que contienen átomos de hidrógeno en las posiciones  $\beta$  del ligando.

#### II.3.2.1. Caracterización de los productos de la eliminación $\beta$

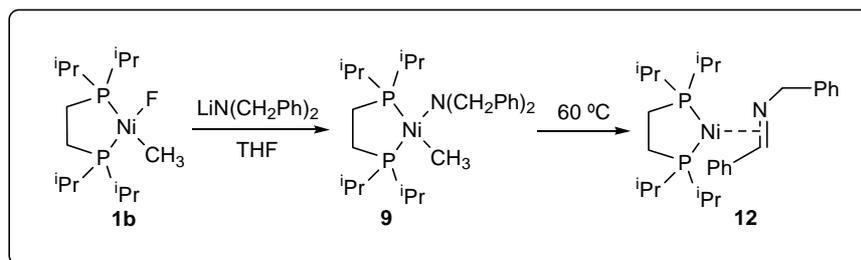
##### • Descomposición de los complejos de amiduro

Como se ha mencionado con anterioridad, la descomposición del derivado de pirrolidina **7** en THF a la temperatura ambiente conduce a una mezcla constituida principalmente por Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe), Ni(dippe)<sub>2</sub>, y el complejo de imina **8**, aunque el último producto se forma de manera prácticamente selectiva si la reacción se lleva a cabo a 40 °C. Esta observación sugiere que en la descomposición de **7** compiten dos procesos, uno similar al que opera en la termólisis de los complejos **2** y **4**, y otro, que transcurre a través de la eliminación  $\beta$  de hidrógeno de la imina, y que conduce a la formación de **8**.

---

<sup>26</sup> (a) Bryndza, H. E.; Calabrese, J. C.; Marsi, M.; Roe, D. C.; Tam, W.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4805. (b) Blum, O.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4582. (c) Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6826. (d) Blum, O.; Milstein, D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*, 479. (e) Zhao, J.; Hesslink, H.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7220. (f) Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7010.

Por su parte, los amiduros **9**, **10** y **11** también experimentan con facilidad reacciones de descomposición. El seguimiento de la termólisis de los amiduros primarios **10** y **11** en THF a 60 °C mediante espectroscopia de  $^{31}\text{P}$  indica que se da en ambos casos una situación similar a la encontrada en la descomposición de **7**, observándose la formación de  $\text{Ni}(\text{Me})_2(\text{dippe})$ ,  $\text{Ni}(\text{dippe})_2$ , junto con productos que se caracterizan por sistemas de espín AB, de características similares al que presenta el complejo de imina **8**. Sin embargo, no ha sido posible encontrar condiciones experimentales que favorezcan la termólisis selectiva de **10** u **11**, por lo que no se continuó el estudio de estas reacciones. Por el contrario, la termólisis del amiduro secundario **9** conduce a la formación selectiva del complejo **12** (Esquema II.11). Debe mencionarse que, como el amiduro precursor, el compuesto **12** es sumamente soluble en los disolventes orgánicos habituales, por lo que se ha obtenido en forma de aceite. Del examen de sus datos espectroscópicos, se deduce que éste es un complejo de  $\text{Ni}(0)$  que contiene un ligando  $\eta^2$ -imina, como se muestra en el Esquema II.11. Así, su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  presenta un sistema de espín AB, con  $\delta_{\text{A}} = 67.5$ ,  $\delta_{\text{B}} = 68.7$  ppm y  $J_{\text{AB}} = 69$  Hz. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  reflejan la presencia de un grupo metileno y otro metino en el ligando orgánico. La resonancia correspondiente a este último grupo aparece a  $\delta$  74.0 ppm en el espectro de carbono, escindida en un doblete ( $^2J_{\text{CP}} = 15$  Hz) por acoplamiento con uno de los núcleos de  $^{31}\text{P}$ . Sin embargo, y a diferencia del complejo **8**, los espectros de **12** no muestran signos de fluxionalidad a la temperatura ambiente. La inequivalencia de los cuatro grupos isopropilo del ligando dippe (que se manifiesta, por ejemplo, en la observación de cuatro resonancias de  $^{13}\text{C}$  independientes para los correspondientes grupos CH), indica que el ligando  $\eta^2$  no invierte su posición en la escala de tiempo de RMN. El diferente comportamiento dinámico de los complejos **12** y **8** puede ser atribuido al mayor impedimento estérico del átomo de nitrógeno imínico del primero, el cual dificulta el modo coordinación  $\sigma$ .

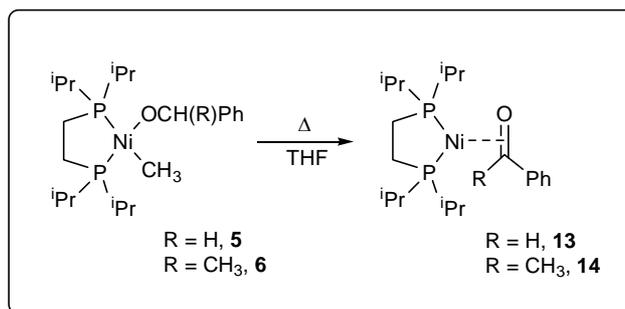


Esquema II.11

Los resultados obtenidos parecen indicar que la estructura del ligando amiduro influye de manera decisiva sobre la selectividad del proceso de descomposición de estos complejos. Así, mientras los amiduros primarios **10** y **11** evolucionan de manera predominante a través del proceso poco selectivo que implica la desproporción del complejo, el amiduro secundario **9** experimenta la reacción de eliminación  $\beta$  de manera selectiva. El derivado de pirrolidina **7** se encuentra en una situación intermedia, ya que el ligando secundario cíclico presenta menor impedimento que el de **9**. En este caso, ambas rutas de descomposición compiten a la temperatura ambiente, pero la eliminación  $\beta$  predomina a 40 °C. Es posible que la formación de iminas más sustituidas, y por tanto más estables, favorezca más la eliminación  $\beta$  en los amiduros secundarios que en los primarios. El mayor impedimento estérico de los amiduros secundarios puede además dificultar la formación de las especies binucleares que se proponen como intermedios en este proceso (Esquema II.10).

• Descomposición de los complejos de alcóxido

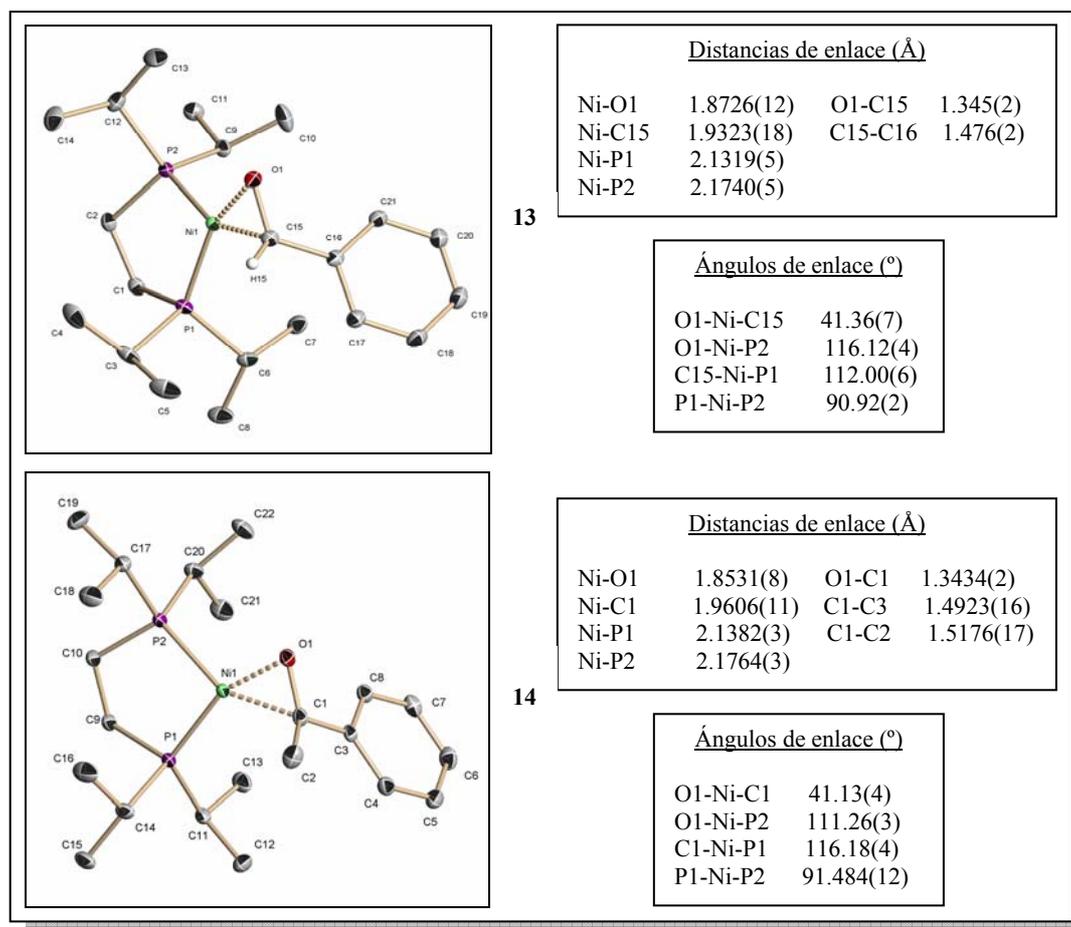
La calefacción de las disoluciones de los alcóxidos **5** y **6** conduce a la formación selectiva de los complejos de  $\eta^2$ -aldehído **13** y  $\eta^2$ -cetona **14**, respectivamente, como se muestra en el Esquema II.12. La reacción se ha estudiado empleando muestras cristalinas de ambos complejos, pero éstos pueden ser generados *in situ* con este fin, partiendo del fluoruro **1b**. Ambos productos han sido aislados en forma de sólidos cristalinos con rendimientos moderados (50 y 45 %, respectivamente), debido a su elevada solubilidad.



Esquema II.12

Los datos espectroscópicos de ambos productos se encuentran de acuerdo con la estructura propuesta. Del mismo modo que los derivados de imina, sus espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  consisten en sistemas AB con valores de  $J_{\text{AB}}$  de unos 70 Hz. Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  son agudos y no presentan indicios de comportamiento dinámico. Las resonancias correspondientes al carbono carbonílico de ambos compuestos aparecen a  $\delta$  78.0 ppm en **13** y a  $\delta$  81.8 en **14**, respectivamente, y se desdoblan en dobletes por acoplamiento con uno de los núcleos de fósforo, con  $^2J_{\text{CP}} = 19$  Hz (**13**) y 23 Hz (**14**). En el espectro de  $^1\text{H}$  de **13**, el protón aldehídico resuena a  $\delta$  6.03 ppm. Tanto la resonancia de los carbonos carbonílicos como la del protón aldehídico presentan fuertes desplazamientos a campo alto respecto a las resonancias análogas del benzaldehído y la acetofenona (unas 115 ppm las señales carbonílicas, y casi 4 ppm la del protón aldehídico), que son indicativos de la existencia de una fuerte retrodonación electrónica desde el metal al ligando. Como elemento de comparación, las señales de  $^{13}\text{C}$  del carbono imínico en los complejos **8** y **12**, aparecen algo menos desplazadas en relación a las señales de las correspondientes iminas, unas 90 ppm. Este último valor es comparable al que se encuentra al comparar la señal de carbono en el complejo de estireno **16** (ver más adelante) con las de la olefina libre, lo que indica que los ligandos aldehído o cetona son mejores aceptores  $\pi$  frente al átomo de Ni(0) que las olefinas o las iminas. Desafortunadamente, no es posible apoyar estas conclusiones con datos relativos a la frecuencia IR de las correspondientes absorciones  $\nu(\text{C}=\text{X})$  de estos complejos, ya que el descenso de su frecuencia las sitúa en la región espectral situada por debajo de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , en la que existen numerosas bandas difícilmente asignables.

Las estructuras de los complejos **13** y **14** han sido confirmadas mediante sendos estudios de difracción de rayos X de monocristal. La Figura II.11 muestra las representaciones ORTEP de ambas moléculas. La unidad asimétrica del complejo de benzaldehído contiene dos moléculas cristalográficamente independientes, aunque éstas no difieren de manera significativa en sus longitudes y ángulos de enlace. La figura recoge asimismo algunos de los valores más representativos de éstas.



**Figura II.11.** Representaciones ORTEP de los complejos **13** y **14**

Ambos complejos muestran al átomo de níquel situado en un entorno trigonal plano, en el que los ligandos benzaldehído y acetofenona ocupan una posición formal de coordinación. Los enlaces C-O presentan longitudes prácticamente idénticas en ambos

complejos (aprox. 1.34 Å), que por efecto de la retrodonación electrónica desde el centro metálico, son intermedias entre las de los enlaces C-O sencillo (1.43 Å) y doble (1.20 Å). Otro efecto de la retrodonación es la perceptible desviación de la planaridad de ambos ligandos. Por ejemplo, para el complejo **14**, la suma de los ángulos O1-C1-C2, O1-C1-C3 y C2-C1-C3 es 10° menor de 360°. A pesar de ello, los anillos bencénicos se sitúan de manera paralela al enlace C=O en ambos compuestos, lo que sugiere que el enlace C-O retiene cierto carácter de doble enlace, capaz de conjugarse electrónicamente con el sistema aromático.

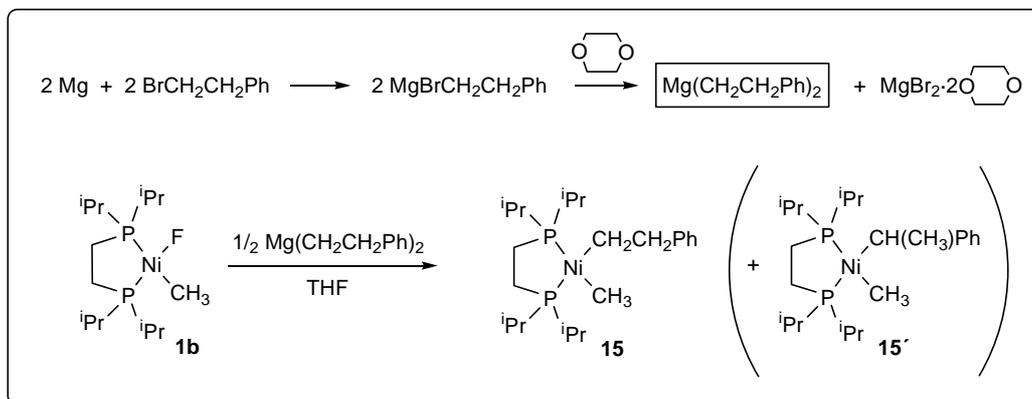
A diferencia de los alcóxidos **5** y **6**, el metóxido **3** no origina el correspondiente complejo de formaldehído al ser calentado a 50° C en THF o en benceno deuterado. El complejo resulta estable en estas condiciones durante 24 h, pero si la calefacción se prolonga, se descompone originando una mezcla compleja de productos, entre los que se identifican el Ni(dippe)<sub>2</sub> y el NiMe<sub>2</sub>(dippe). En contraste, el complejo de metóxido Ni(PCP)(OMe), estudiado en nuestro grupo de investigación, se descompone en estas condiciones, dando el hidruro Ni(PCP)(H) y formaldehído libre.<sup>5c</sup> A este respecto, merece la pena mencionar que la estructura del complejo Ni(PCP)(OMe) presenta una distancia O-CH<sub>3</sub> característicamente corta, rasgo común en algunos complejos de alcóxido y que se ha asociado a la tendencia de estos compuestos a descomponerse a través de eliminación de hidrógeno β.<sup>27</sup> Como se recordará, en la estructura cristalina del complejo **3** no se presenta un acortamiento tan acusado del enlace C-O.

• Descomposición del dialquilo Ni(Me)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)(dippe) **15**

Con objeto de establecer una comparación entre las reacciones de eliminación β de los complejos amiduros y alcóxidos descritos en la presente memoria, y la reacción correspondiente en los complejos alquílicos, se decidió sintetizar el derivado alquílico de fenitilo **15**, cuyas características estructurales son parejas a las de los primeros. La síntesis de este tipo de complejos no es trivial, ya que los complejos alquílicos de Ni que contienen átomos de hidrógeno en la posición β suelen ser muy inestables, y, por otra

<sup>27</sup> Alcock, N. W.; Platt, W. G.; Pringle, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2273.

parte, los ejemplos de complejos de este elemento que presentan dos grupos alquílicos diferentes son muy escasos. Estas razones aconsejaron adaptar en este caso el procedimiento de síntesis utilizado en la preparación de alcóxidos y amiduros, basado en el empleo del fluoruro **1b** (Esquema II.13).



Esquema II.13

Como agente de transmetalación se empleó el correspondiente reactivo diorganomagnesiano, ya que de este modo el único subproducto de la reacción es el fluoruro de magnesio, cuya insolubilidad facilita el aislamiento del producto. Este método permite aislar el producto buscado en forma de sólido cristalino, de color anaranjado, con excelente rendimiento (80 %).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **15** confirman la presencia simultánea de los grupos metilo y fenetilo en su molécula. Los desplazamientos químicos de las señales de  $^1\text{H}$  del grupo fenetilo son los normales, y no presentan indicios de la existencia de interacciones agósticas. El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra dos señales muy próximas con una constante de acoplamiento pequeña ( $\delta$  72.7 y 75.4 ppm,  $^2J_{\text{PP}} = 6$  Hz), como cabría esperar para un complejo que presenta dos grupos alquilo en posición *cis*.

En algunas ocasiones, los espectros del complejo **15** presentan señales correspondientes a un producto minoritario, **15'**, cuyo espectro de fósforo consiste en dos señales dobletes situadas a  $\delta$  63.5 y 78.4 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 10$  Hz). La proporción en la que aparece este complejo varía de un experimento a otro. Sin embargo, los datos analíticos

de estas muestras no difieren de los calculados para **15**, lo cual indica que ambos productos son isómeros. Los espectros de RMN de protón y carbono de las muestras que contienen este isómero presentan señales adicionales que son consistentes con la isomerización del ligando fenetilo al correspondiente alquilo secundario, *sec*-fenetilo, como se muestra en el Esquema II.13. En la Figura II.12 se incluye el espectro de  $^1\text{H}$  de la mezcla de ambos complejos, destacando las señales correspondientes a cada uno de ellos.

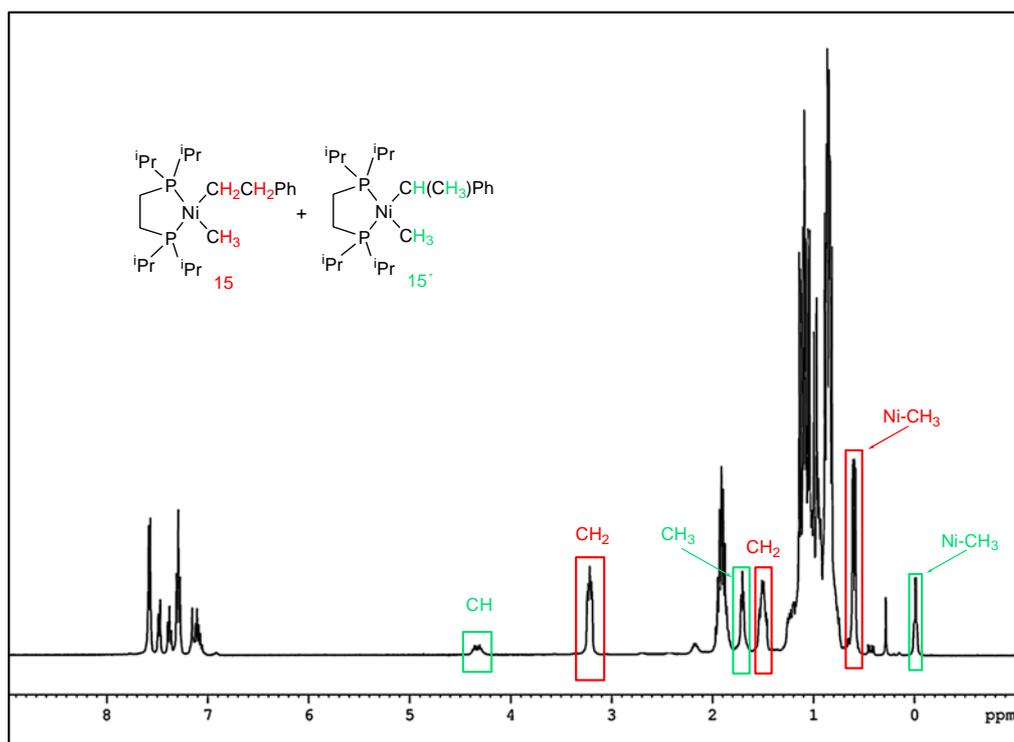


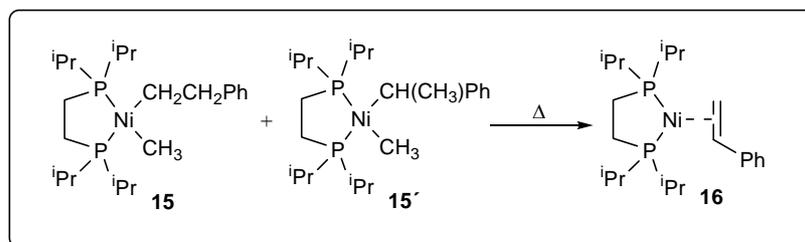
Figura II.12. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **15** y **15'**

El estudio del comportamiento de la mezcla **15** + **15'** en disolución en THF a la temperatura ambiente muestra que, al cabo de aproximadamente una hora, ambos alcanzan las concentraciones de equilibrio, que se encuentran próximas a una relación 6:1. La mayor estabilidad del alquilo primario (**15**) coincide con lo observado para otros

alquilos de Ni que presentan átomos de hidrógeno en  $\beta$  en los que no se dan interacciones agósticas.<sup>28</sup>

La formulación del isómero **15'** ha sido confirmada mediante un estudio de difracción de rayos X realizado sobre un cristal elegido de la mezcla de ambos isómeros. La estructura de este complejo se muestra en la Figura II.13. En ella, el átomo de níquel se encuentra en un entorno plano-cuadrado ligeramente distorsionado. Como se puede observar fácilmente en la figura, el ligando alquilo secundario se dispone de manera que los sustituyentes metilo y fenilo se proyectan por encima y por debajo del plano de coordinación, reduciendo al mínimo las repulsiones estéricas. El enlace Ni-C(H)(Me)(Ph) es ligeramente más largo que el Ni-CH<sub>3</sub>, posiblemente como resultado de la mayor congestión que se encuentra en el primero. Se puede destacar también el hecho de que el enlace situado en *trans* al grupo alquilo secundario es 0.04 Å más corto que el que se sitúa en *trans* al grupo metilo. Esta observación puede ser relacionada con la mayor separación que se encuentra en el espectro de <sup>31</sup>P entre las resonancias de **15'** ( $\Delta\delta = 14.9$  ppm) que entre las de **15** ( $\Delta\delta = 2.5$  ppm), que contiene dos grupos alquílicos primarios.

Como resulta previsible, el complejo **15** experimenta con facilidad el proceso de eliminación de hidrógeno  $\beta$  (Esquema II.14). La calefacción de una disolución de **15**, o de una mezcla de **15** y **15'** a 60 °C durante 1.5 h conduce a la formación cuantitativa del correspondiente complejo de estireno **16**, el cual se puede aislar en forma de sólido cristalino de color amarillo con un 65 % de rendimiento.

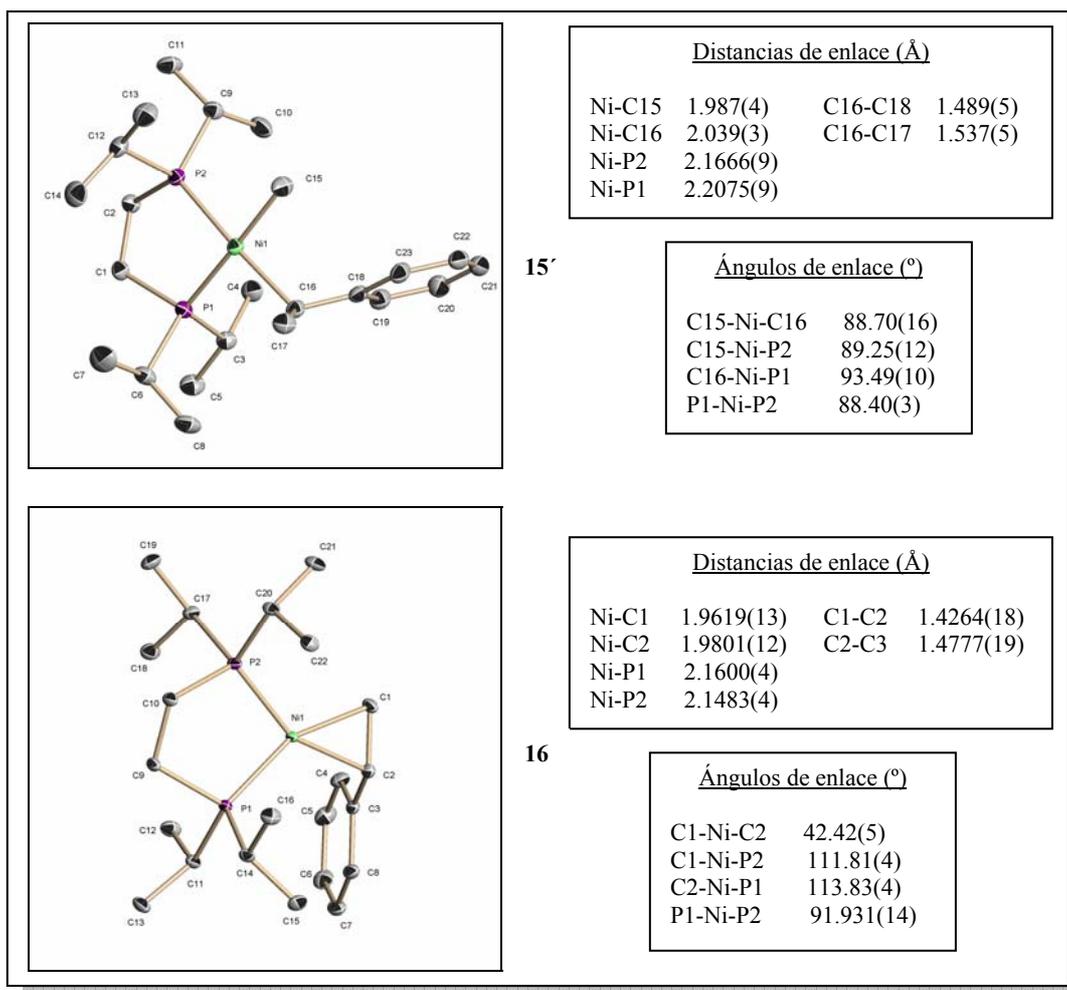


Esquema II.14

<sup>28</sup> (a) Jenkins, J. C.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5827. (b) Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068. (c) Kogut, E.; Zeller, A.; Warren, T. H.; Strossner, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11984.

El seguimiento de esta transformación mediante espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica que la proporción de ambos isómeros se equilibra con rapidez en los primeros momentos del proceso.

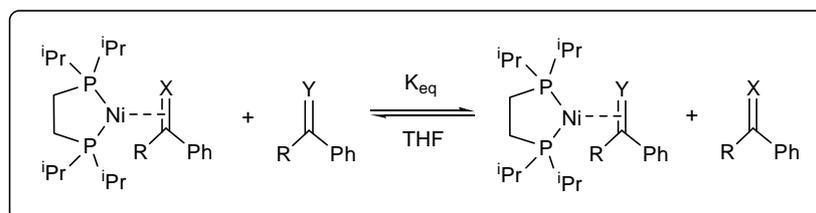
La estructura del complejo de estireno puede considerarse típica de este tipo de compuestos, y no presenta aspectos particularmente destacables. La representación ORTEP correspondiente al estudio de difracción de rayos X realizado al complejo **16** se incluye en la Figura II.13.



**Figura II.13.** Representaciones ORTEP de los complejos **15'** y **16**

II.3.2.2. Estabilidades termodinámicas de los complejos de Ni(0)

Con objeto de comparar las estabilidades termodinámicas relativas de los complejos de Ni(0) descritos en el apartado anterior, se han realizado varios experimentos de desplazamiento de ligandos, como se muestra en el Esquema II.15.



Esquema II.15

Estas reacciones proceden con rapidez a la temperatura ambiente, y en general presentan carácter plenamente reversible, por lo que en principio resulta fácil medir su constante de equilibrio mediante espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La única excepción a esta última afirmación la constituyen las reacciones del complejo de 1-pirrolina **8**, ya que este heterociclo es un compuesto inestable, y desaparece de manera irreversible del medio de reacción tan pronto es desplazado de la esfera de coordinación del metal. Por su parte, el complejo de imina **12** reacciona de manera cuantitativa con 1 equivalente de benzaldehído o acetofenona, lo que indica que la interacción del átomo de níquel con el grupo C=O del aldehído o la cetona es sustancialmente más estable que la que se da con el enlace C=N de las iminas. Del mismo modo, el benzaldehído desplaza al estireno de su complejo, **16**, aunque en este caso la reacción no se completa y resulta posible medir la constante de equilibrio, que presenta un valor de 0.2 a favor del complejo de aldehído. La reacción entre el complejo de estireno **16** y *N*-bencilidenbencilamina requiere varias horas para alcanzar el equilibrio, obteniéndose una constante para el mismo de  $5 \cdot 10^{-3}$  a favor del complejo de estireno. Por otra parte, la constante de equilibrio correspondiente a la reacción del complejo de acetofenona con benzaldehído resulta ser de 1.5 (a favor del complejo de aldehído), lo que indica que ambos poseen estabilidades termodinámicas muy similares. Así pues, se puede establecer que la estabilidad termodinámica de la

interacción  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}=\text{X})$  decrece en el orden cualitativo **13** (aldehído)  $\approx$  **14** (cetona)  $>$  **16** (olefina)  $>$  **12** (imina). La mayor estabilidad de los complejos de aldehído o cetona es probablemente debida a la mayor capacidad aceptora  $\pi$  de estos ligandos, que como vimos con anterioridad, se refleja en algunas de sus características espectroscópicas y estructurales.

### II.3.2.3. Estudio cinético de la descomposición de los complejos de alcóxido, amiduro y alquilo

Como se ha mencionado con anterioridad, las reacciones de descomposición de los complejos **5**, **6**, **9**, **15** y **15'** conducen de manera selectiva a un solo producto en cada caso, por lo que resultan adecuadas para realizar estudios cinéticos, los cuales pueden aportar una información valiosa sobre el mecanismo de dichas reacciones. El progreso de estas reacciones de descomposición puede ser seguido mediante espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$ , comparando la intensidad de la resonancia del producto de partida con la de una referencia externa de  $\text{PPh}_3$ . Para llevar a cabo estos experimentos, se han utilizado disoluciones de los complejos en THF, que se colocaron en la sonda del espectrómetro una vez la temperatura de esta última se hubo ajustado, empleando para ello una muestra de calibrado (etilenglicol en  $\text{DMSO-}d_6$ ), y registrando a continuación sus espectros a intervalos regulares. Las constantes de velocidad se determinan utilizando las expresiones integradas de las correspondientes leyes, que se indican en la Figura II.14.

$A \xrightarrow{k} B$		
	Orden 0	Orden 1
Ecuación diferencial	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$
Ecuación integrada	$[A]_0 - [A]_t = k \cdot t$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \cdot t$
Tiempo de vida media	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \cdot k}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$

Figura II.14

Como parte de estos estudios, se ha investigado la variación de la velocidad de reacción con la temperatura. La ecuación de Eyring (Ec. 1) permite utilizar estos datos para calcular los parámetros de activación de la reacción ( $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ ). Teniendo en cuenta la conocida expresión que relaciona la energía libre con la entalpía y la entropía (Ec. 2), la ecuación de Eyring se puede reorganizar como se muestra en la Ecuación 3. De acuerdo con esta última expresión, la representación del término  $\ln(k/T)$  frente a  $1/T$  proporciona una recta, de cuya pendiente y ordenada en el origen se deducen los valores de  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ .

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (\text{Ec. 3})$$

• *Estudio cinético de la descomposición de los complejos de amiduro 9 y alquilo 15*

Las descomposiciones de los complejos de amiduro **9** y de alquilo **15** muestran un excelente comportamiento, siguiendo ambos una ley de primer orden cinético de manera rigurosa a lo largo de un período de tiempo equivalente a varias vidas medias.

En la Figura II.15 se muestran los gráficos de primer orden cinético correspondientes al avance de la reacción de descomposición del complejo **9** a varias temperaturas. Como se puede observar, las constantes de velocidad se incrementan de manera muy acusada con la temperatura, lo cual limita seriamente el intervalo en el que resulta aplicable la técnica de RMN para el seguimiento de la reacción. Así, mientras la descomposición progresa con lentitud a la temperatura ambiente, el tiempo de vida media de **9** a 37 °C es ya sólo de 3 minutos. Aunque el intervalo de temperaturas estudiado resulta demasiado pequeño para determinar con precisión los valores de  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ , la representación de Eyring (Figura II.16) permite calcular unos valores indicativos de los mismos. El error experimental asociado con esta medida es considerable, pero en

términos cualitativos se puede concluir que la entropía de activación presenta un valor positivo relativamente elevado, que en último término es responsable de que la constante de velocidad presente una dependencia de la temperatura más acusada de lo habitual.

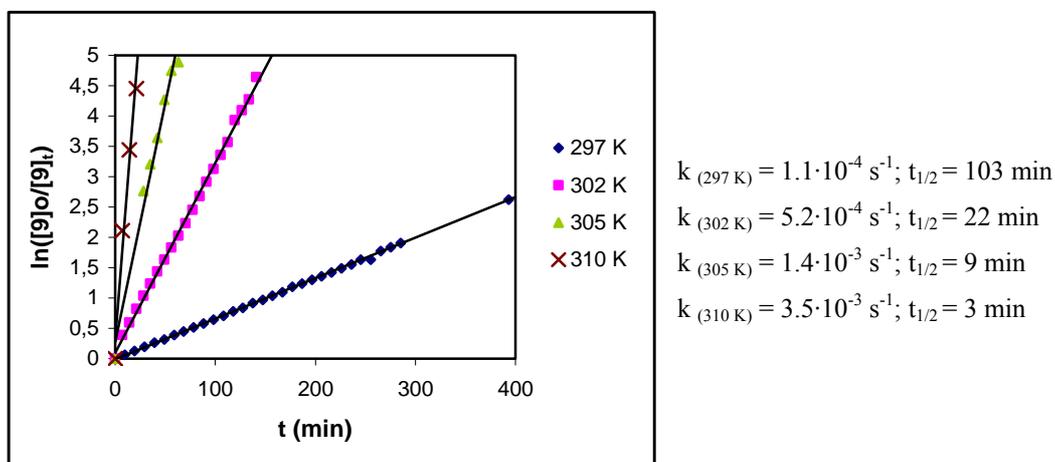


Figura II.15. Variación de la velocidad de la descomposición de **9** con la temperatura.

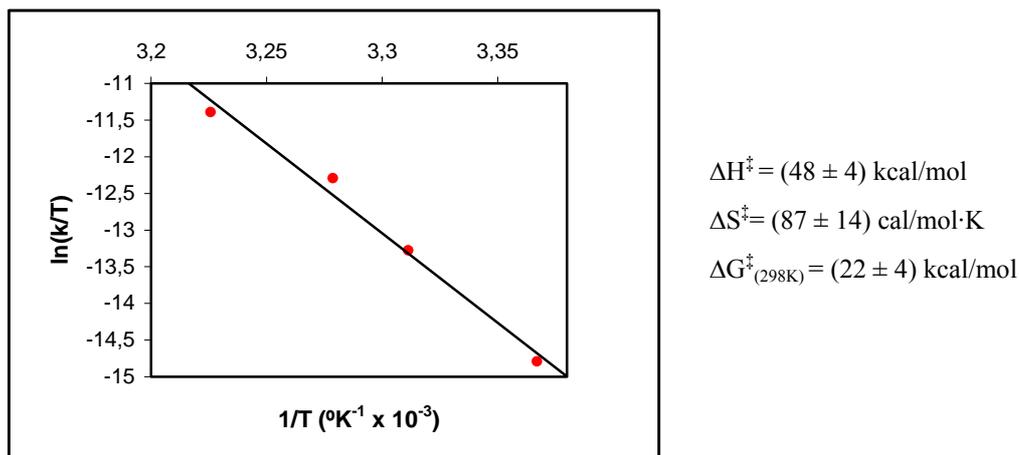


Figura II.16. Gráfico de Eyring

En el caso del alquilo **15** ha sido posible estudiar la variación de la velocidad de descomposición en un intervalo más amplio de temperaturas, lo que permite obtener unos valores más precisos de los parámetros de activación. Resulta interesante mencionar que la proporción del alquilo secundario **15'** en el equilibrio disminuye al elevarse la

temperatura, de manera que a 32 °C (305 K) es de 1/14 de la del isómero normal, y a temperaturas más elevadas las señales de  $^{31}\text{P}$  de dicho complejo resultan indetectables. En la Figura II.17 se muestran los gráficos de primer orden correspondientes a la desaparición del isómero **15**, y en la II.18 el correspondiente gráfico de Eyring, del que se obtiene en este caso un valor de la entropía de activación próximo a 0.

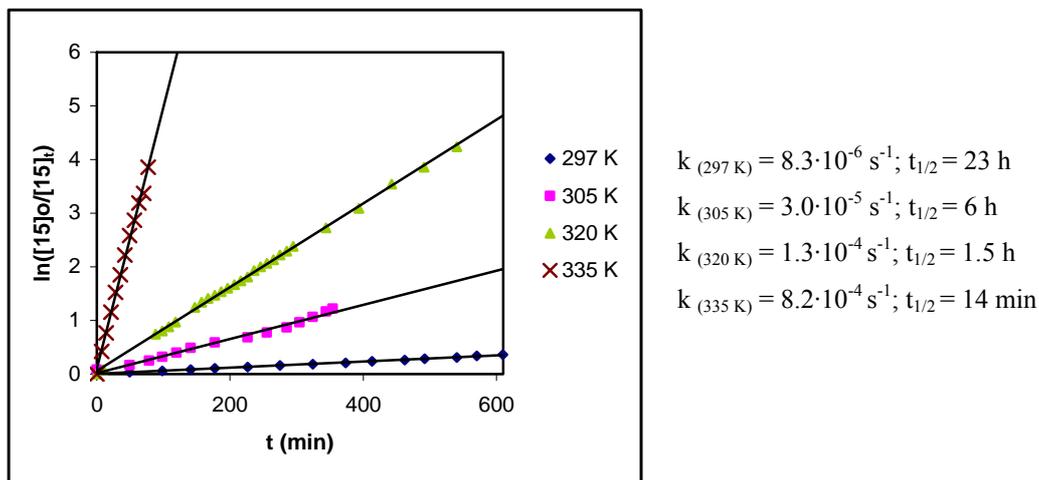


Figura II.17. Variación de la velocidad de la descomposición de **15** con la temperatura.

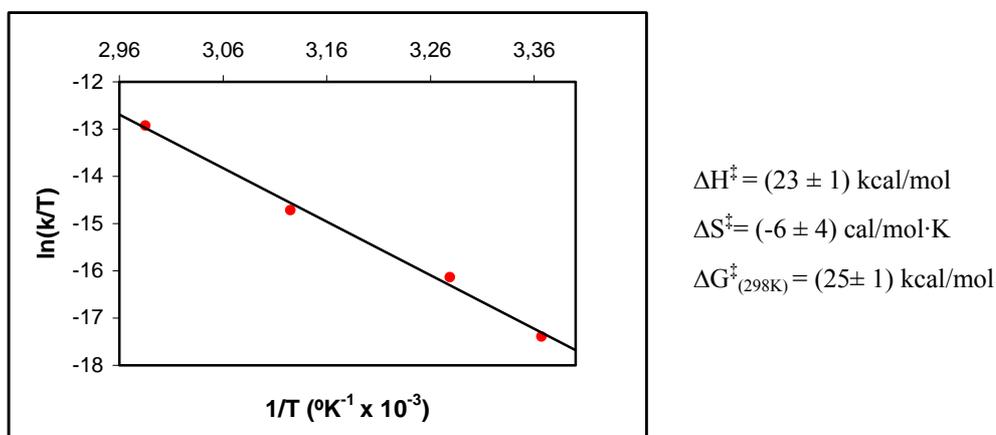


Figura II.18. Gráfico de Eyring

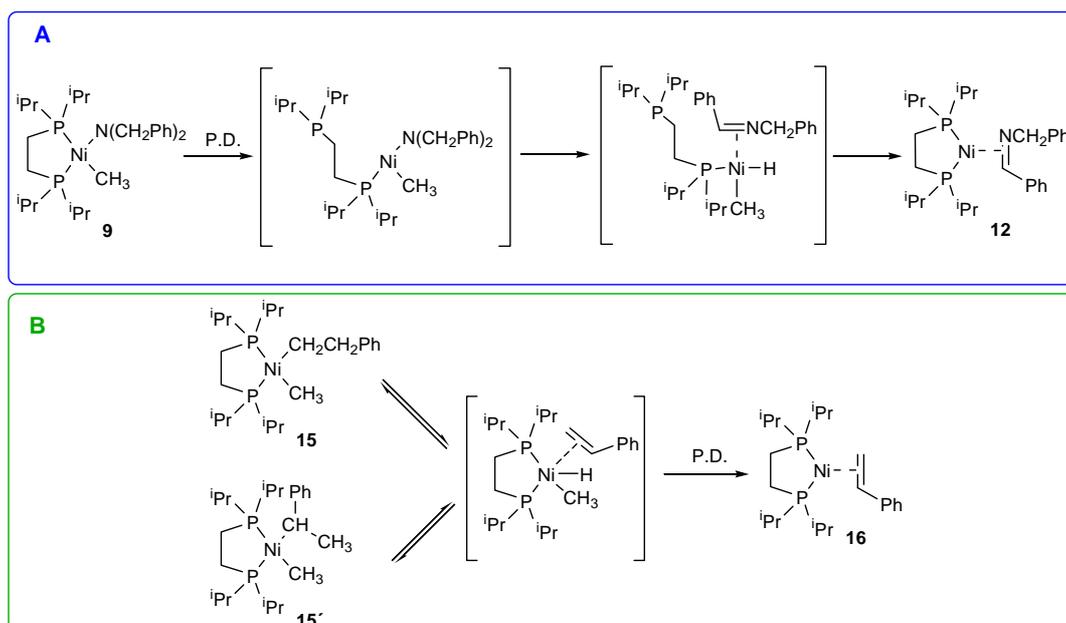
Al comparar los datos cinéticos correspondientes a los complejos **9** y **15**, cabe destacar, en primer lugar, que la descomposición del complejo de amiduro es algo más

rápida que la del alquilo. La barrera de energía a temperatura ambiente ( $\Delta G_{298}^\ddagger$ ) es aproximadamente 3 kcal/mol menor para el primero de estos compuestos. Sin embargo, el análisis de Eyring indica que esta diferencia es de origen entrópico, ya que la entalpía de activación es sustancialmente mayor para el amiduro que para el alquilo. La entropía de activación es un parámetro íntimamente ligado a la naturaleza del mecanismo de reacción, por lo que las diferencias encontradas indican que deben existir importantes diferencias en las rutas de descomposición de ambos complejos.

Aunque la interpretación de los parámetros de activación es en general difícil y exige una gran precaución, constituye una valiosa herramienta en la investigación del mecanismo de las reacciones químicas. Así, en Química de la Coordinación, la observación de valores grandes y positivos de la entropía de activación ( $\geq 100$  cal/molK) se considera un indicio de que la etapa determinante de la velocidad del proceso implica la disociación de un ligando (mecanismo disociativo), en tanto que si presenta valores grandes de signo contrario indica un mecanismo asociativo, es decir, la coordinación de una molécula en la etapa limitante de la velocidad. El uso de fosfinas quelatantes, que no se pueden disociar por completo, limita la aplicación de este principio en los casos que nos ocupan. Sin embargo, con las reservas necesarias, el valor significativamente positivo de la entropía de activación que se observa en la descomposición del amiduro **9** sugiere que el proceso podría implicar que la reacción comienza con la disociación parcial del ligando dippe, determinante de la velocidad de reacción, como se muestra en el Esquema II.16 (A). La apertura del anillo quelato generaría una posición de coordinación en el centro metálico, facilitando con ello la interacción de éste con el átomo de hidrógeno situado en la posición  $\beta$  del amiduro, y con ello el proceso de eliminación subsecuente. Como se ha discutido en la Introducción, este tipo de mecanismo cuenta con amplio apoyo tanto experimental como teórico en la bibliografía. La capacidad donadora  $\pi$  del ligando amiduro puede favorecer la disociación parcial del ligando fosfina, ya que contribuye a paliar la insaturación electrónica del centro metálico en un entorno tricoordinado.<sup>29</sup>

---

<sup>29</sup> Macgregor, S. A.; Neave, G. W. *Organometallics* **2004**, *23*, 891.



**Esquema II.16.** Mecanismos propuestos para la descomposición del complejo de amiduro **9** (A) y del alquilo **15** (B). Las iniciales P.D. denotan el paso determinante de la velocidad del proceso.

La observación de que el producto **15** se equilibra con su isómero **15'** bajo las condiciones de reacción resulta muy significativa, pues implica la reversibilidad de la etapa de eliminación  $\beta$  (Esquema II.16, B). La isomerización de la cadena alquílica precede la etapa de eliminación reductora C-H, que tiene carácter irreversible. Parece razonable admitir que este último paso constituye también la etapa limitante de la velocidad del proceso, ya que el equilibrio entre **15** y **15'** se alcanza con rapidez en los primeros minutos del proceso, sobre todo a temperaturas superiores a la ambiental.<sup>30</sup> La entropía de activación correspondiente al proceso de descomposición presenta, a diferencia de lo observado en el caso de **9**, un valor próximo a 0. Cuando en un mecanismo existen dos o más etapas previas al paso determinante de la velocidad de reacción, la entropía de activación observada deriva de la suma algebraica de los valores correspondientes a cada uno de ellos. Como el signo de los factores puede ser positivo o negativo, de su suma puede resultar la cancelación parcial del parámetro.<sup>26a</sup> En estas

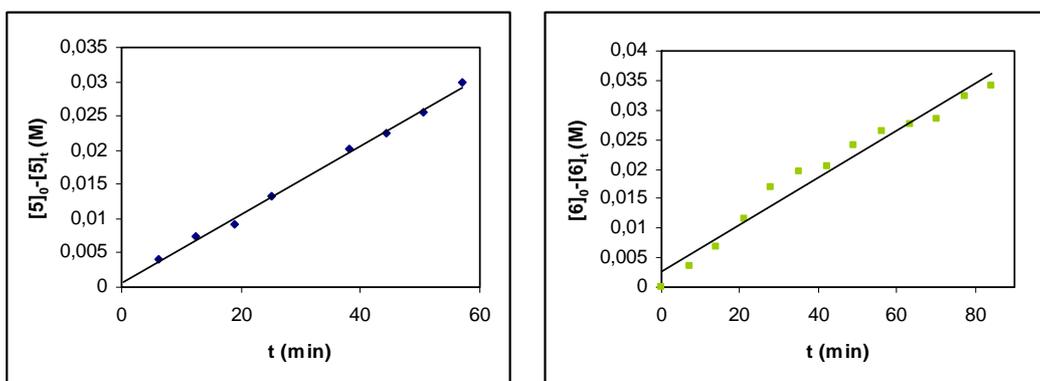
<sup>30</sup> La estimación de las constantes de velocidad para el equilibrio entre los complejos **15** y **15'** indica que este intercambio es al menos un orden de magnitud más rápido que el proceso de descomposición global.

circunstancias resulta difícil interpretar el valor de  $\Delta S^\ddagger$ , por lo que en este caso no disponemos de datos que apoyen o permitan descartar la disociación parcial de la fosfina previa a la etapa de eliminación  $\beta$ . Es por ello que en el Esquema II.16 (B) se representa este ligando en su modo de coordinación habitual.

• Estudio cinético de la descomposición de los complejos de alcóxido 5 y 6

Las reacciones de descomposición de los alcóxidos **5** y **6** presentan un comportamiento cinético muy diferente a las que han descrito en el apartado anterior. La desaparición de los productos de partida no sigue en este caso una ley de primer orden, sino de orden 0. En la Figura II.19 se representa la disminución de la concentración de los reactivos con el tiempo en THF a 60 °C, que como se puede ver, sigue un ritmo constante, independiente de la concentración del reactivo.

Durante la realización de este estudio se observó de manera cualitativa que la velocidad de descomposición de ambos alcóxidos depende de la muestra de la que proceden. Las medidas cinéticas realizadas de manera cuidadosa sobre diferentes muestras muestran siempre el mismo comportamiento cinético (ley de orden 0), pero confirmaron la baja reproducibilidad de las constantes correspondientes, si bien éstos son consistentes cuando se repite el estudio de la descomposición de una misma muestra.



**Figura II.19.** Gráficos de orden 0 correspondientes a la descomposición de los alcóxidos **5** y **6** a 60 °C.

Dado que la falta de reproducibilidad de los experimentos cinéticos restan valor a sus resultados numéricos concretos, se optó por limitar la investigación a la descomposición del alcóxido **5**, y emplear una metodología semicuantitativa, basada en la comparación de la evolución de distintas disoluciones de este complejo en THF, que se colocan en un baño termostatzado a 60 °C y se retiran al cabo de intervalos de tiempo diferentes para registrar su espectro de RMN. En la Figura II.20 se muestran algunos resultados de estos experimentos. Este método ha permitido establecer que la velocidad de descomposición de la muestra depende de su grado de pureza. En el gráfico II.20(A) se compara la evolución de una muestra cristalina del complejo **5** y otra tomada directamente de la mezcla de reacción, y como se puede observar, la descomposición de la primera es aproximadamente dos veces más lenta.

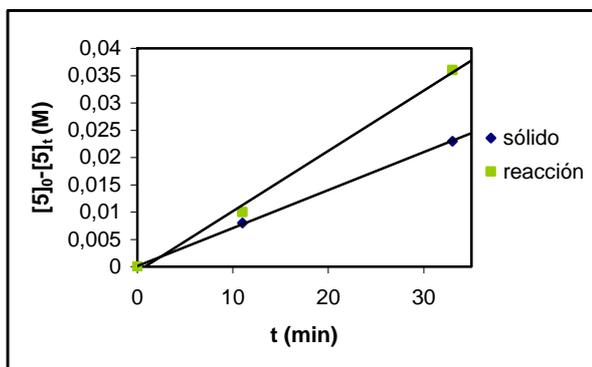
La observación de cinéticas de orden 0 (independientes de la concentración del complejo), y de la influencia de la pureza de la muestra parece indicar que la reacción de descomposición de ambos alcóxidos es catalizada por alguna sustancia desconocida, que se encuentra presente como una impureza. La velocidad del proceso vendría dada en este caso por la concentración de dicha impureza en la muestra del complejo.

Bergman ha mostrado que los alcóxidos de iridio(III) de composición  $\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{Ph})(\text{OCH}_2\text{R})(\text{PMe}_3)$  experimentan el proceso de eliminación  $\beta$  cuando se encuentran acompañados de pequeñas cantidades de la especie catiónica coordinativamente insaturada  $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]^+$ , la cual promueve la abstracción del átomo de hidrógeno en la posición  $\beta$  cuando interacciona con el alcóxido.<sup>26c</sup> En el caso de los complejos de níquel **5** y **6** resulta concebible un proceso semejante. Así, si la descomposición de estos complejos depende de la presencia de una impureza catalítica, su velocidad dependerá de la concentración inicial de la muestra, ya que las muestras más concentradas contendrán también una mayor cantidad del catalizador.<sup>31</sup> Con objeto de comprobar esta hipótesis, se ha llevado a cabo, de manera simultánea, la termólisis de tres disoluciones de una misma muestra del complejo **5**, con diferentes concentraciones iniciales. Como efectivamente se observa en la Figura II.20 (gráfico B), la velocidad de la

---

<sup>31</sup> Con independencia de que el proceso muestre una cinética de orden 0, y por tanto no dependa de la concentración actual del alcóxido en cada momento.

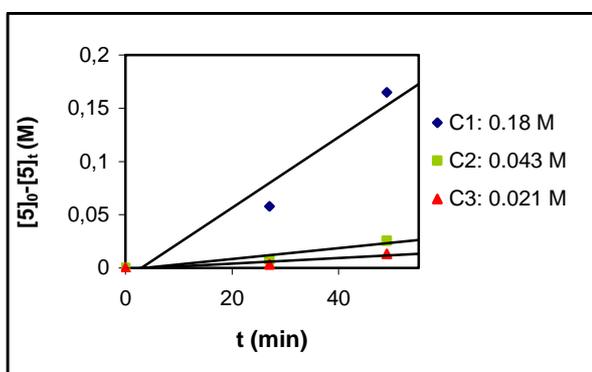
reacción de descomposición es aproximadamente proporcional a la concentración inicial de la muestra.



(A)

$$k_{\text{(reacción)}} = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{\text{(sólido)}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

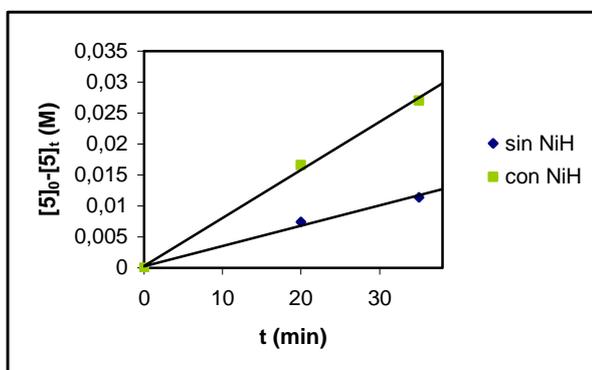


(B)

$$\text{C1: } k_1 = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{C2: } k_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{C3: } k_3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$



(C)

$$\text{Sin NiH: } k_1 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Con NiH: } k_2 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

**Figura II.20.** Estudio semicuantitativo de la descomposición del complejo **5**: (A) Comparación de la descomposición de una muestra pura y otra procedente de la mezcla de reacción. (B) Influencia de la concentración inicial de la muestra. (C) Efecto de la adición del complejo  $[\text{NiH}(\text{dippe})]_2$ .

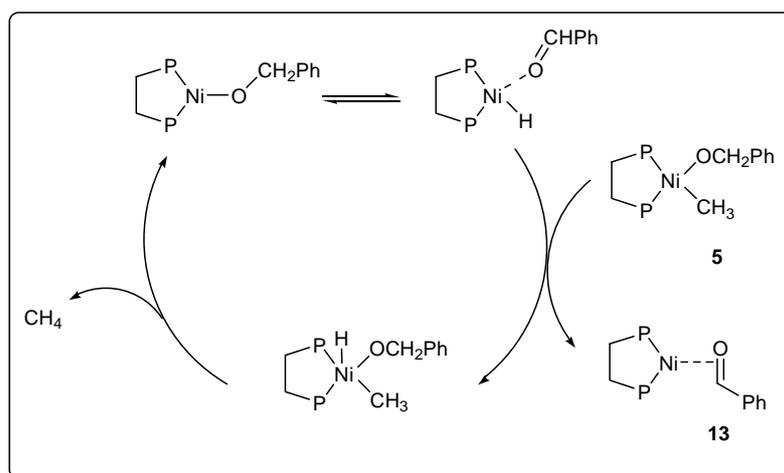
A pesar de que los indicios experimentales apuntan a la existencia de una impureza catalítica que acompaña a las muestras de **5** y **6**, no se han apreciado en los espectros de RMN de estos complejos señales extrañas asignables a otros compuestos. Como una posible solución a este problema, hemos examinado la posibilidad de que la especie catalítica sea un complejo de Ni(I), coordinativamente insaturado, cuyo carácter paramagnético le permita escapar a la detección por RMN. Un ejemplo de este tipo de sustancias es el amiduro paramagnético Ni(NHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Pr<sup>t</sup><sub>2</sub>)(dippe), descrito recientemente por Hillhouse.<sup>19c</sup>

Si la reacción de descomposición es promovida por un complejo de Ni(I), la eliminación de este último tendría que causar la inhibición del proceso. Entre las reacciones características del amiduro de Ni(I) anteriormente mencionado, se ha descrito su fácil oxidación por reactivos radicalarios como el NO o la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-*N*-óxido, TEMPO. Este último ha sido empleado en varios estudios sobre los mecanismos de las reacciones organometálicas.<sup>32</sup> La adición de TEMPO a las disoluciones del complejo **5** (de 0.2 a 1 equiv) inhibe la descomposición de este complejo, que se mantiene estable a 60 °C durante períodos prolongados de tiempo (12 h), sin que se observe reacción alguna entre ambos compuestos bajo estas condiciones.

Aunque no se ha aislado aún ningún complejo de alcóxido de Ni(I), una pequeña cantidad de los complejos Ni(OR)(dippe) podría pasar fácilmente desapercibida en las muestras de **5** o **6**, no sólo en sus espectros de RMN, sino también en el análisis elemental, ya que la composición de ambas clases de complejos sólo difiere en un grupo metilo. Merced a su insaturación electrónica y coordinativa, es posible que el proceso de eliminación β sea particularmente fácil en estos complejos. El proceso catalítico avanzaría con la transferencia intermolecular de hidruro desde el complejo de Ni(I) al de Ni(II), y con el subsecuente acoplamiento con el grupo metilo para formar metano (Esquema II.17).

---

<sup>32</sup> (a) Lawrence, L. M.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2493. (b) Elia, C.; Elyashiv-Barad, S.; Sen, A.; Lopez-Fernandez, R.; Albeniz, A. C.; Espinet, P. *Organometallics* **2002**, *20*, 4249.



**Esquema II.17.** Posible mecanismo de descomposición catalítica del alcóxido **5**.

El hidruro de Ni(I)  $[\text{NiH}(\text{dippe})]_2$  es un complejo bien conocido, que presenta una elevada reactividad.<sup>14,33</sup> Este complejo binuclear es diamagnético, y su presencia no pasaría desapercibida en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **5** o **6**, debido a su característica señal de hidruro en la región de campo alto. No obstante, podría intervenir de manera transitoria a lo largo del proceso, por lo que se ha realizado un experimento para comprobar si la adición de este compuesto promueve la descomposición del complejo **5**. Como se puede observar en la Figura II.20 (gráfico C), la adición de 0.25 equivalentes del complejo de hidruro a una disolución de **5** causa un incremento de aproximadamente dos veces en la velocidad de descomposición de este último. Este discreto efecto promotor no es lo suficientemente elevado para apoyar su participación activa en el proceso de descomposición del alcóxido, ya que la especie catalítica debe ser muy eficaz incluso al nivel de traza. Además, se ha podido comprobar que la adición de cantidades sustanciales de benzonitrilo (1 equiv), una sustancia que reacciona con el  $[\text{NiH}(\text{dippe})]_2$ ,<sup>33</sup> no impide la descomposición de **5**. No obstante, el moderado efecto promotor de este complejo de Ni(I) aporta un apoyo adicional a la hipótesis de que el catalizador es un compuesto de este tipo. Es posible que la naturaleza dímica y la reactividad especial de este complejo, que es más próxima a la de un compuesto de Ni(0),<sup>33</sup> limiten su eficacia como catalizador del proceso.

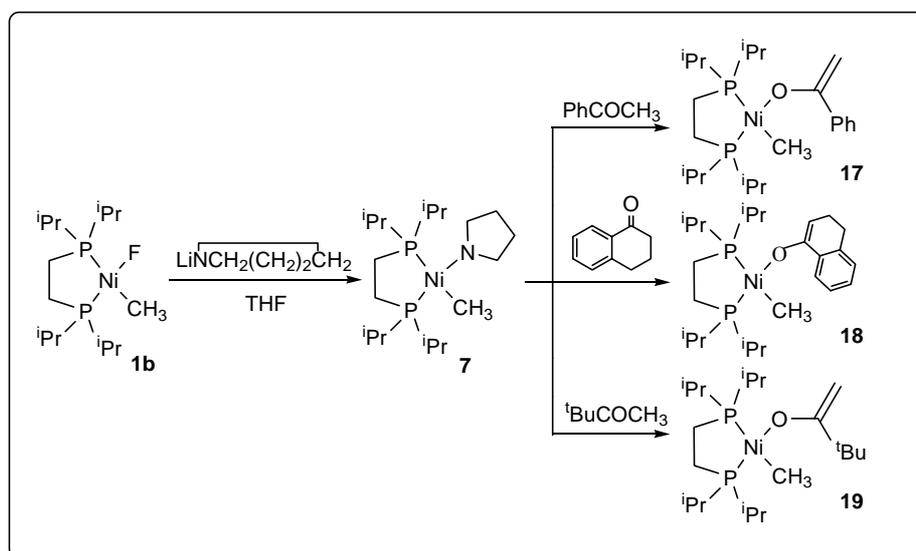
<sup>33</sup> García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544.

## II. 4. Reactividad de los complejos de hidróxido, alcóxido y amiduro

### II.4.1. Reacciones de intercambio ácido-base

#### II.4.1.1. Síntesis y caracterización de los complejos de enolato **17**, **18** y **19**

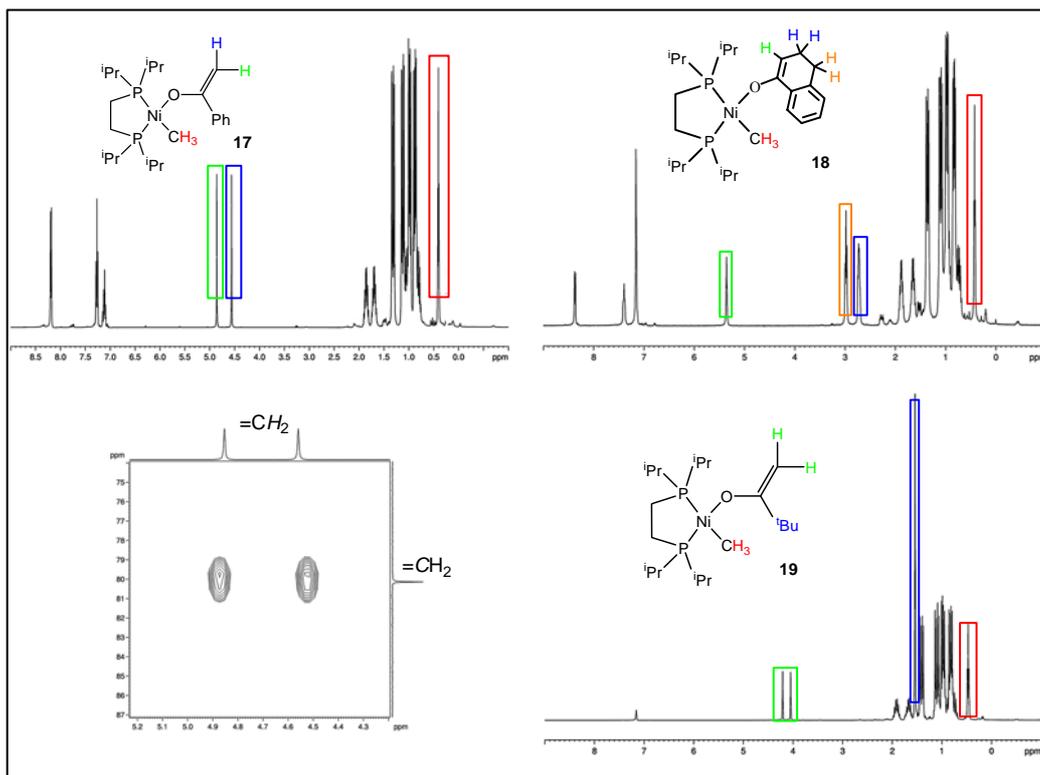
Como se ha comentado en la introducción, la elevada basicidad de los complejos de alcóxido y amiduro de los metales de transición los hace reactivos frente a cetonas enolizables, permitiendo así obtener los correspondientes complejos de enolato de manera directa. Con esto, se planteó la conveniencia de examinar la capacidad de los complejos de alcóxido y amiduro para actuar como precursores en la síntesis de complejos de enolato de níquel.



Esquema II.18

Aunque la inestabilidad del amiduro **7** no ha permitido su aislamiento, su elevada reactividad proporciona un método eficaz para la síntesis de complejos de enolato, como se describe en el Esquema II.18. La adición de 1 equivalente de acetofenona,  $\alpha$ -tetralona o pinacolona a una disolución en THF del complejo **7** generado *in situ*, da lugar de forma

rápida y cuantitativa a los correspondientes complejos de enolato **17**, **18** y **19**, que se han aislado con unos rendimientos del 60, 50 y 60 %, respectivamente. Estas reacciones implican la abstracción de un protón de la cetona por parte del amiduro, con la consecuente liberación de pirrolidina. Los complejos **17** y **18** se obtienen como sólidos cristalinos de color naranja de pureza analítica. El compuesto **19** cristaliza desde hexano a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  en forma de un sólido naranja oscuro, espectroscópicamente puro, aunque su inestabilidad térmica no ha permitido obtener un análisis elemental satisfactorio.



**Figura II.21.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **17**, **18** y **19**, y HMQC del complejo **17**

El análisis de las características espectroscópicas de los complejos **17**, **18** y **19** permite deducir que, en los tres casos, el ligando enolato se coordina al níquel a través del átomo de oxígeno. En la Figura II.21 se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los tres enolatos, en los que se han destacado las señales más características. Así, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **17** destacan dos resonancias a  $\delta$  4.56 y 4.85 ppm debidas a los protones

olefinicos. Estas señales se correlacionan en el espectro de RMN de doble dimensión HMQC, el cual se ha representado en la Figura II.21, con la resonancia situada a  $\delta$  80.1 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . En el espectro de  $^{13}\text{C}$  gated, esta señal se caracteriza por un valor de  $^1J_{\text{CH}}$  de 153 Hz, típico de la hibridación  $\text{sp}^2$ . La resonancia del átomo de carbono unido al oxígeno aparece a  $\delta$  166.3 ppm. Cabe destacar además la ausencia de señales en torno a 200 ppm, que indica la ausencia de grupo carbonilo. El espectro de IR presenta una absorción a  $1590\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la vibración de tensión del doble enlace C=C. Las señales características del fragmento enolato de **17** en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  son comparables a las que originan otros complejos O-enolato, también derivados de la acetofenona, de Ti,<sup>34</sup> Zr<sup>35</sup> o Rh,<sup>36</sup> que aparecen en los intervalos 3-5 ppm en  $^1\text{H}$  y 77-90 y 160-170 ppm en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Como puede apreciarse en la Figura II.21, el protón metínico de **18** aparece como un triplete a  $\delta$  5.34 ppm, debido a su acoplamiento con los dos hidrógenos metilénicos adyacentes ( $^3J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$ ). Por su parte, la unidad  $\text{CH}_2$  del fragmento enolato de **19** da lugar a dos singletes a  $\delta$  4.05 y 4.21 ppm. En los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  e IR de ambos compuestos no aparecen señales atribuibles a grupos carbonilo. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **18**, el carbono metínico da lugar a una señal a  $\delta$  95.3 ppm ( $^1J_{\text{CH}} = 152\text{ Hz}$ ). La señal análoga del carbono enólico  $\beta$  del compuesto **19** (Figura II.22) aparece a campo más alto,  $\delta$  75.4 ppm ( $^1J_{\text{CH}} = 152\text{ Hz}$ ). Ninguna de estas dos señales muestra acoplamiento con fósforo. Los espectros de IR de **18** y **19** muestran bandas de absorción a 1600 y 1581  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, debidas a la vibración de tensión del doble enlace C=C.

---

<sup>34</sup> Veya, P.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 4892.

<sup>35</sup> Howard, W. A.; Parkin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 606.

<sup>36</sup> Slough, G. A.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 938.

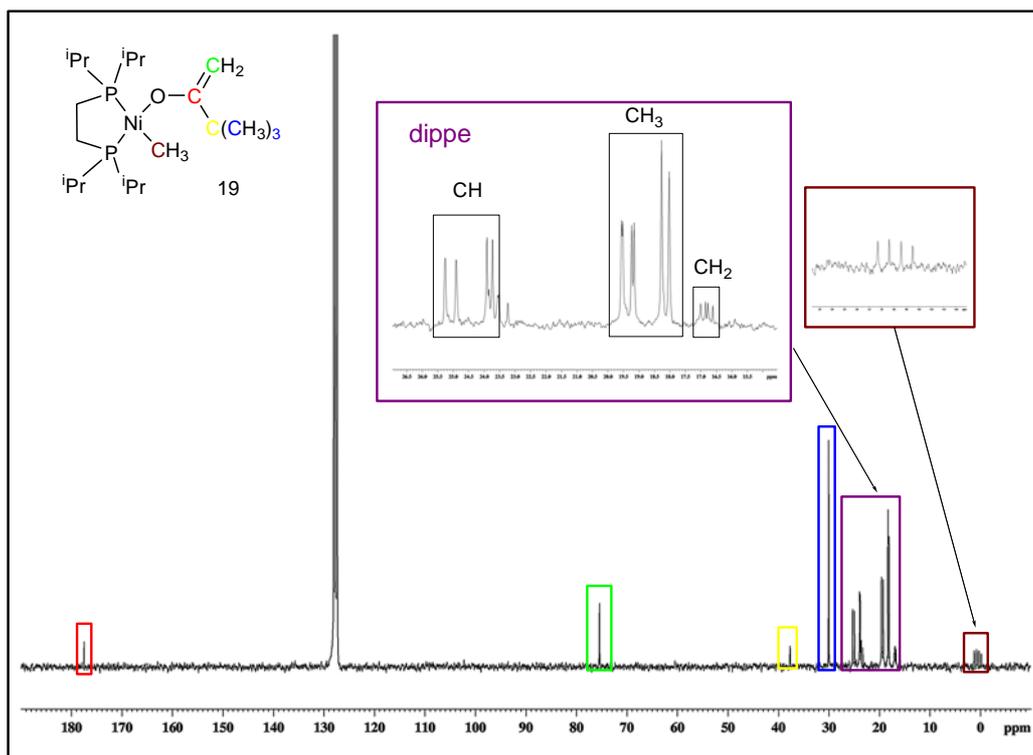


Figura II.22. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **19**

La formulación del complejo **17** ha sido confirmada mediante un estudio de difracción de rayos X, cuyo diagrama ORTEP se ilustra en la Figura II.23. Éste muestra al átomo de níquel en un entorno plano-cuadrado poco distorsionado. A diferencia de los alcóxidos y amiduros previamente descritos en este trabajo, el ligando enolato se dispone en un plano perpendicular al de coordinación. Aunque las distancias O1-C16 y C16-C17 son similares a las de los enolatos cíclicos preparados con anterioridad en nuestro grupo,<sup>37</sup> la longitud del enlace Ni-O en **17** (1.9041(19) Å) es algo mayor que la que se encuentra en los derivados metalaciclos o en el hidróxido **2**, probablemente debido a efectos estéreos. Mientras que la distancia C16-C17 es análoga a la típica de las olefinas (1.34 Å), el enlace C-O muestra una longitud intermedia entre los valores típicos encontrados

<sup>37</sup> (a) Cámpora, J.; Maya, C. M.; Palma, P.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Ruiz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1482. (b) Cámpora, J.; Matas, I.; Maya, C. M.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3124.

para los enlaces C-O sencillo (1.42 Å) y doble (1.22 Å). La diferencia entre las dos distancias Ni-P es mayor en el complejo **17** (0.096 Å) que en el fluoroalquilo **1b** (0.090 Å), indicando que la influencia trans del ligando enolato es pequeña, comparable a la del fluoruro.

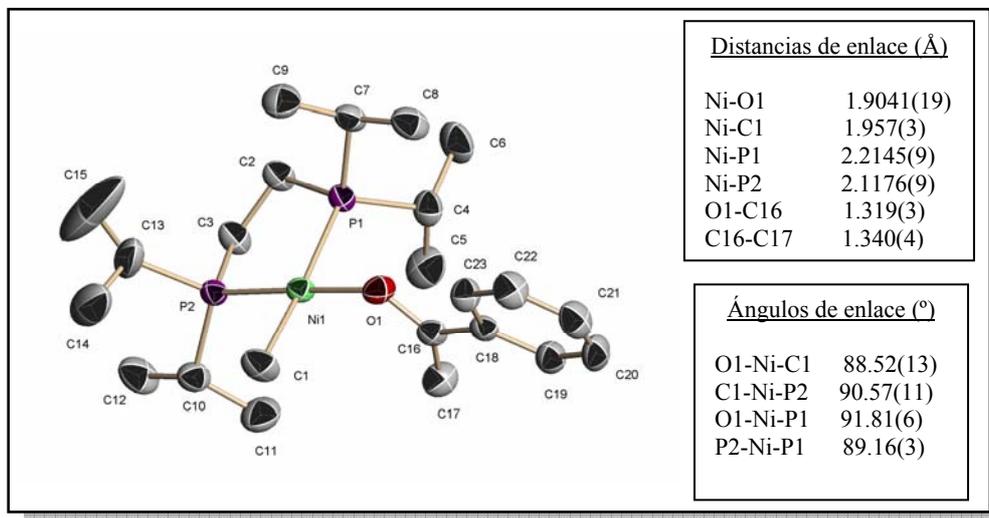
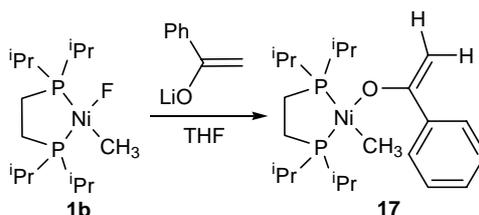


Figura II.23. Representación ORTEP del complejo **17**

El complejo de enolato **17** puede prepararse empleando un procedimiento alternativo, como se muestra en el Esquema II.19. El tratamiento del complejo **1b** con una disolución en THF que contiene 1 equivalente del enolato de litio de acetofenona recién preparado mediante desprotonación de la cetona con LDA, conduce al enolato de Ni(II) **17**, que se obtiene en forma de cristales de color anaranjado con un 45 % de rendimiento.



Esquema II.19

#### II.4.1.2. Estudio de los equilibrios entre los complejos **2**, **4** y cetonas. Estabilidad relativa de los enlaces Ni-X

Como se acaba de discutir, el amiduro **7** se caracteriza por una elevada basicidad, que permite obtener de forma cuantitativa los complejos de enolato. Para comparar su comportamiento básico con el de los complejos de hidróxido **2** y *tert*-butóxido **4**, se investigaron sus reacciones con las mismas cetonas.

La adición de cantidades crecientes de acetofenona o  $\alpha$ -tetralona a una muestra del hidróxido **2** en THF conduce a la conversión parcial del producto de partida en los correspondientes complejos de enolato **17** y **18**. Las medidas de las concentraciones de cada componente en el equilibrio mediante espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  conduce a constantes de equilibrio de valor aproximado  $(2\pm 1)\cdot 10^{-2}$  en el caso del complejo **17** y  $(5\pm 2)\cdot 10^{-2}$  para el **18**. Sin embargo, el complejo **2** no reacciona con pinacolona, ni siquiera en presencia de un gran exceso de reactivo (hasta 35 equivalentes).

Por el contrario, el *tert*-butóxido **4** reacciona cuantitativamente bajo las mismas condiciones con 1 equivalente de acetofenona y  $\alpha$ -tetralona, para dar los complejos **17** y **18**. Esta reacción puede emplearse con fines preparativos y permite obtener ambos compuestos con rendimientos del 45 y 40 %, respectivamente. Aunque la reacción de formación de **17** es instantánea, la del enolato **18** tarda unas 5 horas en completarse. El alcóxido **4** reacciona también con pinacolona. El seguimiento de esta reacción mediante espectroscopía de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra la conversión progresiva de **4** en **19** a lo largo de 24 horas. Se puede estimar un valor de la constante de equilibrio,  $K_{\text{eq}} \approx 6$ , aunque el tiempo que el proceso requiere para completarse conduce a la descomposición parcial de los productos. El calentamiento a 50 °C de la mezcla de reacción acelera la misma, pero no evita los procesos de descomposición.

Las reacciones de intercambio ácido-base han sido objeto de diversos estudios<sup>19a,38</sup> encaminados a determinar las energías relativas de disociación de los enlaces entre heteroátomos y metales de transición de los últimos grupos, a los que se ha hecho referencia en la introducción. En el trabajo descrito por Bryndza y Bercaw sobre

<sup>38</sup> Bryndza, H. E.; Fong, L. K.; Paciello, R. A.; Tam, W.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444.

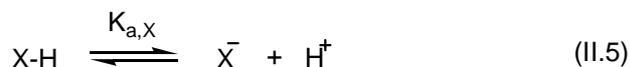
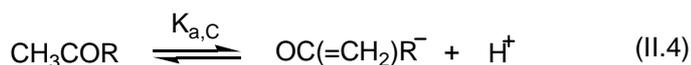
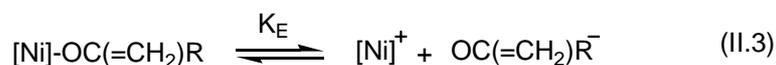
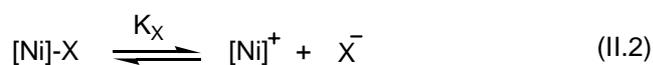
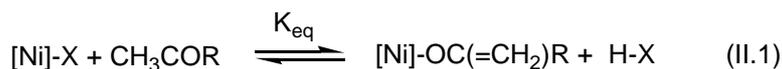
compuestos de composición  $\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{X})(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{Pt}(\text{Me})(\text{X})(\text{dppe})$ , se observa que estas reacciones se caracterizan por ser termoquímicamente neutras, es decir,  $K_{\text{eq}} \approx 1$ , deduciéndose de ello que la fuerza de los enlaces M-X se relacionan con la de los enlaces H-X según una proporcionalidad 1:1. Sin embargo, los resultados expuestos en este apartado indican un comportamiento diferente para los complejos de composición  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{X})(\text{dippe})$ , ya que las constantes de equilibrio determinadas difieren claramente de la unidad. Esto parece indicar que las estabilidades de los enlaces Ni-X no corren parejas a las de los enlaces H-X.

Resulta posible emplear la metodología desarrollada por Bryndza y Bercaw para relacionar, de manera aproximada, la afinidad del fragmento  $[\text{Ni}(\text{Me})(\text{dippe})]^+$  por los ligandos hidróxido, *t*-butóxido y enolato. Con este fin, consideraremos la expresión general del equilibrio II.1, en la que [Ni] representa de manera abreviada al fragmento catiónico, y X el grupo saliente ( $\text{OH}^-$  o *t*-BuO $^-$ ). La constante de equilibrio asociada a este proceso de intercambio se puede expresar de la manera indicada en la expresión II.6, en función de los procesos de disociación II.2-II.5. Los procesos II.2 y II.3 representan la disociación heterolítica de los ligandos X $^-$ , y por lo tanto sus constantes asociadas constituyen una medida de la estabilidad de los respectivos complejos en disolución. Por otra parte, las expresiones II.4 y II.5 se refieren a la acidez de Brønsted de las cetonas, del agua o del *terc*-butanol. En la bibliografía se encuentran disponibles los valores de las constantes de acidez de compuestos orgánicos. La colección más extensa y completa es la que ha publicado Bordwell,<sup>39</sup> en la que se emplea el dimetilsulfóxido como disolvente. Los valores del pK $_a$  de la acetofenona, la pinacolona, el agua y el *terc*-butanol en este disolvente se recogen en la tabla 1. Conviene mencionar que las moléculas de tamaño pequeño presentan una acidez muy inferior en los disolventes orgánicos apróticos que en agua o en otros disolventes donadores de puentes de hidrógeno, debido a la capacidad de estos últimos para estabilizar un anión pequeño. Así, el pK $_a$  del H $_2$ O resulta ser de 32 en DMSO, un valor muy superior al que presenta en el líquido puro (15.7).

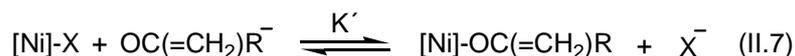
---

<sup>39</sup> Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.

Sustancia	pK <sub>a</sub>
H-CH <sub>2</sub> COPh	24.7
H-CH <sub>2</sub> CO <sup>t</sup> Bu	27.7
H-OH	32.0
H-O <sup>t</sup> Bu	29.4

Tabla 1. Valores de pK<sub>a</sub> en DMSO

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_X}{K_E} \cdot \frac{K_{a,C}}{K_{a,X}} = K' \cdot \frac{K_{a,C}}{K_{a,X}} \quad (\text{II.6})$$



La relación  $K' = K_X/K_E$ , que aparece en la expresión II.6, representa la constante asociada al proceso de desplazamiento de ligandos descrito por la Ecuación II.7, y constituye una medida de las estabilidades relativas de los complejos de enolato e hidróxido o alcóxido. La aplicación de la expresión II.6 permite estimar los valores de  $K'$  para los equilibrios que se establecen entre el hidróxido **2** y la acetofenona, y entre el *t*-butóxido **4** y la pinacolona. Por otra parte, en los casos de la reacción de **2** con

pinacolona, en la que no se llega a observar la formación del enolato y la de **4** con acetofenona, en la que el equilibrio se encuentra totalmente desplazado a la derecha, es posible establecer las cotas superior e inferior, respectivamente, del valor de  $K'$ , asumiendo un límite del 5 % para la detección de las especies minoritarias en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ . Los valores de estas estimaciones se recogen en la tabla 2. Se han omitido los resultados referidos a la  $\alpha$ -tetralona por ser similares a los de la acetofenona.

Reacción	$K_{\text{eq}}$	$K'$
[Ni]-OH + acetofenona	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-9}$
[Ni]-OH + pinacolona	$< 7 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-9}$
[Ni]-O <sup>t</sup> Bu + acetofenona	$> 360$	$> 7.2 \cdot 10^{-3}$
[Ni]-O <sup>t</sup> Bu + pinacolona	6.0	$12 \cdot 10^{-2}$

**Tabla 2.** Constantes de equilibrio correspondientes a la reacción de **2** y **4** con acetofenona y pinacolona ( $K_{\text{eq}}$ ), y valores calculados de  $K'$

Como se puede observar, los valores de  $K'$  asociados a las reacciones de desplazamiento que implican al hidróxido **2** son mucho más pequeños que los correspondientes al desplazamiento del *t*-butóxido **4**, lo cual está de acuerdo con el carácter mucho más reactivo de este último, que se constata experimentalmente. Resulta evidente que el centro metálico presenta una afinidad muy superior por el ión  $\text{OH}^-$  que por cualquiera de los restantes ligandos oxigenados, que se puede atribuir a la difícil solvatación del pequeño anión  $\text{OH}^-$  en el disolvente orgánico. Esta observación sugiere que la elevada tendencia a la hidrólisis que presentan los distintos alcóxidos, enolatos, etc. se debe a la particular estabilidad del enlace Ni-OH, y no a la reactividad del enlace HO-H de la molécula de agua. Por otra parte, el valor de  $K'$  correspondiente al desplazamiento del *t*-butóxido por el enolato de la pinacolona indica que la afinidad del fragmento metálico por ambos aniones oxigenados (*t*-butóxido y enolato) no difiere mucho. Desafortunadamente, los datos disponibles no permiten comparar de una manera precisa la afinidad del centro metálico por ambos aniones enolato. Sin embargo, resulta interesante la similitud que presentan los valores estimados para las cotas de  $K'$  y los valores precisos de este parámetro correspondientes al desplazamiento de  $\text{OH}^-$  por un

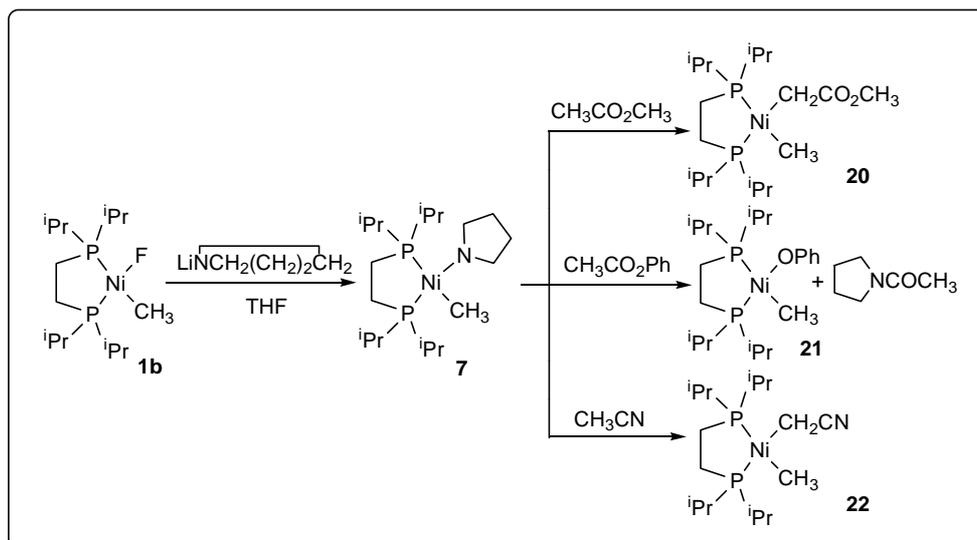
lado, y de  $t\text{-BuO}^-$  por otro. Con la precaución necesaria, esta coincidencia parece sugerir que el catión podría presentar una afinidad parecida por los enolatos de la acetofenona y la pinacolona, por lo que la diferente reactividad de ambas cetonas podría atribuirse en esencia a su diferente acidez.

#### II.4.1.3. Reacciones del complejo de amiduro **7** con ésteres y acetonitrilo

Con objeto de extender el alcance del método sintético desarrollado, y considerando la mayor reactividad del amiduro **7** frente a cetonas comparada con la de los complejos **2** y **4**, se ha examinado la reactividad del amiduro frente a varios ésteres y al acetonitrilo. La acidez de estas sustancias es aún menor que la de las cetonas investigadas en la sección anterior (pKa (DMSO):  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}$ , 30;  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 31.3).

Como se recoge en el Esquema II.20, la adición de 1 equivalente de acetato de metilo a una disolución en THF de **7** generado *in situ*, conduce al complejo de enolato **20**, que se aísla en forma de cristales de color naranja con un 60 % de rendimiento. La estructura de enolato-C se asigna sobre la base de sus características espectroscópicas. La diferencia de los desplazamientos químicos de los dos átomos de fósforo, que aparecen a  $\delta$  71.4 y 79.5 ppm en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , es más pequeña que la de los complejos de enolato-O **17**, **18** y **19**, como es de esperar para un complejo que contiene dos enlaces Ni-C. Las resonancias que origina la unidad  $\text{CH}_2$  unida al metal se muestran escindidas en dobletes de dobletes por el acoplamiento con ambos núcleos de fósforo. Esta señal aparece en el espectro de  $^1\text{H}$  a  $\delta$  2.23 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 10.6$  y 6.3 Hz), y a  $\delta$  17.4 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 53$  y 11 Hz) en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Este último espectro muestra una señal a  $\delta$  180.2 ppm, atribuible al grupo carbonilo. Este grupo origina además una banda de absorción en el espectro de IR a  $1681\text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda se encuentra en el intervalo normal ( $1720\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ ) en el que aparecen las bandas de carbonilo de otros complejos similares.<sup>40</sup>

<sup>40</sup> (a) Engelbrecht, J.; Greiser, T.; Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 79. (b) Galamb, V.; Pályi, G.; Cser, F.; Furmanova, M. G.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 183. (c) Porta, F.; Ragaini, F.; Cenini, S.; Demartin, F. *Organometallics* **1990**, *9*, 929. (d) Belderráin, T. R.; Knight, D. A.; Irvine, D. J.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1491.



Esquema II.20

La estructura de enolato-*C* se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X. El diagrama ORTEP se representa en la Figura II.24. A diferencia de otras estructuras de enolato-*C* de Ni<sup>41</sup> que muestran enlaces CH<sub>2</sub>-CO cortos, la longitud del enlace C2-C3 en **20** (1.511(10) Å) es típica para un enlace sencillo C-C (1.50 Å). Sin embargo, la distancia C3-O1 de 1.295(3) Å es algo mayor que la que se observa normalmente para el grupo carbonilo de éster (1.21 Å). Las dos distancias Ni-P son muy similares, indicando que la influencia trans que ejerce el ligando enolato es parecida a la del grupo metilo.

<sup>41</sup> Burkhardt, E. R.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *Organometallics* **1990**, 9, 30.

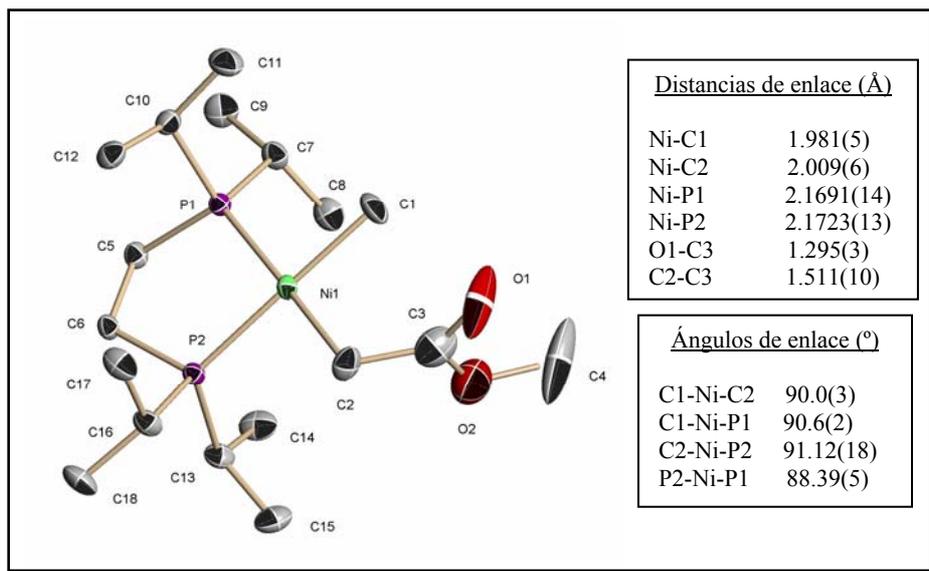
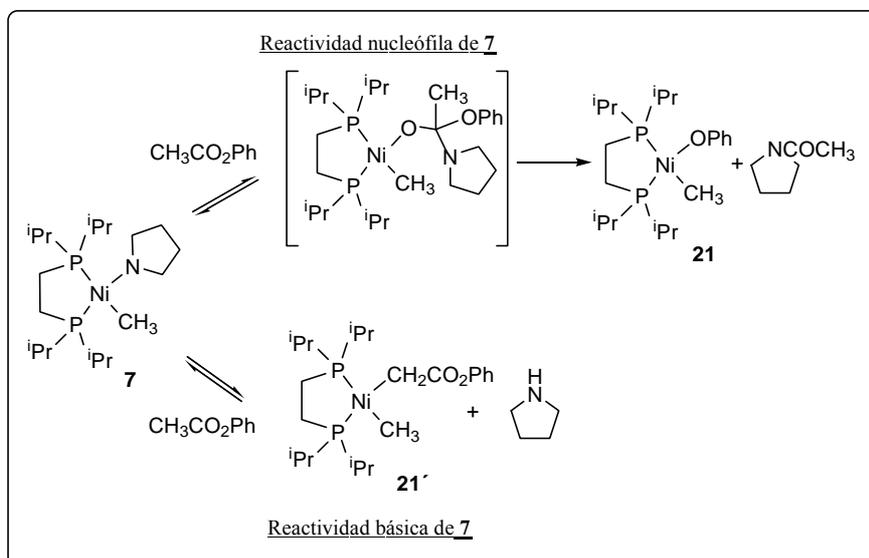


Figura II.24. Representación ORTEP del complejo **20**

La reacción del complejo de amiduro **7** con acetato de fenilo se desarrolla de manera diferente, y conduce a la formación del complejo de fenóxido **21** (Esquema II.20), el cual se obtiene en forma de cristales de color rojo con un 55 % de rendimiento. El seguimiento de esta reacción mediante espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  revela la formación de una especie transitoria, **21'**, la cual desaparece al término de la reacción. Aunque su inestabilidad ha impedido registrar sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , los desplazamientos químicos de sus señales de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  71.8 y 80.3 ppm) son muy similares a los del complejo **20**, lo que sugiere que el intermedio **21'** podría presentar una estructura análoga a la de éste.

La formación del producto **21** puede ser interpretada como el resultado del ataque nucleofílico directo del ligando amiduro coordinado sobre el carbonilo del acetato de fenilo (Esquema II.21). En un trabajo realizado recientemente en nuestro grupo de investigación,<sup>13c</sup> se observó que el complejo de amiduro  $\text{Ni}(\text{NH}_2)(\text{PCP})$  presenta un comportamiento similar, y reacciona con benzaldehído dando lugar a un producto de condensación. No obstante, la observación del intermedio **21'** sugiere que la reacción del amiduro con acetato de fenilo sigue en sus primeras etapas el mismo curso que la del de

metilo, y conduce a la formación de un enolato. Sin embargo, como se muestra en el Esquema II.21, la naturaleza reversible del equilibrio ácido-base permite que el proceso de ataque nucleofílico avance de manera gradual a expensas de **21'**, hasta completarse.



Esquema II.21

La adición de 1 equivalente de acetonitrilo a una disolución en THF del complejo de amiduro **7** conduce a un nuevo compuesto, **22**, cuyo espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  73.3 y 81.3 ppm), similar al del enolato-C **20**, refleja la presencia de dos enlaces Ni-C (Esquema II.20). **22** se obtiene en forma de un sólido cristalino de color naranja de pureza analítica con un 40 % de rendimiento. Su caracterización espectroscópica está de acuerdo con la formulación propuesta. Por ejemplo, los protones metilénicos del grupo cianometilo dan lugar a un doblete de dobletes a  $\delta$  1.25 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , debido al acoplamiento con los dos átomos de fósforo ( $^3J_{\text{HP}} = 10.9$  y 4.8 Hz). Esta resonancia se correlaciona en el espectro de doble dimensión HETCOR con una señal a  $\delta$  -6.5 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , que exhibe también desdoblamiento ( $^2J_{\text{CP}} = 61$  y 14 Hz). El espectro de infrarrojo de **22** muestra una banda de absorción a  $2181\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$ , que es similar a la que da lugar el complejo  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_3$ , preparado en nuestro grupo de investigación.<sup>40d</sup>

El complejo **22** se mantiene inalterado en una disolución de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> hasta 60 °C. A esta temperatura se descompone lentamente, produciendo Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe) y Ni(dippe)<sub>2</sub> como productos principales. Este comportamiento contrasta con la inestabilidad de los complejos Ni(CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (L = PPh<sub>3</sub>, dppe o bipy), los cuales han sido caracterizados en disolución a -40 °C, pero se descomponen a la temperatura ambiente, dando origen a una mezcla de productos que no se han podido identificar, aunque en presencia de oxígeno, la descomposición de estos complejos da lugar a succinonitrilo (CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN).<sup>42</sup>

#### II.4.2. Reacciones de carbonilación

Como se ha discutido en la introducción, los complejos de Ni(II) suelen reaccionar con CO de manera irreversible, para dar lugar a los correspondientes productos orgánicos mediante procesos de eliminación reductora posteriores a la inserción migratoria de CO. Los complejos presentados en esta memoria se comportan de manera similar, como se describe a continuación.

##### II.4.2.1. Carbonilación del complejo de amiduro **7**

Cuando se burbujea CO a una disolución en THF del complejo de amiduro **7**, y se registra su espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, se observa la desaparición de las señales características del amiduro, y la aparición de una única señal a δ 73.8 ppm. Ésta corresponde al carbonilo de níquel Ni(CO)<sub>2</sub>(dippe). El análisis mediante cromatografía de gases de la disolución resultante revela la presencia de *N*-acetilpirrolidina como único producto orgánico (Esquema II.7).

Como se ha comentado, el mecanismo de esta reacción de carbonilación implica, probablemente, la inserción migratoria del CO en el enlace Ni-C o Ni-N, seguida de la descomposición de un intermedio inestable mediante eliminación reductora para dar los productos observados.

---

<sup>42</sup> Albuquerque, P. R.; Pinhas, A. R.; Krause Bauer, J. A. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 298, 239.

Aunque la carbonilación de alquilos de Ni(II) de composición Ni(R)(Y)L<sub>2</sub> da lugar a especies acílicas estables cuando Y es haluro o similar,<sup>43</sup> en otros casos los complejos de acilo experimentan con facilidad procesos de eliminación reductora.

#### II.4.3. Reacciones de los complejos de alcóxido y amiduro con heterocumulenos

Numerosos alcóxidos y amiduros metálicos reaccionan con CO<sub>2</sub>, dando origen a productos que resultan de la inserción formal de esta molécula en el enlace M-O o M-N.<sup>44</sup> Esta reacción presenta interés en relación con los procesos que permiten utilizar el CO<sub>2</sub> como fuente de carbono en la síntesis de moléculas orgánicas. Como se discutió en el capítulo introductorio, los estudios realizados sobre esta reacción muestran que su mecanismo no corresponde a una inserción migratoria, sino más bien a un ataque nucleofílico del ligando aniónico sobre el átomo de carbono central del CO<sub>2</sub>. Por esta razón, la reactividad de los alcóxidos y de los amiduros frente al CO<sub>2</sub> permite calibrar el carácter nucleófilo de dichos complejos.

Además del CO<sub>2</sub>, otros heterocumulenos como el CS<sub>2</sub>, los isocianatos o los isotiocianatos reaccionan con las funciones M-O y M-N. Estas reacciones permiten obtener una amplia gama de productos de adición que presentan funciones M-XC(=Y)Z (X, Y = O, S, NR; Z = OR, NR<sub>2</sub>), las cuales presentan diversos modos de coordinación al centro metálico, dependiendo de las características electrónicas y estéricas del mismo. En esta sección se aborda el estudio de las reacciones del amiduro **7** y del *t*-butóxido **4** con los heterocumulenos CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, fenilisocianato y fenilisotiocianato.

##### II.4.3.1. Reacciones del complejo de amiduro **7** con heterocumulenos

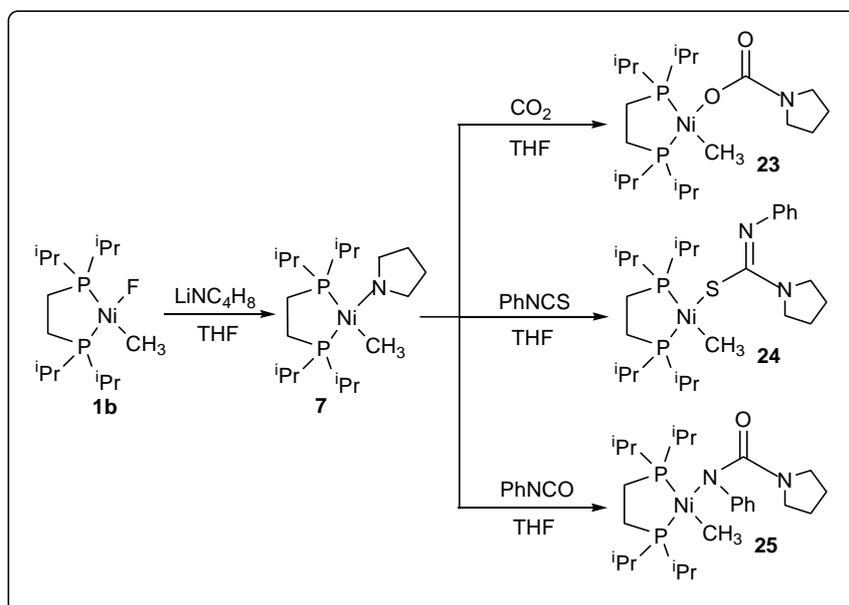
El complejo **7** reacciona fácilmente con CO<sub>2</sub>, PhNCO o PhNCS, originando un solo producto de manera muy selectiva en cada una de estas tres reacciones (Esquema

---

<sup>43</sup> (a) Carmona, E.; González, F.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2108. (b) Komiyama, S.; Akai, Y.; Tamaka, K.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1985**, *4*, 1130.

<sup>44</sup> (a) Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Labella, L.; Marchetti, F.; Pampaloni, G. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3857. (b) Yin, X.; Moss, JR. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27.

II.22). También reacciona con rapidez con  $\text{CS}_2$  a baja temperatura ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ), pero en este caso se obtiene una mezcla compleja de productos, en la que no fue posible identificar ningún componente.



Esquema II.22

Cuando se burbujea  $\text{CO}_2$  seco a través de una disolución de **7** en THF se observa un cambio inmediato de la tonalidad de la disolución desde el rojo a anaranjado. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla, registrado inmediatamente después del tratamiento con  $\text{CO}_2$ , no muestra las señales del producto de partida, y en su lugar aparecen dos nuevas resonancias a  $\delta$  64.8 y 77.7 ppm, correspondientes a un nuevo producto, **23**. Este complejo se obtiene en forma de aceite de color anaranjado, espectroscópicamente puro, al evaporar el disolvente de la reacción, pero no ha sido posible preparar muestras cristalinas o sólidas. Sus espectros de RMN se muestran de acuerdo con su formulación como un carbamato, como se muestra en el Esquema II.22. Así, el espectro de  $^1\text{H}$  muestra, además de las señales correspondientes al ligando dippe, dos multipletes ligeramente ensanchados que integran para 4H cada uno, situados a  $\delta$  1.57 y 3.71 ppm, correspondientes al fragmento pirrolidino, y otra de intensidad 3H a  $\delta$  0.47

ppm, correspondiente al grupo metilo. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ , la señal de metilo se desdobra en un doblete de dobletes ( $^2J_{\text{CP}} = 34$  y  $71$  Hz), por acoplamiento con los átomos de fósforo, lo que indica que este grupo permanece enlazado directamente al átomo de Ni. La señal correspondiente al carbonilo aparece en este mismo espectro como un singlete situado a  $\delta$  161.2 ppm, una posición próxima a la que se encuentra en otros complejos que presentan ligandos carbamato monodentados.<sup>45</sup> Las señales de  $^{31}\text{P}$  del complejo **23** son muy similares a las que se encuentran en otros complejos de tipo Ni(Me)(X)(dippe), como los enolatos **17-19**, o el fenóxido **21**, en los que X es un ligando oxigenado monodentado. Esta coincidencia apoya la estructura que se propone para **23** en el Esquema II.22, en el que el ligando carbamato aparece en un modo de coordinación monodentado, si bien no existe una relación sencilla entre el desplazamiento químico de las resonancias de  $^{31}\text{P}$  y la naturaleza del ligando X en este tipo de complejos.

La reacción del complejo **7** con un equivalente de los heterocumulenos isotiocianato o isocianato de fenilo a  $-78$  °C transcurre con un rápido viraje del color rojo característico del primero a anaranjado, similar al que se observa con  $\text{CO}_2$ . A juzgar por la rapidez con que se produce dicho cambio, la reacción procede de manera casi instantánea a esta temperatura. Los espectros de  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  de las mezclas de reacción indican que ambas reacciones son limpias y selectivas, y conducen a un solo producto, los complejos **24** y **25** respectivamente, cuyas señales se presentan a  $\delta$  80.4 y 73.4 ppm en el primer caso, o a  $\delta$  62.6 y 78.5 ppm en el segundo. Aunque sólo el complejo **24** ha podido ser cristalizado, las muestras sólidas del complejo **25** que se obtienen al evaporar la correspondiente mezcla de reacción presentan pureza suficiente para registrar sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

La asignación estructural definitiva de los complejos **24** y **25** plantea el problema de decidir cuál de los dos posibles productos de inserción, **A** o **B** (Figura II.25), corresponde en cada caso. La marcada diferencia de desplazamiento químico que presentan las señales de  $^{31}\text{P}$  del complejo **24** con las correspondientes a **23**, **25** u otros complejos en los que X es un ligando oxigenado o nitrogenado, indican que el ligando tioureato se enlaza al átomo de níquel a través del átomo de azufre (modo de

---

<sup>45</sup> Blacque, O.; Brunner, H.; Kubicki, M. M.; Leblanc, J. C.; Meier, W.; Moise, C.; Sardorge, A.; Wachter, J.; Zabel, M. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 634.

coordinación **B**), como por otra parte resulta previsible, por la característica afinidad de los elementos del grupo 10 por el azufre (calcofilia), así como por la menor estabilidad que presentaría el doble enlace C=S en la estructura **A**, en comparación con el enlace C=N. La asignación de la estructura de tioureato-S al complejo **24** ha sido confirmada mediante una estructura de rayos X de monocristal (véase más adelante).

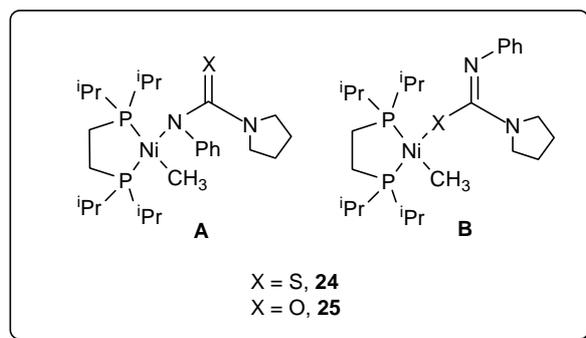


Figura II.25

En el caso del complejo **25**, no ha sido posible obtener cristales adecuados para la difracción de rayos X, y la asignación del modo de coordinación del ligando ureato sobre la base de sus datos espectroscópicos resulta difícil. Sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  presentan una gran similitud con los de **24**, ya que ambos difieren tan sólo en la naturaleza del átomo X (O ó S). La resonancia correspondiente al átomo de carbono del fragmento insertado se presenta casi en la misma posición para ambos complejos (próxima a 161 ppm), lo cual parece sugerir que en ambos casos se da el mismo modo de coordinación. Sin embargo, el desplazamiento químico de la señal análoga es también similar en el compuesto **23**, lo que indica que la posición de ésta es escasamente sensible a la estructura del fragmento X(C=Y)Z. En los compuestos orgánicos que presentan este tipo de grupo funcional se observa un comportamiento similar, y así, el carbono central de las ureas (que presentan una estructura análoga a **A**) resuena casi en la misma posición que los correspondientes carboxamidos de alquilo o arilo (correspondientes a la estructura **B**).<sup>46</sup>

<sup>46</sup> (a) Garratt, P.; Hobbs, C. J.; Wrigglesworth, R. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 829. (b) Gabriele, B.; Salerno, G.;

Los modos de coordinación **A** y **B** difieren en la mayor cercanía o lejanía del grupo fenilo al centro metálico. El análisis de la proximidad espacial de las distintas partes de la molécula se realiza de manera eficaz mediante el análisis de los efectos NOE en el espectro bidimensional NOESY. En el caso del derivado **24**, no se observan, como cabría esperar, picos cruzados de NOE que relacionen las señales del fragmento arílico con las señales del ligando fosfina, pero en el **25** se observa uno de estos picos, que refleja la proximidad de uno de los átomos de hidrógeno *orto* del anillo de fenilo y de un grupo metilo perteneciente al ligando dippe. Esta observación apunta con claridad a una disposición distinta del ligando NC(X)N' en ambos complejos, y favorece la asignación de la configuración **A** al compuesto **25**. También resulta esclarecedor comparar las frecuencias de la banda de absorción asignada a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{X})$  en el espectro infrarrojo, la cual aparece a una frecuencia apreciablemente más alta en **25** ( $1659\text{ cm}^{-1}$ ) que en **24** ( $1539\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual se puede explicar por la presencia en el primer caso de un grupo C=O, en tanto que el segundo presenta un grupo C=NPh. Esta asignación es la que se muestra más conforme con los precedentes bibliográficos, ya que en los complejos mononucleares de los elementos del grupo 10, el ligando ureato presenta frecuentemente el modo de coordinación **A**,<sup>19b,47</sup> que por otro lado es el que se encuentra de manera casi invariable en las ureas o amidas libres, ya que el doble enlace C=O es más estable que el C=N.

Como resultado de los intentos llevados a cabo para aislar una muestra cristalina del complejo **25**, se obtuvo un producto sólido, **25'** cuyo análisis elemental y espectros de RMN indican que se trata de un aducto 1:1 de **25** con la urea HN(Ph)CONC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (Figura II.26). En el espectro bidimensional NOESY de este complejo no se aprecian relaciones NOE entre el protón del grupo NH y las señales correspondientes a los grupos fenilo o pirrolidino del ligando coordinado al metal, aunque resultan claramente visibles las que se dan entre dicho átomo de hidrógeno con otros de la molécula de urea asociada. Esta observación sugiere que esta molécula actúa como donador de puente de hidrógeno hacia el átomo de oxígeno del fragmento coordinado, y no hacia ninguno de los átomos de

---

Mancuso, R.; Costa, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4741.

<sup>47</sup> Ruiz, J.; Rodríguez, V.; Vicente, C.; Pérez, J.; López, G.; Chaloner, P. A.; Hitchcock, P. B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *351*, 114.

nitrógeno. En el mismo espectro bidimensional se aprecian también picos cruzados EXSY, que denotan la existencia de un intercambio lento entre el ligando coordinado y la urea libre.

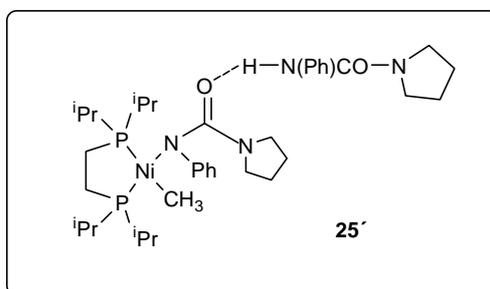


Figura II.26

La Figura II.27 muestra el diagrama ORTEP correspondiente a la estructura molecular del complejo **24**. El átomo de níquel se encuentra en un entorno plano cuadrado ligeramente distorsionado, ya que el grupo metilo se encuentra algo desplazado del plano de coordinación medio, haciendo que el valor del ángulo C1-Ni-P1  $164.24(16)^\circ$ , sea significativamente menor de  $180^\circ$ . La distancia Ni-S ( $2.102(2) \text{ \AA}$ ) es relativamente corta en comparación con la que se encuentra en tiolatos de Ni u otros complejos plano-cuadrados que contienen la agrupación Ni-S-C, que normalmente se halla en torno a  $2.16 \text{ \AA}$ ,<sup>48</sup> pero es similar en otros compuestos en los que el átomo de azufre se enmarca en un fragmento que presenta deslocalización electrónica, como los ditiolenos o los propios tioureatos. La distancia del enlace C2-N1 se puede considerar normal para un enlace doble C=N, pero la del enlace C2-N2 ( $1.333(11) \text{ \AA}$ ) resulta algo corta para un enlace C-N sencillo ( $1.43 \text{ \AA}$ ), lo que denota la esperada deslocalización electrónica en la unidad C(=N)-N.

<sup>48</sup> En una muestra de 3.351 estructuras de complejos plano-cuadrados de níquel de esta clase, contenidas en la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge (2006), sólo 17 presentan distancias Ni-S iguales o inferiores a la que se encuentra en este complejo.

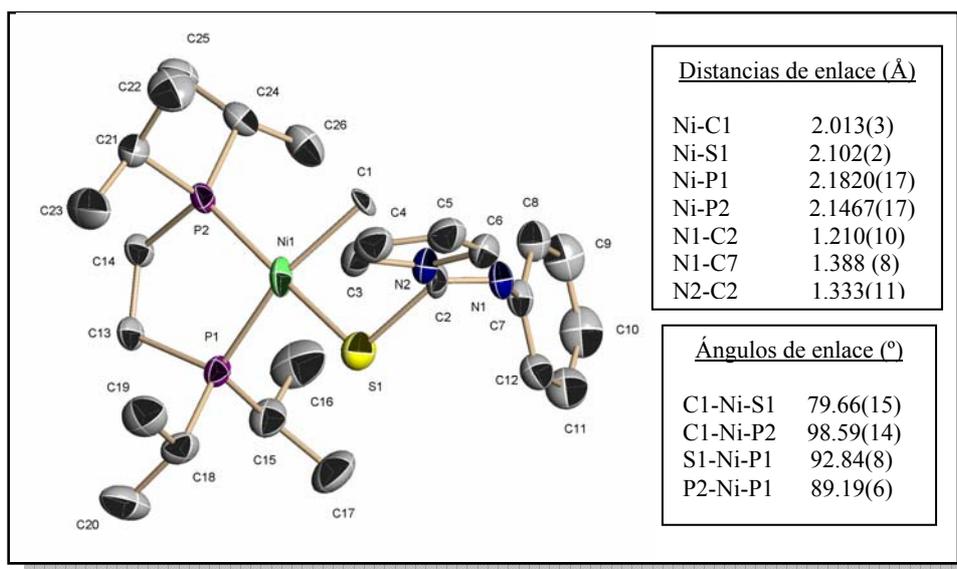


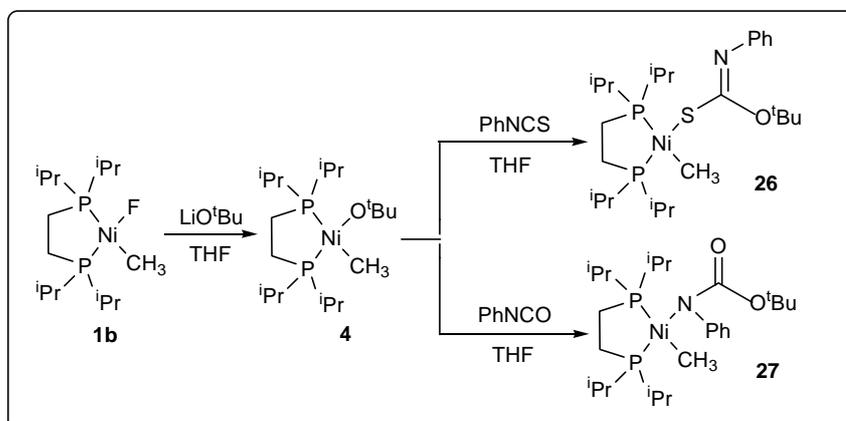
Figura II.27. Representación ORTEP del complejo 24

En conjunto, el fragmento ureato se dispone perpendicularmente al plano de coordinación, lo que permite reducir la congestión estérica. La diferencia entre las longitudes de los enlaces Ni-P1 y Ni-P2 (0.035 Å) es menor que la que se observa en los complejos **1b**, **2** y **17**, en consonancia con la relativamente intensa influencia *trans* del ligando tioureato, que se aproxima a la del grupo metilo. Esta observación está de acuerdo también con los valores relativamente próximos de los desplazamientos de las señales de  $^{31}\text{P}$  de este compuesto. La pequeña, pero apreciable constante de acoplamiento fósforo-fósforo ( $^2J_{\text{PP}} = 11$  Hz) también podría ser indicativa de la ligera distorsión de la geometría de la molécula antes mencionada, pues dicha constante es casi inapreciable en la mayor parte de los complejos presentados en esta memoria, en los que se observa una estructura plano-cuadrada más perfecta.

#### II.4.3.2. Reacciones del complejo de *tert*-butóxido **4** con heterocumulenos

El complejo **4** reacciona con rapidez con  $\text{CO}_2$  o  $\text{CS}_2$ , pero ambas reacciones conducen a la formación de mezclas complejas, en las que no ha sido posible identificar ningún producto. En cambio, las reacciones de este complejo con PhNCS o PhNCO

conducen a la formación selectiva de sendos productos, **26** o **27**, respectivamente, de manera completamente selectiva. Estos complejos son estables y han sido aislados como sólidos microcristalinos con pureza analítica.



Esquema II.23

Las reacciones de **4** con PhNCO o PhNCS no aparejan un cambio de color apreciable (tanto el reactivo como los productos son de color anaranjado), pero su seguimiento mediante espectroscopia de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica que transcurren con velocidades diferentes, y en tanto que la primera se completa en menos de 15 min a la temperatura ambiente, la segunda requiere al menos 4 h. Esta observación está de acuerdo con el mecanismo que implica el ataque directo del heterocumuleno sobre el ligando aniónico, ya que el PhNCO presenta un carácter electrófilo más acusado que el PhNCS. Por el contrario, si operase el mecanismo migratorio, como se supone que ocurre en las reacciones que involucran la inserción de heterocumulenos en enlaces Ni-C,<sup>49</sup> cabría esperar que la reactividad del PhNCS fuese mayor, ya que esta molécula presenta una capacidad de coordinación al átomo de Ni superior a la del PhNCO. Resulta también interesante la comparación de estos resultados con las reacciones casi instantáneas de **7** con ambos heterocumulenos, que confirma la mayor nucleofilia del amiduro, en comparación con el alcóxido.

<sup>49</sup> Cámpora, J.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Palma, P.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Carmona, E. *Organometallics* **1994**, *13*, 1728.

Las características espectroscópicas de los complejos **26** y **27** presentan claras analogías con los de sus análogos nitrogenados **24** y **25**, de lo que cabe deducir que la regioselectividad de la inserción de los heterocumulenos en los enlaces Ni-N y Ni-O es la misma. Así, el espectro de  $^{31}\text{P}$  del derivado de PhNCS presenta dos señales relativamente próximas ( $\delta$  80.0 y 72.5 ppm), con una constante de acoplamiento apreciable ( $^2J_{\text{PP}} = 20$  Hz), características casi idénticas a las que se observan en **24**, y que son consistentes con la coordinación del ligando a través del átomo de azufre y, posiblemente, con una cierta distorsión del entorno de coordinación plano cuadrado de este complejo. Como cabría esperar, las resonancias de fósforo de **27** son casi idénticas a las de su análogo nitrogenado, **25**. Los espectros bidimensionales NOESY resultan también muy útiles para confirmar la regioselectividad de la inserción del PhNCO en el enlace Ni-O, ya que también aquí se pone de manifiesto la proximidad de los protones *orto* del anillo aromático a uno de los grupos metilo del ligando dippe, indicativa de que el átomo de nitrógeno se encuentra unido al de níquel, relación que no se observa en **26**. Por último, la banda de absorción asociada con  $\nu(\text{C}=\text{X})$  aparece a mayor frecuencia en **27** ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) que en **26** ( $1584\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ).

Las estructuras propuestas para los complejos **23-27** confirman la preferencia del átomo de níquel por coordinarse al fragmento  $\text{X}-\text{C}(=\text{Y})$  a través del átomo de naturaleza más blanda ( $\text{S} > \text{N} > \text{O}$ ), establecida previamente en los productos de inserción de heterocumulenos en enlaces Ni-C,<sup>49</sup> y que se ha observado también en complejos de  $\text{Rh}^{50}$  y  $\text{Pd}^{51}$ . También merece la pena mencionar aquí que los complejos **25** y **27** no parecen ser proclives a experimentar procesos de eliminación reductora C-S, al menos a la temperatura ambiente. Ello contrasta con la facilidad con que se da este proceso en los productos de inserción de heterocumulenos sulfurados ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{PhNCS}$ ) en complejos metalacíclicos de Ni.<sup>49</sup>

---

<sup>50</sup> Piraino, P.; Bruno, G.; Tresoldi, G.; Faraone, G.; Bombieri, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2391.

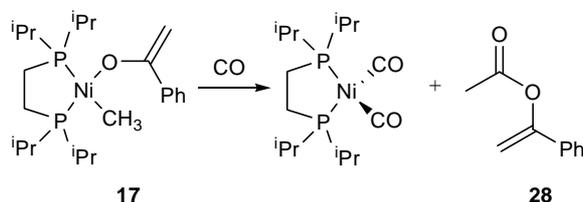
<sup>51</sup> Ruiz, J.; Martínez, M. T.; Florenciano, F.; Rodríguez, V.; López, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3650.

## II. 5. Reactividad de los complejos de enolato

### II.5.1. Reacciones de los complejos de enolato con CO

Además de su interés sintético, la reacción de carbonilación resulta muy útil como herramienta de caracterización. En el caso de los complejos de enolato de níquel que se describen en esta memoria, esta reacción conduce a los correspondientes acetatos de enol, en los que se preserva la estructura original del compuesto orgánico.

Cuando se burbujea CO a través de una disolución del complejo de enolato **17**, se observa una rápida decoloración que va acompañada de la formación de Ni(CO)<sub>2</sub>(dippe) y del acetato del enolato derivado de acetofenona **28**<sup>52</sup> (Esquema II.24).



Esquema II.24

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **28** presenta, además de la señal a δ 2.27 ppm correspondiente al metilo del grupo acetato, un par de dobletes a δ 5.01 y 5.47 ppm (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz), debidas a los dos protones olefínicos. La resonancia que en el espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} aparece a δ 169.2 ppm evidencia la presencia del grupo carbonilo.

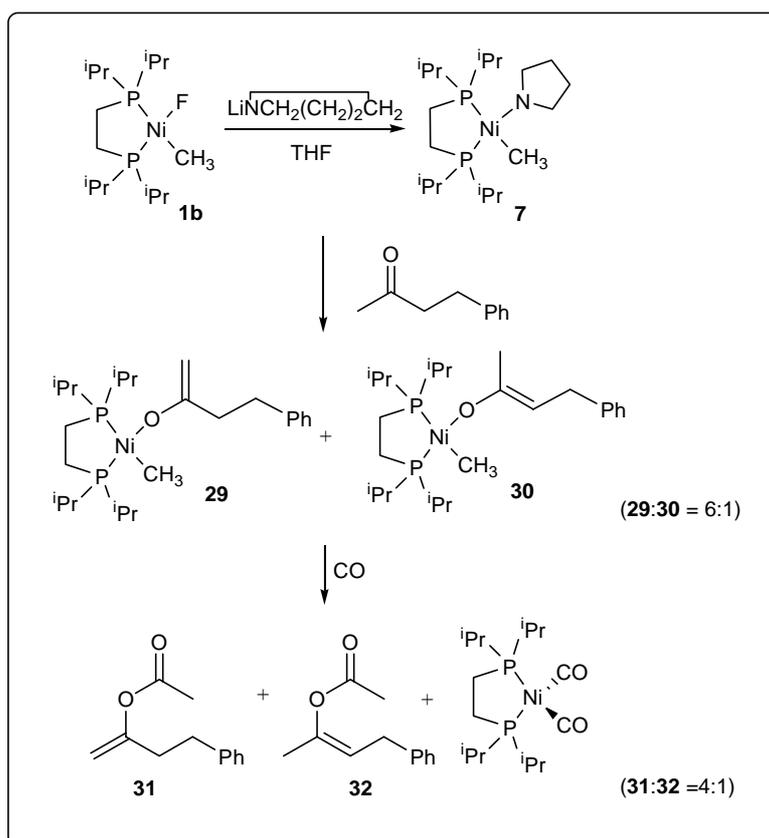
Con objeto de averiguar si la inserción inicial de CO tiene lugar en el enlace Ni-C o en el Ni-O se ha estudiado la reacción del compuesto **17** en tolueno deuterado a -60 °C, con una cantidad aproximadamente equimolar de CO. Al registrar inmediatamente el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se detecta la presencia del producto de partida **17** y Ni(CO)<sub>2</sub>(dippe) en proporción 1:0.25. Este resultado sugiere que los posibles intermedios

<sup>52</sup> Ejemplos de rutas sintéticas que conducen al compuesto **28**: (a) Mitsudo, T.; Watanabe, Y.; Sasaki, T.; Nakanishi, H.; Yamashita, M.; Takegani, Y. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3163. (b) Ruppin, C.; Dixneuf, P. H.; *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6323. (c) Mitsudo, T.; Hori, Y.; Yamakawa, Y.; Watanabe, Y. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2125. (d) Harrison, J. J. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3578.

que se forman tras la inserción de CO son inestables incluso a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dando lugar a los productos de eliminación reductora como únicos productos observados.

Siguiendo un procedimiento similar, se ha utilizado la reacción de carbonilación para investigar la formación de enolatos de níquel sin necesidad de aislar estos compuestos. Así, cuando se hace reaccionar el complejo de amiduro **7** con la metilbencilcetona en THF a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y a continuación se registra el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla de reacción, se detecta la formación de dos productos, **29** y **30**, en proporción 6:1, cuyas señales características ( $\delta$  65.2 y 77.2 ppm las del producto mayoritario y  $\delta$  65.0 y 76.6 ppm las del minoritario) se presentan en posiciones muy próximas a las de los complejos de enolato que se han descrito en la presente memoria. A la temperatura ambiente, se observa que la relación de ambos productos cambia lentamente a lo largo de varias horas, hasta llegar a invertirse. Este comportamiento es consistente con la formación de una mezcla de dos complejos de enolato isómeros bajo condiciones de control cinético (Esquema II.25), la cual evoluciona posteriormente hacia las proporciones dictadas por el equilibrio termodinámico. Es probable que el proceso de isomerización de los enolatos sea catalizado por la presencia de pirrolidina libre, o por pequeñas cantidades de la cetona libre, presentes en el medio de reacción.

La carbonilación de la mezcla de reacción generada a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  conduce a la formación de los correspondientes acetatos de enol, **31** y **32**, los cuales fueron separados del carbonilo  $\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2$  y purificados mediante cromatografía de banda giratoria, aunque no pudieron ser separados los compuestos individuales. La separación cromatográfica puso también de manifiesto la presencia de una pequeña cantidad de *N*-acetilpirrolidina. La formación de este producto puede ser evitada si, antes de llevar a cabo la carbonilación, se elimina la pirrolidina concentrando la disolución de enolatos de Ni hasta sequedad bajo vacío, aunque de este modo aumenta la proporción del producto minoritario.



Esquema II.25

El análisis de los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y bidimensionales de la mezcla de **31**<sup>53</sup> y **32**<sup>54</sup> permiten concluir que el isómero más abundante en el que procede de la desprotonación del grupo metilo de la cetona. Este resultado es similar al que se obtiene en la formación de enolatos con amiduros alcalinos bajo condiciones de control cinético.<sup>55</sup>

El complejo de amiduro **7** reacciona también con la  $\alpha$ -metilciclohexanona a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , originando dos enolatos isómeros en proporción similar a la observada en el caso anterior (6:1, espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ). Sin embargo, la carbonilación de esta mezcla conduce a la *N*-acetilpirrolidina como único producto orgánico.

<sup>53</sup> Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5505.

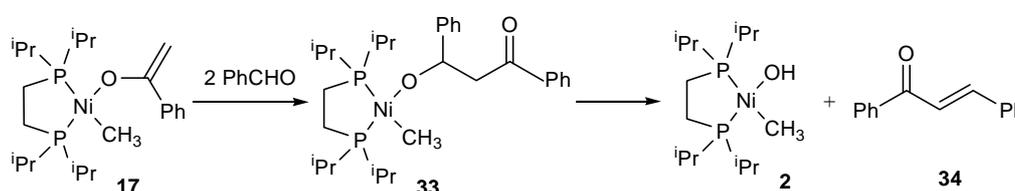
<sup>54</sup> Matschinskaja; Barchasch, *Zh. Obshch. Khim.* **1958**, 28, 2873.

<sup>55</sup> Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Part B*, 3<sup>a</sup> Ed., Plenum Press, Nueva York, **1990**.

## II.5.2. Reacciones de adición del complejo de enolato 17

### II.5.2.1. Reacción del complejo de enolato 17 con benzaldehído

Como se ha comentado en la introducción, las reacciones de condensación aldólica de los enolatos de elementos de transición constituyen uno de los aspectos más interesantes de su reactividad, debido a su posible aplicación en catálisis asimétrica. Aunque se han descrito algunos procesos de esta clase que se propone proceden a través de un intermedio de tipo enolato, son pocos los casos en los que se han conseguido aislar tanto el complejo de enolato como el aldolato producto de la reacción.<sup>36,37a,41b</sup>



Esquema II.26

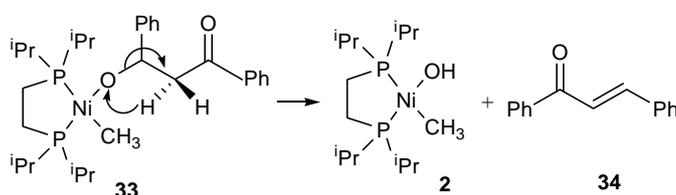
La adición de 1 equivalente de benzaldehído a una disolución del complejo de enolato **17** en benceno deuterado conduce a su conversión parcial en un nuevo complejo, que da lugar a dos dobletes a  $\delta$  63.5 y 76.1 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 7$  Hz) en su espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Para lograr la transformación completa del enolato **17** en el nuevo complejo **33** es necesario emplear 2 equivalentes de benzaldehído (Esquema II.26). Aunque su elevada reactividad no ha permitido su aislamiento, los espectros de RMN realizados a la mezcla de reacción en  $\text{C}_6\text{D}_6$  apoyan la formulación de **33** como un complejo de aldolato de Ni(II).

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , los protones del grupo  $\text{CH}_2$  del ligando aldolato dan lugar a dos señales diferentes a  $\delta$  3.32 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 9.9$  Hz) y 3.47 ppm (t,  $J_{\text{HH}} \approx 10.5$  Hz), debido a su carácter diastereotópico inducido por el centro estereogénico vecino. Estas señales se correlacionan en el espectro de doble dimensión HMQC con la correspondiente resonancia de  $^{13}\text{C}$ , que aparece a  $\delta$  53.4 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Éste muestra también una señal a  $\delta$  73.0 ppm, con acoplamiento con uno de los átomos de fósforo ( $^3J_{CP} = 5$  Hz), atribuible al carbono unido al oxígeno de la unidad Ni-OCH(Ph). El protón metínico de este grupo da lugar a una señal a  $\delta$  5.70 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ .

El seguimiento de esta reacción mediante espectroscopia de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica que el complejo intermedio se consume tras 2 días a la temperatura ambiente, originando el hidróxido **2**, junto con el que aparecen pequeñas cantidades de  $\text{Ni}(\text{Me})_2(\text{dippe})$ ,  $\text{Ni}(\text{dippe})_2$  y otros productos sin identificar. El análisis de la mezcla mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas revela la presencia de *trans*-chalcona, **34** (Esquema II.26). Ésta se obtiene con un 54 % de rendimiento, aunque no se aprecia la formación de otros productos orgánicos.

La formación del compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado en las condiciones rigurosamente anhidras en que se desarrolla la reacción requiere la abstracción de uno de los protones metilénicos del fragmento aldolato en el complejo **33**. La formación de los productos observados podría obedecer a un proceso intramolecular de transferencia de hidrógeno desde la posición metilénica ácida al átomo de oxígeno unido al centro metálico, como se propone en el Esquema II.27, ya que no se ha detectado la liberación del aldol. Sin embargo, no se puede descartar por completo que la transformación transcurra a través de un proceso de tipo intermolecular que implique la deshidratación del aldol libre.

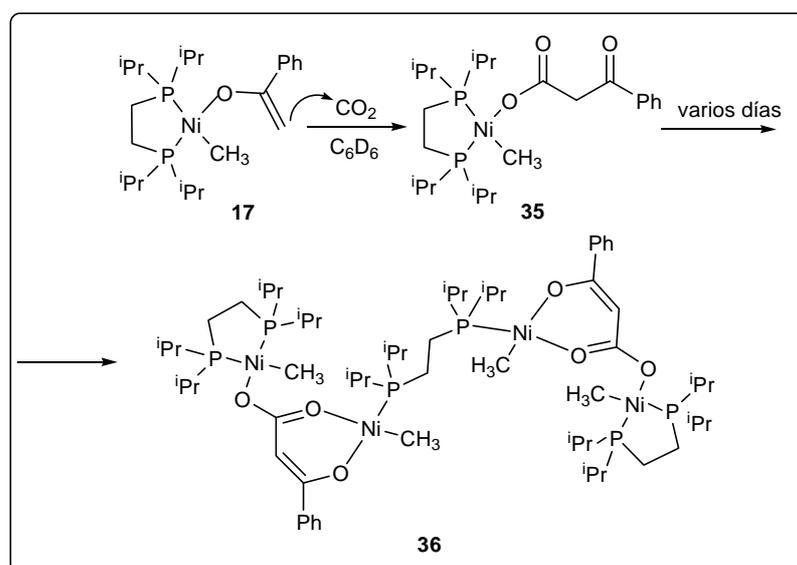


Esquema II.27

II.5.2.2. Reacción del complejo de enolato **17** con CO<sub>2</sub>

Como se ha mencionado con anterioridad, las reacciones de los complejos de elementos de transición que contienen enlaces metal-heteroátomo con pequeñas moléculas insaturadas, como son los heterocumulenos, se han empleado para medir la nucleofilia de tales complejos. En especial, las reacciones con CO<sub>2</sub> poseen un gran interés, debido a que constituyen una ruta sintética para la incorporación del CO<sub>2</sub> en estructuras orgánicas, a través de la formación de nuevos enlaces carbono-carbono o carbono-heteroátomo.

Con objeto de caracterizar de manera más precisa la reactividad de los complejos de enolato, se ha llevado a cabo el estudio de la reactividad del complejo **17** frente al CO<sub>2</sub>. Cuando se añade el volumen correspondiente a 1 equivalente de CO<sub>2</sub> seco a una disolución en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> del complejo de enolato **17** y se registra de manera inmediata el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la mezcla de reacción, se observa que las señales características del producto de partida son sustituidas por otras correspondientes a un nuevo producto, **35**, que se sitúan a δ 67.0 y 78.0 ppm (Esquema II.28).



Esquema II.28

El examen de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **35** revela que se trata de un complejo de benzoilacetato. La unidad  $\text{CH}_2$  da lugar en el espectro de  $^1\text{H}$  a una señal a  $\delta$  4.03 ppm que integra para dos protones, y a una resonancia a  $\delta$  51.2 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Este último muestra dos señales situadas a campo bajo ( $\delta$  169.9 y 194.5 ppm), que evidencian la presencia de dos grupos carbonilo. La reactividad del enolato **17** hacia el  $\text{CO}_2$  contrasta con las que presentan otros complejos de alcóxido o amiduro, los cuales experimentan la inserción formal de este heterocumuleno en el enlace M-X (X = O, N). Por el contrario, la formación del complejo **35** implica el ataque nucleófilo del átomo de carbono  $\beta$  del ligando enolato sobre el átomo central del  $\text{CO}_2$ , y por tanto se puede considerar un proceso afín a la reacción con benzaldehído anteriormente comentada. Ambas reacciones ilustran la reactividad característica de los complejos de enolato, en los que el centro de reactividad nucleofílica se encuentra en una posición remota respecto al centro metálico.

Aunque no ha sido posible aislar este compuesto en forma cristalina, los intentos realizados con este fin condujeron a la obtención de un nuevo producto, **36**. La elevada insolubilidad de este último en los disolventes orgánicos comunes no ha permitido registrar sus espectros de RMN. No obstante, el espectro de IR muestra dos absorciones a 1586 y 1553  $\text{cm}^{-1}$ , características del modo de vibración mixto al que contribuyen los enlaces  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{C}$ , y que son indicativas de la presencia de una  $\beta$ -dicetona coordinada.<sup>56</sup> La asignación de la estructura de **36** ha sido posible gracias al estudio de difracción de rayos X realizado a un cristal obtenido de la mezcla de reacción.

La Figura II.28 muestra el diagrama ORTEP de **36**, cuya estructura consiste en dos unidades idénticas conectadas entre sí a través de una molécula de dippe. Las distancias y ángulos seleccionados que se incluyen en la figura corresponden a la unidad que incluye a los átomos Ni1 y Ni2, y son idénticos a los de la otra mitad de la molécula, debido a la presencia de un centro de inversión. Los cuatro fragmentos metálicos de **36** presentan átomos de Ni(II) en entornos de geometría plano-cuadrada poco distorsionada.

---

<sup>56</sup> (a) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, 5<sup>th</sup> Ed., 1997, p. 91-100. (b) Gnanasoundari, V. G.; Natarajan, K. *Transition Metal Chemistry* **2005**, *30*, 433.

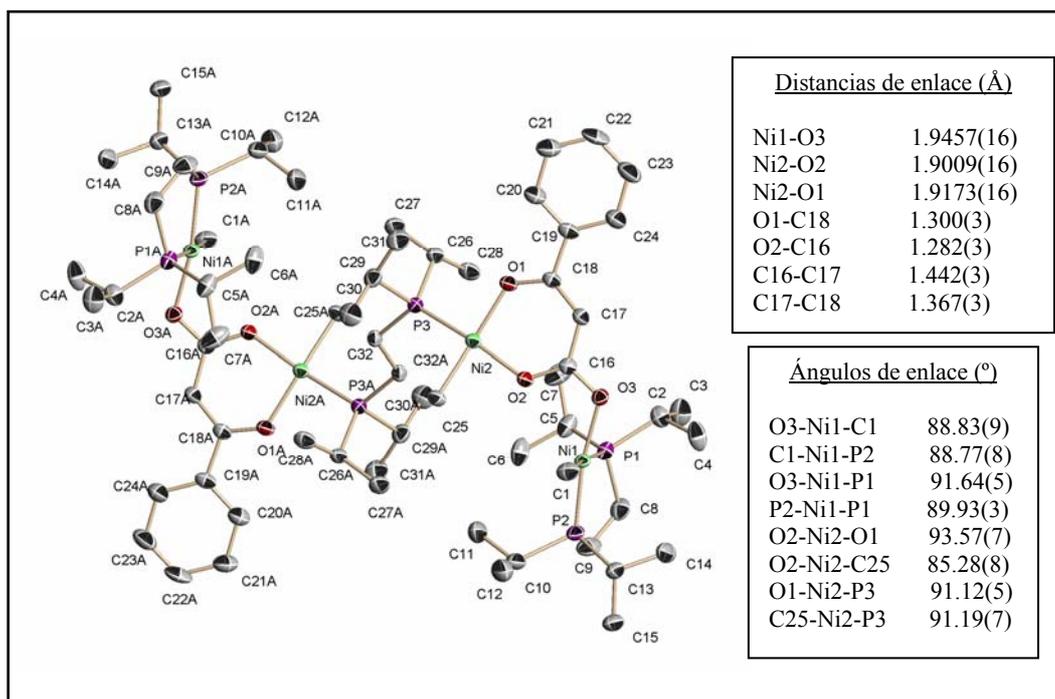
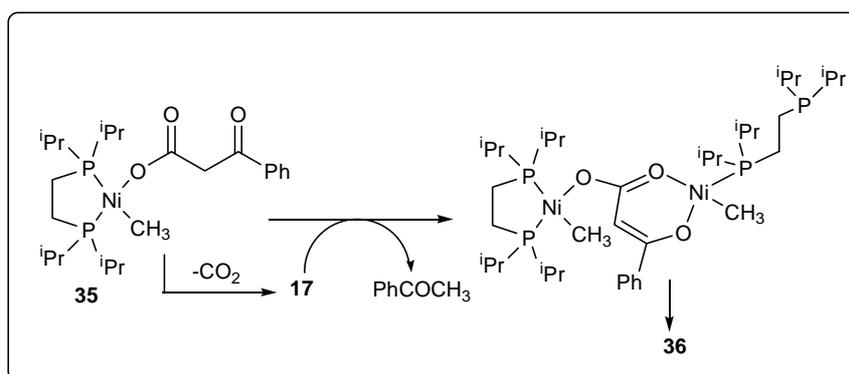


Figura II.28. Representación ORTEP del complejo **36**

Los planos de coordinación de los dos átomos de níquel de cada unidad son perpendiculares entre sí. Mientras que las distancias Ni2-O1 y Ni2-O2 son similares a la que presenta el enlace níquel-oxígeno en el complejo de enolato **17**, la longitud del enlace Ni1-O3 es algo mayor, probablemente debido a efectos estéricos. El anillo aromático de **36** se dispone en el plano de coordinación de Ni2, con lo que se alcanza un grado máximo de conjugación electrónica. Las distancias carbono-oxígeno en los enlaces O2-C16 y O1-C18 se encuentran entre los valores típicos de los enlaces C-O sencillo (1.43 Å) y C=O doble (1.22 Å). Del mismo modo, las longitudes de los enlaces carbono-carbono C16-C17 y C17-C18 presentan valores intermedios entre los enlaces C-C sencillo (1.50 Å) y C=C doble (1.34 Å).

En el Esquema II.29 se representa un posible mecanismo para la transformación del compuesto **35** en el complejo **36**. El proceso requiere, en primer lugar, la pérdida de uno de los protones metilénicos del fragmento orgánico de **35**. El seguimiento de la transformación mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  revela la aparición de cantidades

crecientes de acetofenona en el medio, lo que sugiere la participación del complejo de enolato **17** en el proceso, el cual debe proceder de la descarboxilación del compuesto **35**. La captación de un protón ácido de **35** por parte del enolato **17** podría dar lugar a una especie binuclear mediante la coordinación del fragmento orgánico a través de los dos átomos de oxígeno a la unidad “Ni(CH<sub>3</sub>)(dippe)” procedente de **17**, provocando así la descoordinación de uno de los átomos de fósforo de dicha unidad. La dimerización de esta especie, con pérdida de medio equivalente de dippe, conduciría al complejo tetranuclear **36**.



Esquema II.29

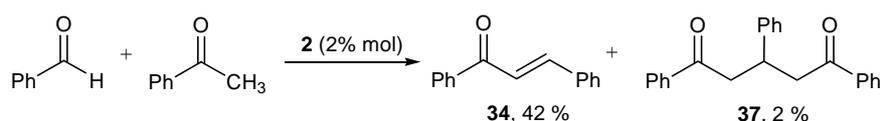
## II.6. Reactividad catalítica de los complejos de hidróxido 2 y amiduro 7

La observación de que los complejos hidróxido, alcóxido o amiduro descritos en el presente trabajo se comportan como bases frente a ácidos muy débiles, como las cetonas, sugiere que los primeros podrían ser empleados como catalizadores en reacciones de condensación aldólica, u otras relacionadas, en las que los complejos de enolato actúan como nucleófilos. Asimismo, los mencionados complejos de níquel podrían actuar en otros procesos catalizados por bases, como la transesterificación. Aunque estas reacciones pueden ser catalizadas por álcalis sencillos, como los hidróxidos alcalinos, hemos considerado de interés investigar la actividad de los complejos de níquel en este tipo de procesos, por varias razones. En primer lugar, los complejos de los

elementos de transición resultan con frecuencia catalizadores más suaves y selectivos, y su estructura puede ser modificada para mejorar los resultados obtenidos, por ejemplo, mediante la introducción de ligandos quirales que permitan llevar a cabo las reacciones con un alto grado de estereoselectividad. En segundo lugar, los catalizadores capaces de llevar a cabo la transformación selectiva de moléculas muy funcionalizadas, especialmente las reacciones de formación de enlaces C-C, presentan un elevado interés por su posible aplicación en la transformación de materias primas procedentes de fuentes naturales, como por ejemplo, los glúcidos o las grasas, en moléculas más complejas con alto valor añadido. Los precedentes bibliográficos que se describen en el capítulo introductorio, y los resultados que se han alcanzado en este trabajo, permiten augurar que los complejos de níquel pueden resultar de gran interés para el desarrollo de aplicaciones como las que se han mencionado.

### II.6.1. Reacciones de condensación aldólica

Como se ha mencionado con anterioridad, el hidróxido **2** reacciona de manera reversible con la acetofenona, con formación del correspondiente complejo de enolato **17**. Con objeto de establecer si **2** podría ser utilizado como precursor catalítico en reacciones de condensación aldólica, se ha estudiado la reacción de una mezcla equimolecular de acetofenona y benzaldehído con una cantidad catalítica de **2**, en THF o bien en ausencia de disolventes. Estas reacciones conducen a la formación del producto de *trans*-chalcona, **34**,<sup>57</sup> y además se obtienen pequeñas cantidades del compuesto **37** (Esquema II.30).

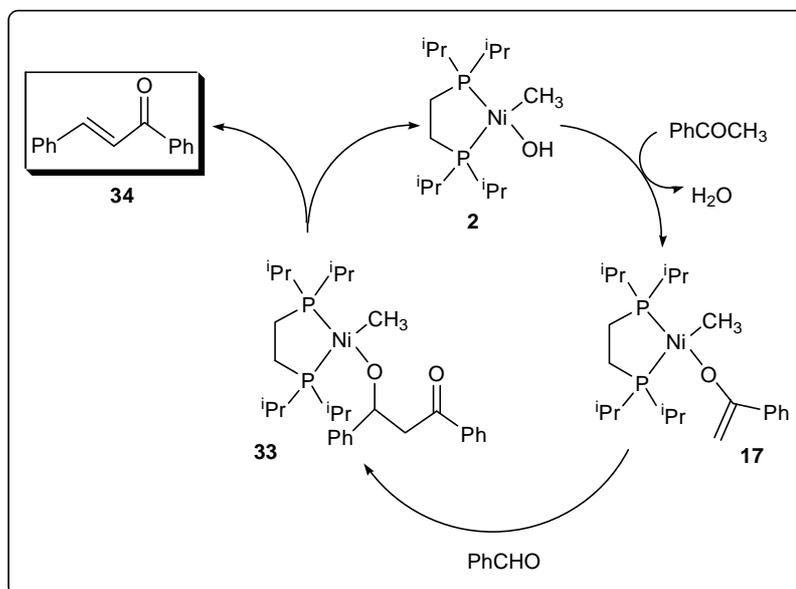


Esquema II.30

<sup>57</sup> Ejemplo de síntesis del compuesto **34** mediante condensación de acetofenona y benzaldehído: Cave, G. W. V.; Raston, C. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 3258.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de la mezcla de reacción en THF se caracteriza por la presencia de las señales del hidróxido **2** y del enolato **17**, aunque a partir de 5 h se detecta la aparición de nuevas señales correspondientes a productos que no se han podido identificar.

En el Esquema II.31 se muestra una posible ruta para la formación del producto mayoritario, **34**. De acuerdo con los resultados obtenidos con anterioridad, el enolato **17** (formado por reacción de **2** con acetofenona), reacciona con benzaldehído originando el complejo **33**, el cual se descompone liberando el producto y regenerando el complejo de hidróxido **2**.

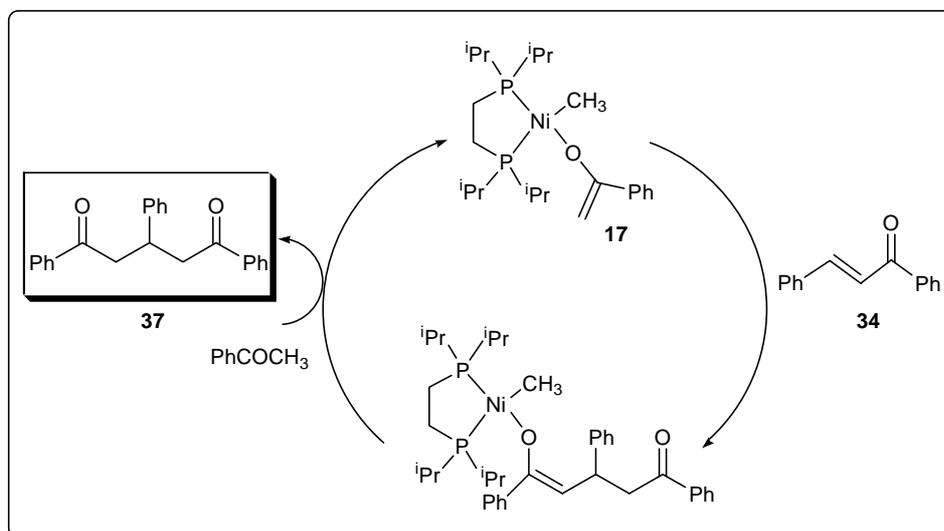


Esquema II.31

La formación del producto minoritario **37** se puede explicar por la adición de Michael del enolato **17** a la *trans*-chalcona, **34**.<sup>58</sup> En nuestro grupo de investigación han sido investigadas reacciones de adición de enolatos de Ni a cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, las cuales conducen a la formación de complejos en los que se retiene la función enol. En el presente caso, se puede postular la formación de un complejo intermedio semejante, cuya

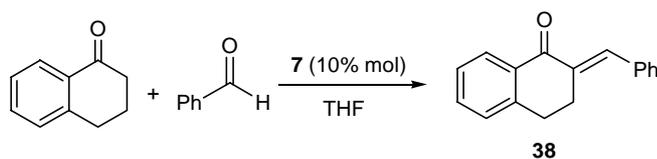
<sup>58</sup> (a) Shimizu, S.; Shirakawa, S.; Suzuki, T.; Sasaki, Y. *Tetrahedron* **2001**, 57, 6169. (b) Marx, A.; Yamamoto, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 178.

estructura se representa en el Esquema II.32. La reacción de este complejo con una fuente de  $H^+$  (como la acetofenona, o el agua liberada en el ciclo catalítico principal) conduciría a la formación de la dicetona **37**.



Esquema II.32

La reactividad del amiduro **7** frente a distintos tipos de cetonas permite emplear este complejo como un instrumento para generar de manera fácil y cuantitativa los correspondientes complejos de enolato. Estos, a su vez, pueden participar en reacciones de condensación aldólica típicas. Así, la adición de una mezcla equimolecular de 10 equivalentes de  $\alpha$ -tetralona y benzaldehído a una disolución de 1 equivalente de **7** en THF, conduce a la formación del correspondiente producto de condensación, **38**,<sup>59</sup> que se aísla con un rendimiento del 45 %. No se ha observado en este caso la formación de subproductos minoritarios (Esquema II.33).

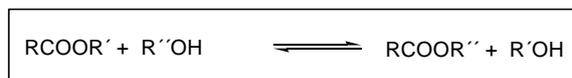


Esquema II.33

<sup>59</sup> Yahagisawa, A.; Goudu, R.; Arai, T. *Org. Lett.* **2004**, 23, 4281.

## II.6.2. Transesterificación

La transesterificación es un proceso que transforma un éster en otro mediante el intercambio de los grupos alcóxido de ambos, como se resume en el Esquema II.34.



Esquema II.34

Esta reacción ha sido ampliamente utilizada para la obtención de ésteres, ya que en muchas ocasiones resulta más conveniente que la síntesis a partir de ácidos carboxílicos y alcoholes.<sup>60</sup> Por ello, en las últimas décadas la transesterificación ha sido objeto de numerosas investigaciones orientadas al desarrollo de nuevos catalizadores que superen en eficiencia y selectividad a los ácidos y bases tradicionalmente empleados. Así por ejemplo, en los últimos años se han descrito sistemas catalíticos basados en la reacción de transesterificación mediados por iminofosforanos<sup>61</sup> o carbenos.<sup>62</sup> Sin embargo, a pesar de la extendida utilización de catalizadores metálicos como los alcóxidos de titanio ( $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ), los ejemplos de complejos organometálicos empleados para este fin son muy escasos.<sup>63</sup>

El resultado obtenido en el estudio de la reacción del complejo de amiduro **7** con acetato de fenilo (apartado II.3.2.3) sugirió la posibilidad de investigar la capacidad de los complejos de Ni para catalizar las reacciones de transesterificación. Con este fin, se ha investigado la conversión del isobutirato de etilo en el correspondiente éster metílico, empleando el complejo de hidróxido **2** como catalizador. La adición de 5 mol % de este complejo a una disolución del éster en metanol permite completar la reacción bajo condiciones muy suaves (40 °C). El análisis de la mezcla mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas permite confirmar que, al cabo de 24 h, los únicos

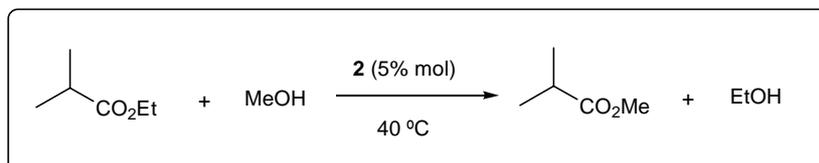
<sup>60</sup> Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449.

<sup>61</sup> Ilankumaran, P.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9063.

<sup>62</sup> Grasa, G. A.; Kissling, R. M.; Nolan, S. P.; *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583.

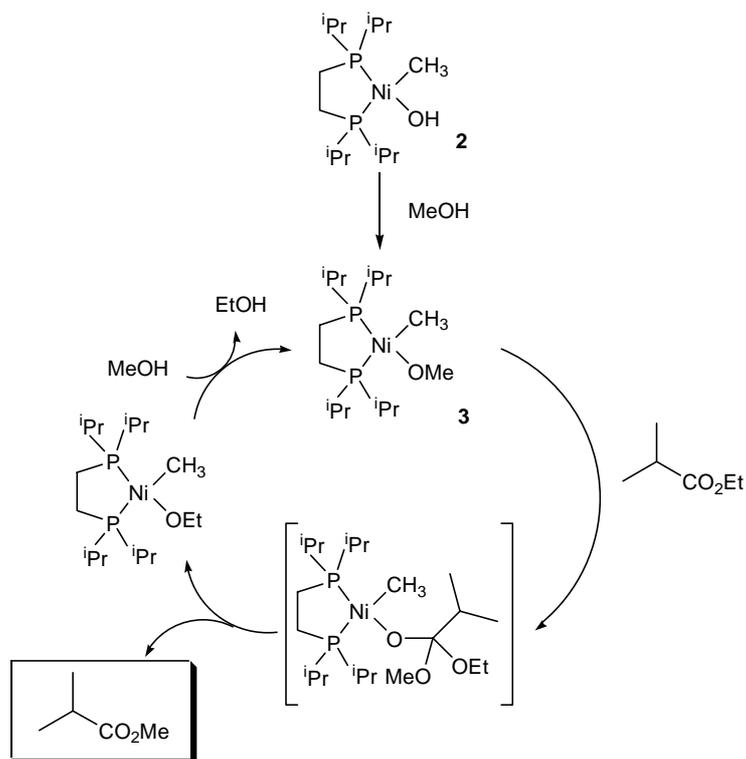
<sup>63</sup> Ishii, Y.; Takeno, M.; Kawasaki, Y.; Muromachi, A.; Nishiyama, Y.; Sakaguchi, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3088.

productos son isobutirato de metilo y etanol en partes iguales (Esquema II.35). Por otra parte, el seguimiento de la reacción mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra la permanencia del metóxido **3** a lo largo de todo el proceso, el cual se mantiene inalterado durante la mayor parte del experimento.



Esquema II.35

En el Esquema II.36 se representa una posible ruta para la formación de los productos observados.



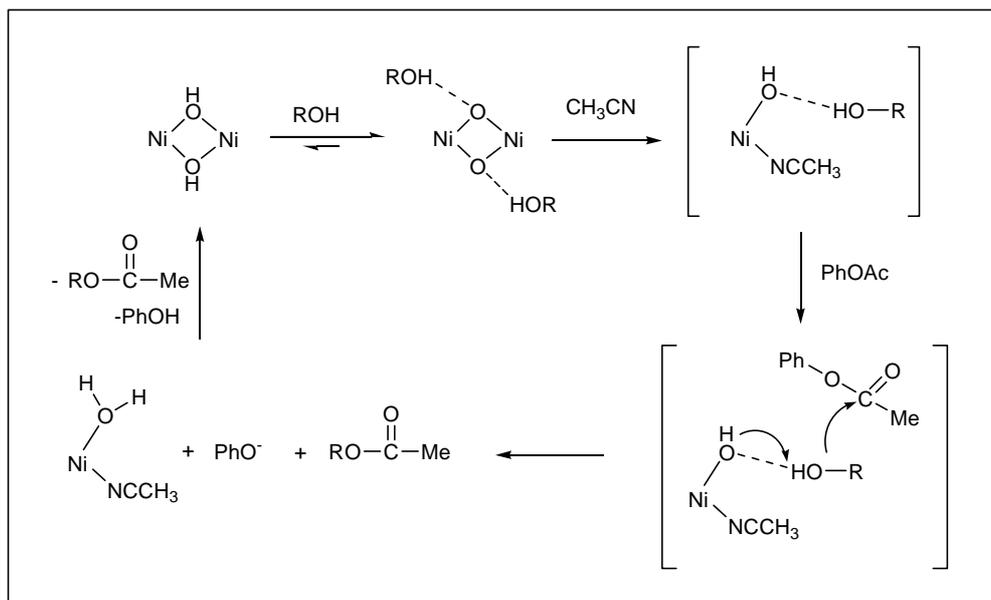
Esquema II.36

La primera etapa consiste, como ya se ha mencionado, en la conversión del hidróxido **2** en el metóxido **3**, cuyo ataque sobre el isobutirato de etilo conduce a la formación del éster metílico y etóxido de níquel. Este último se equilibra rápidamente con el disolvente, regenerando el complejo **3** y liberando etanol. La etapa limitante de la velocidad de reacción es probablemente la reacción del éster con **3**, por lo que las demás complejos de Ni que participan en el ciclo permanecen en concentraciones demasiado bajas para ser detectadas. Resulta necesario destacar que la reacción de transesterificación es un proceso reversible, por lo que todas las etapas del ciclo catalítico son a su vez reversibles. Sin embargo, al encontrarse el metanol en gran exceso, la posición del equilibrio se encuentra desplazada a favor de los productos.

Ito y col. han propuesto un mecanismo diferente para una reacción de transesterificación catalizada por un hidróxido de Ni(II) de composición  $[(\text{tpa})\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2\text{Ni}(\text{tpa})](\text{ClO}_4)_2$  (tpa = tris(2-piridilmetil)amina).<sup>64</sup> Como se describe en el Esquema II.37, la asociación del hidróxido de Ni a través de puentes de hidrógeno a una molécula de alcohol incrementa la nucleofilia de la última, favoreciendo el ataque de ésta sobre el éster. Los espectros UV-VIS apoyan el mecanismo propuesto, ya que se han identificado las bandas correspondientes a las especies hidroxilo y aquo, pero no alcóxido. Sin embargo, los autores no descartan por completo la participación en el proceso de un alcóxido de composición  $[\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{tpa})\text{OR}]^+$  generado por reacción del complejo de hidróxido con el alcohol. Esta situación difiere en lo sustancial de nuestro sistema, en el que la detección del metóxido **3** como especie predominante indica que la reacción progresa a través del mecanismo descrito en el Esquema II.36.

---

<sup>64</sup> Ito, M.; Sakai, K.; Tsubomura, T.; Takita, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 239.



Esquema II.37

### **III. PARTE EXPERIMENTAL**



Las preparaciones de los compuestos que se describen en la presente memoria se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos. Los disolventes se han empleado recién destilados, anhidros y desoxigenados.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos se han realizado en el Servicio de Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en un espectrómetro Bruker modelo Vector 22, y los de RMN en los espectrómetros Bruker modelos DPX-300, DRX-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  se han determinado con respecto al  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) y  $\text{CCl}_3\text{F}$ , respectivamente, usados como referencia externa, mientras que los de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del disolvente empleado en cada caso como referencia interna.

Los análisis cromatográficos se han llevado a cabo en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 series, y los análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas en un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas Thermoquest Automass Multi.

Los estudios de difracción de rayos X han sido llevados a cabo por la Dra. Claudia Graiff del *Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica* de la Universidad de Parma (Italia), y por el Dr. Eleuterio Álvarez del *Instituto de Investigaciones Químicas* de Sevilla.

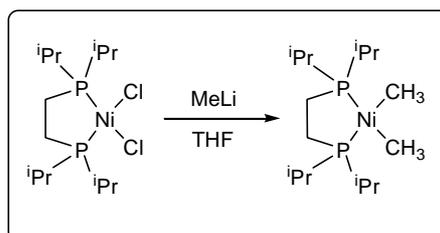
La difosfina 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano<sup>A</sup> y el compuesto  $\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{dippe})^{\text{B}}$  se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía.

---

<sup>A</sup> Fryzuk, M. D.; Jones, T.; Einstein, F. W. B. *Organometallics* **1984**, *3*, 185.

<sup>B</sup> Scott, F.; Krueger, C.; Betz, P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 113.

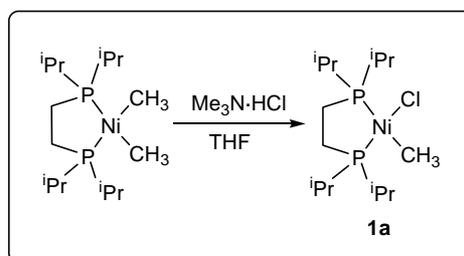
### III.1. Preparación del producto de partida Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe)



#### Síntesis del complejo Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe)

Sobre una suspensión de 1.96 g (5 mmol) de Ni(Cl)<sub>2</sub>(dippe) en 30 mL de THF, enfriada a -78 °C, se añaden 7.1 mL de una disolución 1.4 M (10 mmol) de MeLi en Et<sub>2</sub>O. Tras 15 minutos de agitación a temperatura ambiente, se evapora el disolvente bajo presión reducida y se extrae el residuo con 40 mL de éter. Al concentrar la disolución y enfriar a -20 °C se obtiene el producto en forma de cristales de color amarillo. (Rdto: 85 %)

### III.2. Preparación de los halometilcomplejos Ni(Me)(Cl)(dippe) (1a) y Ni(Me)(F)(dippe) (1b) y del complejo Ni(Me)(OTf)(dippe) (1c)



**Síntesis del complejo 1a**

600 mg de Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe) (1.7 mmol) se disuelven en 5 mL de THF y se añaden a temperatura ambiente sobre una suspensión de 167 mg de (Me)<sub>3</sub>N·HCl (1.7 mmol) en 10 mL de THF. Se agita la mezcla durante 4 horas y, posteriormente, se evapora el disolvente bajo vacío. El residuo se extrae con 10 mL de THF. El producto se obtiene como un sólido anaranjado al concentrar la disolución. (Rdto: 71 %)

**Datos analíticos y espectroscópicos**

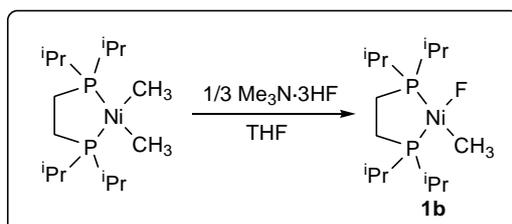
(1a) Sólido cristalino de color naranja.

Peso molar: 371.5 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>ClNiP<sub>2</sub>: C, 48.49; H, 9.50; Exp.: C, 48.64; H, 9.33

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Ia

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Ib

**Síntesis del complejo 1b**

Sobre una disolución de 702 mg (2 mmol) de Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe) en 10 mL de THF, enfriada a -78 °C, se añaden 2.7 mL (0.6 mmol) de una disolución 0.25 M de Et<sub>3</sub>N·3HF en THF. Se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se evapora el disolvente hasta sequedad. El residuo se extrae con 10 mL de THF, se filtra y se reduce parcialmente el volumen de la disolución. Al enfriar a -20°C se obtiene el producto en forma de cristales de color naranja. (Rdto: 78%)

### Datos analíticos y espectroscópicos

(1b) Sólido cristalino de color anaranjado.

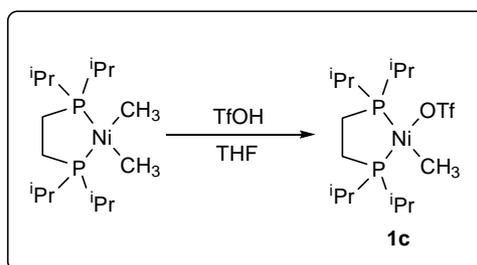
Peso molar: 355.1 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>FNiP<sub>2</sub>: C, 50.74; H, 9.94; Exp.: C, 50.52; H, 9.99

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Ia

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Ib

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 376 MHz): -224.0 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>FP</sub> = 117 y 50 Hz)



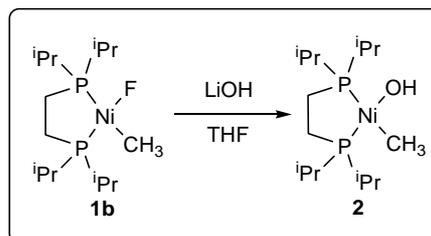
### Síntesis del complejo 1c

Sobre una disolución de 350 mg (1 mmol) de Ni(Me)<sub>2</sub>(dippe) en 10 mL de THF, enfriada a -78 °C, se añaden 7.7 mL (1 mmol) de una disolución 0.13 M de ácido triflico en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se registra el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la mezcla, el cual revela la conversión cuantitativa del complejo de dimetilo en el nuevo producto **1c**.

### Datos espectroscópicos

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (THF, 121 MHz): δ(ppm) 65.6, s; 77.8, s.

### III.3. Preparación del complejo de hidróxido Ni(Me)(OH)(dippe) (2)



Se adicionan 355 mg (1 mmol) del complejo **1b** disueltos en 10 mL de THF sobre una disolución de LiOH en THF, enfriada a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La disolución de LiOH se prepara previamente añadiendo 0.6 mL de una disolución 1.6 M de  $^n\text{BuLi}$  (1 mmol) en hexano a 18  $\mu\text{L}$  de agua (1 mmol) disueltos en 10 mL de THF. Se agita la mezcla dejando alcanzar la temperatura ambiente. A continuación, se evapora el disolvente bajo presión reducida. El residuo se extrae con 15 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ , y se filtra. El producto cristaliza de esta disolución, tras enfriar a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en forma de cristales de color naranja. (Rdto: 70 %)

#### Datos analíticos y espectroscópicos

(2) Sólido cristalino de color naranja.

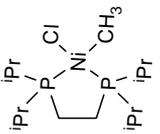
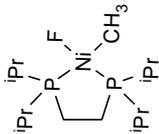
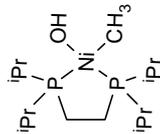
Peso molar: 353.1 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{NiOP}_2$ : C, 51.02; H, 10.28; Exp.: C, 50.85; H, 10.22

$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla Ia

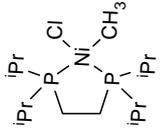
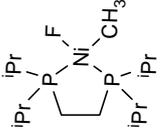
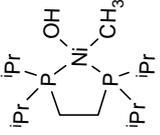
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla Ib

TABLA Ia: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **1a**, **1b** y **2**

COMPUESTO	$^1\text{H}$		$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
 <p><b>1a</b></p>	-0.10 (t, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.7$ )	<p>dippe</p> <p>1.18 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 12.7</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.2</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.24 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 13.8</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.2</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.31 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.5</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 6.7</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.36 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.2</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.0</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)                      2.23 (m, 4H, CH)</p>	69.4, d 81.1, d ( $^2J_{\text{PP}} = 10$ )
 <p><b>1b</b></p>	0.47 (m, 3H)	<p>dippe</p> <p>0.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)                      0.82 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 13.3</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.0</math>, CH<sub>3</sub>)                      0.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)                      1.02 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 12.8</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.1</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.10 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.5</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.2</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.41 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.0</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.1</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.63 (m, 2H, CH)                      1.92 (m, 2H, CH)</p>	64.6, d ( $^2J_{\text{PP}} = 50$ ) 78.4, d ( $^2J_{\text{PP}} = 117$ )
 <p><b>2</b></p>	0.18 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.9, 4.4$ )  -0.49 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.0, 3.0$ )	<p>dippe</p> <p>0.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)                      0.83 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 9.9</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.0</math>, CH<sub>3</sub>)                      0.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)                      1.03 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 12.5</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.1</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.10 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.2</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.2</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.51 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.1</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.2</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.68 (m, 2H, CH)                      2.13 (m, 2H, CH)</p>	68.6, d 77.3, d ( $^2J_{\text{PP}} = 9$ )

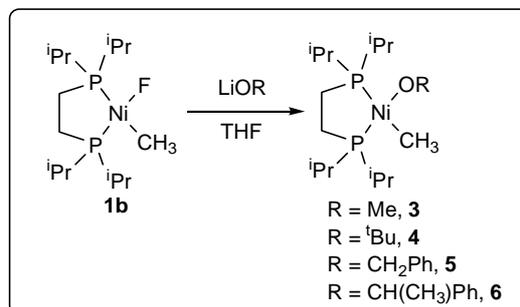
Espectros de **1a** ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz) registrados en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Espectros de **1b** y **2** ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz) registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA Ib: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **1a**, **1b** y **2**

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>1a</b></p>	-0.29 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 73, 37$ )	17.7 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 19, ^2J_{\text{CP}} = 11, \text{CH}_2$ ) 18.7 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4, \text{CH}_3$ ) 20.3 (s, CH <sub>3</sub> ) 24.4 (t, $J_{\text{CP}} = 24, \text{CH}_2$ ) 24.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 17, \text{CH}$ ) 26.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29, \text{CH}$ )
 <p style="text-align: center;"><b>1b</b></p>	2.8 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 83, 37$ )	16.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 19, ^2J_{\text{CP}} = 11, \text{CH}_2$ ) 18.5 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.9 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5, \text{CH}_3$ ) 19.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2, \text{CH}_3$ ) 24.0 (d, $J_{\text{CP}} = 13, \text{CH}$ ) 24.5 (t, $J_{\text{CP}} = 24, \text{CH}_2$ ) 25.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28, \text{CH}$ )
 <p style="text-align: center;"><b>2</b></p>	-0.6 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 82, 32$ )	15.7 (t, $J_{\text{CP}} = 19, \text{CH}_2$ ) 16.9 (t, $J_{\text{CP}} = 16, \text{CH}_2$ ) 18.0 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.3 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.3 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.4 (s, CH <sub>3</sub> ) 23.7 (m, CH) 24.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 25, \text{CH}$ )

Espectros de **1a** (75 MHz) registrados en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Espectros de **1b** (100 MHz) y **2** (75 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

### III.4. Preparación de los complejos de alcóxido de composición Ni(Me)(OR)(dippe) (3, 4, 5 y 6)



#### Síntesis del complejo 4

0.26 mL de una disolución 1.7 M de <sup>n</sup>BuLi (0.45 mmol) en hexano se añaden a -78 °C sobre 47 µL de *tert*-butanol (0.49 mmol) disueltos en 5 mL de THF. La mezcla se agita hasta que alcanza la temperatura ambiente, y se adiciona entonces sobre una disolución de 160 mg del complejo **1b** (0.45 mmol) en 5 mL de THF enfriada a -78 °C. Cuando se recupera la temperatura ambiente, se evapora hasta sequedad, y el residuo se extrae con 0.8 mL de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y se centrifuga, obteniéndose una disolución de color rojo del producto **4** puro. Los intentos de cristalizar el producto desde hexano o pentano fracasaron debido a su elevada solubilidad en estos disolventes.

#### Datos espectroscópicos

**(4)** Aceite de color rojo oscuro.

Peso molar: 409.2 g/mol

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla IIa

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla IIb

**Síntesis de los complejos 3, 5 y 6**

Los complejos **3**, **5** y **6** se preparan de manera similar, sustituyendo el *terc*-butanol por metanol, alcohol bencílico y *sec*-fenetil alcohol, respectivamente. Los complejos **3** y **5** cristalizan de Et<sub>2</sub>O a -20 °C, y **6** de una disolución de pentano enfriada a -80 °C. (Rdto: **3**: 45 %, **5**: 62 %, **6**: 58 %)

**Datos analíticos y espectroscópicos**

**(3)** Sólido cristalino de color naranja.

Peso molar: 367.1 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>NiOP<sub>2</sub>: C, 52.35; H, 10.43; Exp.: C, 52.40; H, 10.45

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla IIa

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla IIb

**(5)** Sólido de color naranja.

Peso molar: 443.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>NiOP<sub>2</sub>: C, 59.62; H, 9.55; Exp.: C, 59.16; H, 9.53

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla IIIa

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla IIIb

**(6)** Sólido de color naranja.

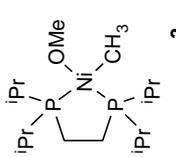
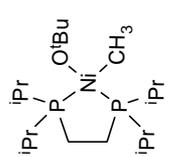
Peso molar: 457.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>NiOP<sub>2</sub>: C, 60.42; H, 9.70; Exp.: C, 59.82; H, 9.88

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla IIIa

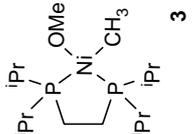
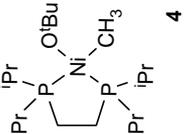
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla IIIb

TABLA IIa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **3** y **4**

COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	OR	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	4.08 (s, 3H)	0.23 (sa, 3H)	0.84 (m, 6H, CH <sub>3</sub> ) 1.07 (m, 12H, CH <sub>3</sub> ) 1.45 (m, 6H, CH <sub>3</sub> ) 1.70 (m, 2H, CH) 2.05 (m, 2H, CH)	63.6, d 75.5, d ( $^2J_{\text{pp}} = 8$ )
 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>	1.69 (s, 9H, CH <sub>3</sub> )	0.22 (t, 3H, * $J_{\text{pp}} = 5.7$ )	0.68 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 0.86 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 12.7$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , CH <sub>3</sub> ) 1.01 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 11.9$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , CH <sub>3</sub> ) 1.14 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.1$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , CH <sub>3</sub> ) 1.49 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 16.9$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , CH <sub>3</sub> ) 2.05 (m, 2H, CH)	60.5, d 70.4, d ( $^2J_{\text{pp}} = 11$ )

Espectros de **3** y **4** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  121 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA IIb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  de los compuestos 3 y 4

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$		
	OR	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	52.9 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 4, OCH <sub>3</sub> )	-1.8 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 73, 33)	16.2 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 16, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 12, CH <sub>2</sub> ) 18.1 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.2 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 5, CH <sub>3</sub> ) 19.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 3, CH <sub>3</sub> ) 23.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14, CH) 24.1 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 25, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 22, CH <sub>2</sub> ) 24.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 25, CH)
 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>	35.9 (s, OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 70.1 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 4, OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-8.3 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 80, 36)	15.6 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 15, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 12, CH <sub>2</sub> ) 18.1 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.2 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 6, CH <sub>3</sub> ) 19.6 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 3, CH <sub>3</sub> ) 23.5 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14, CH) 24.7 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 26, CH)

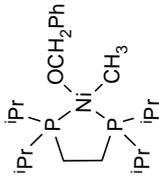
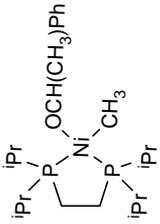
Espectros de **3** y **4** (75 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ en ppm y J en Hz).

TABLA IIIa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 5 y 6

COMPUESTO	$^1\text{H}$				$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	OR	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe		
<p style="text-align: center;">5</p>	5.20 (d, 2H, $^4J_{\text{HP}} = 3.2$ , OCH <sub>2</sub> ) 7.18 (m, 1H, C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.39 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ , C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 7.86 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ , C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> )	0.18 (t, 3H, $J_{\text{HP}} = 5.0$ )	0.77 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 0.84 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 12.8$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , CH <sub>3</sub> ) 0.98 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 12.2$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , CH <sub>3</sub> ) 1.10 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.3$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , CH <sub>3</sub> ) 1.42 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.0$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , CH <sub>3</sub> ) 1.68 (m, 2H, CH) 2.04 (m, 2H, CH)	64.1, d 75.5, d ( $^2J_{\text{PP}} = 8$ )	
<p style="text-align: center;">6</p>	1.76 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ , OCHCH <sub>3</sub> ) 5.27 (sa, 1H, OCHCH <sub>3</sub> ) 7.19 (m, 1H, C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.40 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ , C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 7.87 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> )	0.06 (t, 3H, $^*J_{\text{HP}} = 5.1$ )	0.79 (m, 6H, CH <sub>3</sub> ) 1.02 (m, 6H, CH <sub>3</sub> ) 1.40 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.0$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , CH <sub>3</sub> ) 1.52 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 14.5$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , CH <sub>3</sub> ) 1.63 (m, 2H, CH) 2.08 (m, 2H, CH)	63.2, d 75.2, d ( $^2J_{\text{PP}} = 7$ )	

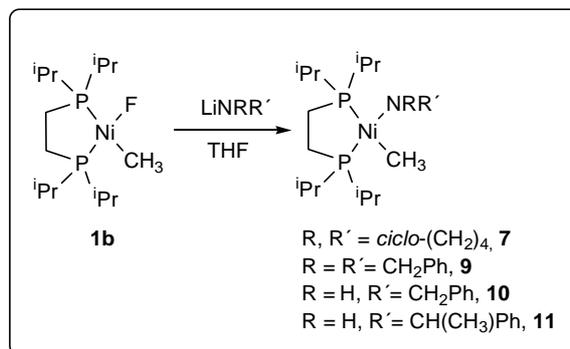
Espectros de **5** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  121 MHz) y **6** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA IIIb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 5 y 6

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		
	OR	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>5</b></p>	66.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5$ , OCH <sub>2</sub> ) 124.7 (s, C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 126.7 (s, C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> ) 151.1 (s, C <sub>ar</sub> )	-2.2 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 72, 34$ )	16.1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 17, ^2J_{\text{CP}} = 12$ , CH <sub>2</sub> ) 18.1 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.2 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6$ , CH <sub>3</sub> ) 19.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3$ , CH <sub>3</sub> ) 23.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14$ , CH) 23.9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 25, ^2J_{\text{CP}} = 22$ , CH <sub>2</sub> ) 24.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 26$ , CH)
 <p style="text-align: center;"><b>6</b></p>	30.6 (s, OCHCH <sub>3</sub> ) 69.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5$ , OCHCH <sub>3</sub> ) 124.7 (s, C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 126.5 (s, C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> ) 155.4 (s, C <sub>ar</sub> )	-3.3 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 72, 34$ )	18.0 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.5 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4$ , CH <sub>3</sub> ) 19.6 (s, CH <sub>3</sub> ) 23.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 13$ , CH) 23.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15$ , CH) 24.9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 26, ^2J_{\text{CP}} = 8$ , CH <sub>2</sub> )

Espectros de **5** y **6** (75 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ en ppm y J en Hz).

### III.5. Preparación de los complejos de amiduro de composición Ni(Me)(NRR')(dippe) (7, 9, 10 y 11)



#### Síntesis del complejo 7

0.22 mL de una disolución 1.6 M de  ${}^n\text{BuLi}$  (0.35 mmol) en hexano se añaden a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  sobre 32  $\mu\text{L}$  de pirrolidina (0.35 mmol) disueltos en 3 mL de THF. La mezcla, de color púrpura, se agita hasta que alcanza la temperatura ambiente, y se adiciona sobre una disolución de 123 mg del complejo **1b** (0.35 mmol) en 3 mL de THF enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Datos espectroscópicos

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (THF, 121 MHz):  $\delta$  (ppm) 55.7, d; 72.3, d;  ${}^2J_{\text{PP}} = 8\text{ Hz}$ .

#### Síntesis de los complejos 9, 10 y 11

0.15 mL de una disolución 1.6 M de  ${}^n\text{BuLi}$  (0.25 mmol) en hexano se añaden a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  sobre 50  $\mu\text{L}$  de dibencilamina (0.25 mmol) disueltos en 3 mL de THF. La mezcla, de color púrpura, se agita hasta que alcanza la temperatura ambiente, y se adiciona sobre una disolución de 90 mg del complejo **1b** (0.25 mmol) en 3 mL de THF enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando se recupera la temperatura ambiente, se evapora hasta sequedad, y el residuo se extrae con 0.8 mL de  $\text{C}_6\text{D}_6$  y se centrifuga, obteniéndose una disolución de color rojo del

producto **9** puro. La elevada solubilidad de este compuesto, junto con su tendencia a descomponerse mediante  $\beta$ -eliminación de hidrógeno imposibilita su cristalización.

El complejo **10** se prepara de manera similar, sustituyendo la dibencilamina por bencilamina. El producto no pudo cristalizarse debido a su elevada solubilidad en los disolventes orgánicos.

El complejo **11** se sintetiza empleando *sec*-fenetilamina en lugar de dibencilamina. Cristaliza de pentano a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  en forma de cristales de color rojo oscuro.

### Datos analíticos y espectroscópicos

**(9)** Aceite de color rojo oscuro.

Peso molar: 532.3 g/mol

$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla IVa

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla IVb

**(10)** Aceite de color rojo oscuro.

Peso molar: 442.2 g/mol

$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla IVa

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla IVb

**(11)** Sólido cristalino de color rojo oscuro.

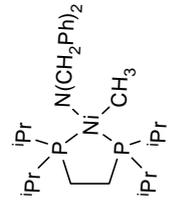
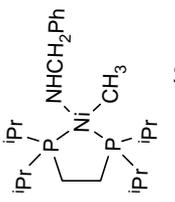
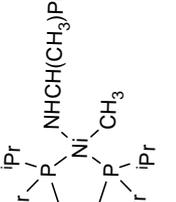
Peso molar: 456.2 g/mol

**Análisis:** la elevada inestabilidad térmica de este compuesto no ha permitido realizar su análisis elemental.

$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla IVa

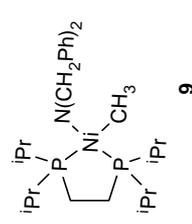
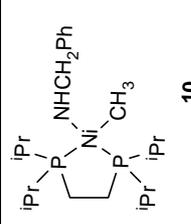
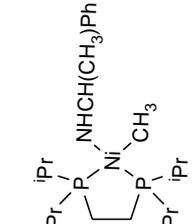
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla IVb

TABLA IVa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **9**, **10** y **11**

COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	NR <sub>2</sub>	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
 <p style="text-align: center;"><b>9</b></p>	4.10 (s, 4H, CH <sub>2</sub> Ph) 7.18 (m, 2H, C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.33 (t, 4H, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 6.9, C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 7.88 (d, 4H, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 6.9, C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> )	0.25 (sa, 3H)	0.87 (dd, 12H, <sup>3</sup> J <sub>Hip</sub> = 12.0, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 6.9, CH <sub>3</sub> ) 1.11 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hip</sub> = 14.9, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.2, CH <sub>3</sub> ) 1.21 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hip</sub> = 14.8, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.2, CH <sub>3</sub> ) 1.69 (m, 2H, CH) 1.85 (m, 2H, CH)	49.7, s 69.2, s
 <p style="text-align: center;"><b>10</b></p>	4.62 (dd, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.5, <sup>4</sup> J <sub>Hip</sub> = 3.5, NHCH <sub>2</sub> Ph) 7.14 (m, 1H, C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.32 (t, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.5, C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 7.84 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.5, C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> )	0.32 (dd, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hip</sub> = 6.9, 4.5)	0.79-1.14 (m, 12H, CH <sub>3</sub> ) 1.27 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hip</sub> = 14.4, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.2, CH <sub>3</sub> ) 1.30 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>Hip</sub> = 14.4, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.0, CH <sub>3</sub> ) 1.78 (m, 4H, CH)	69.7, d 78.5, d ( <sup>2</sup> J <sub>Hpp</sub> = 5)
 <p style="text-align: center;"><b>11</b></p>	1.77 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 6.4, NHCH(CH <sub>3</sub> )Ph) 4.80 (m, 1H, NHCH) 7.15 (m, 1H, C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.37 (t, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.6, C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 7.90 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HNi</sub> = 7.2, C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> )	0.27 (dd, 3H, <sup>3</sup> J <sub>Hip</sub> = 7.1, 4.5)	0.84 (m, 12 H, CH <sub>3</sub> ) 1.12 (m, 12 H, CH <sub>3</sub> ) 1.72 (m, 2H, CH) 1.90 (m, 2H, CH)	68.8, d 78.0, d ( <sup>2</sup> J <sub>Hpp</sub> = 5)

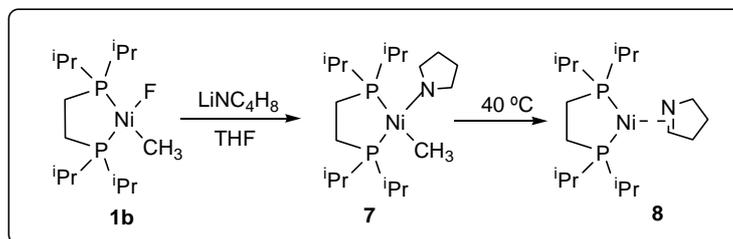
Espectros de **9**, **10** y **11** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^{31}\text{P}$  121 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz). Las señales correspondientes a los protones amínicos de **10** y **11** se encuentran ocultas por las señales del ligando dippe, en torno a  $\delta$  1.1 ppm.

TABLA IVb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **9**, **10** y **11**

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		
	NR <sub>2</sub>	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>9</b></p>	60.0 (s, CH <sub>2</sub> Ph) 125.2 (s, C <sup>ar</sup> H) 126.7 (s, C <sup>ar</sup> H) 129.7 (s, C <sup>ar</sup> H) 146.6 (s, C <sup>ar</sup> )	-2.2 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 68, 29)	18.1 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.3 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.5 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.6 (s, CH <sub>3</sub> ) 22.0 (t, J <sub>CP</sub> = 19, CH <sub>2</sub> ) 23.5 (d, J <sub>CP</sub> = 14, CH) 24.2 (m, CH)
 <p style="text-align: center;"><b>10</b></p>	51.7 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 5, NHCH <sub>2</sub> Ph) 124.8 (s, C <sup>ar</sup> H) 151.5 (s, C <sup>ar</sup> )	-2.4 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 68, 34)	18.1 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.2 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.0 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 6, CH <sub>3</sub> ) 19.6 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 4, CH <sub>3</sub> ) 23.0 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 24, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 19, CH <sub>2</sub> ) 23.9 (d, J <sub>CP</sub> = 13, CH) 24.9 (d, J <sub>CP</sub> = 24, CH)
 <p style="text-align: center;"><b>11</b></p>	31.1 (d, <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> = 3, NHCHCH <sub>3</sub> ) 54.1 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 5, NHCHCH <sub>3</sub> ) 124.5 (s, C <sup>ar</sup> H) 126.0 (s, C <sup>ar</sup> H) 126.8 (s, C <sup>ar</sup> H) 156.0 (s, C <sup>ar</sup> )	-3.2 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 68, 34)	17.9 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.0 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.3 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 4, CH <sub>3</sub> ) 18.9 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 6, CH <sub>3</sub> ) 19.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 6, CH <sub>3</sub> ) 19.6 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 4, CH <sub>3</sub> ) 19.7 (d, J <sub>CP</sub> = 4, CH <sub>3</sub> ) 22.9 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 24, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 18, CH <sub>2</sub> ) 23.7 (d, J <sub>CP</sub> = 13, CH) 24.4 (d, J <sub>CP</sub> = 13, CH) 25.1 (d, J <sub>CP</sub> = 24, CH)

Espectros de **9**, **10** y **11** (75 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ en ppm y J en Hz).

**III.6. Preparación de los complejos de Ni(0):  $\eta^2$ -imina (8 y 12),  $\eta^2$ -aldehído (13),  $\eta^2$ -cetona (14) y  $\eta^2$ -estireno (16), y los dialquilos (15 y 15')**



**Síntesis del complejo  $\eta^2$ -imina de Ni(0) 8**

Se añade una disolución de 38 mg (0.5 mmol) del amiduro de litio de la pirrolidina en 3 mL de THF sobre una disolución de 178 mg (0.5 mmol) del complejo **1b** en 3 mL de THF, enfriada a -78 °C. Se retira el baño frío y se calienta la mezcla a 40 °C durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente a presión reducida, se extrae el residuo con 5 mL de hexano y se filtra. El volumen se reduce parcialmente y se enfría a -20 °C, obteniéndose el producto **8** en forma de cristales de color naranja oscuro. (Rdto: 35 %)

**Datos analíticos y espectroscópicos**

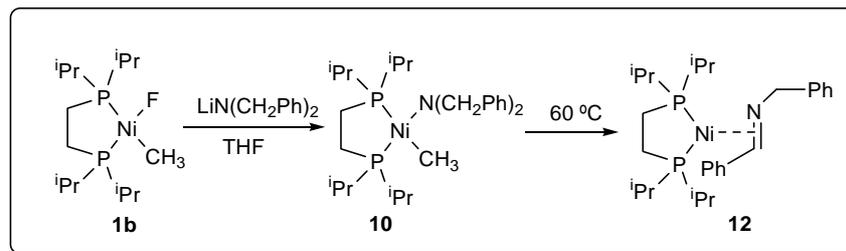
**(8)** Sólido de color naranja oscuro.

Peso molar: 390.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>NiNP<sub>2</sub>: C, 55.41; H, 10.08; N, 3.59; Exp.: C, 55.14; H, 10.63; N, 3.37

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Va

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Vb



### Síntesis del complejo $\eta^2$ -imina de Ni(0) 12

Sobre una disolución de 141 mg (0.4 mmol) del complejo **1b** en 3 mL de THF enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se añaden 0.4 mmol de dibencilamido de litio disueltos en 3 mL de THF. La mezcla resultante se calienta a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  tras retirar el baño frío. Transcurridos 45 minutos, se evapora el disolvente hasta sequedad, se extrae el residuo con 0.6 mL de  $\text{C}_6\text{D}_6$  y se centrifuga. Los intentos de cristalizar el producto fracasaron debido a su elevada solubilidad en los disolventes orgánicos.

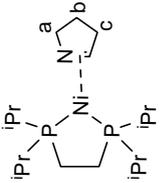
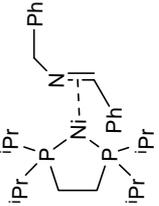
### Datos espectroscópicos

(12)

$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla Va

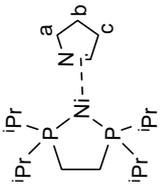
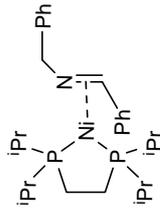
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla Vb

TABLA Va: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **8** y **12**

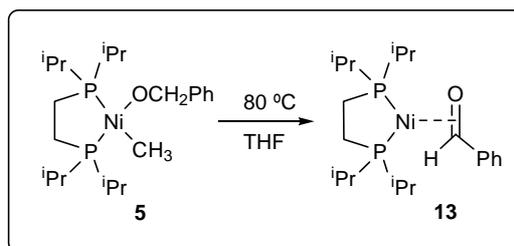
COMPUESTO	$^1\text{H}$		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$\text{N}=\text{CHC}_3\text{H}_6$	dippe	
 <p style="text-align: center;"><b>8</b></p>	<p><math>\text{N}=\text{CHC}_3\text{H}_6</math></p> <p>2.03 (m, 1H, <math>\text{C}_6\text{H}_2</math>)                      2.31 (m, 1H, <math>\text{C}_6\text{H}_2</math>)                      2.53 (m, 1H, <math>\text{C}_6\text{H}_2</math>)                      3.67 (m, 1H, <math>\text{C}_6\text{H}_2</math>)                      4.08 (m, 1H, <math>\text{C}_6\text{H}_2</math>)                      4.41 (d, 1H, <math>^3J_{\text{HP}} = 12.7</math>, N=CH)</p>	<p>dippe</p> <p>0.87 (m, 9H, <math>\text{CH}_3</math>)                      1.00 (m, 12H, <math>\text{CH}_2</math>)                      1.34 (dd, 3H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.0</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 6.9</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      1.72 (m, 4H, CH)</p>	<p>57.7, d                      68.8, d                      (<math>^2J_{\text{PP}} = 81</math>)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>12</b></p>	<p><math>\text{PhCH}_2\text{N}=\text{CHPh}</math></p> <p>4.00 (d, 1H, <math>^2J_{\text{HH}} = 14.5</math>, <math>\text{PhCHHN}=\text{CHPh}</math>)                      4.92 (dd, 1H, <math>^2J_{\text{HH}} = 14.5</math>, <math>^4J_{\text{HP}} = 3.0</math>, <math>\text{PhCHHN}=\text{CHPh}</math>)                      4.98 (d, 1H, <math>^3J_{\text{HP}} = 6.5</math>, <math>\text{PhCH}_2\text{N}=\text{CHPh}</math>)                      6.94 (t, 1H, <math>^3J_{\text{HH}} = 6.9</math>, <math>\text{C}_6\text{H}_5</math>)                      7.08 (t, 1H, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.5</math>, <math>\text{C}_6\text{H}_5</math>)                      7.14-7.27 (m, 4H, <math>\text{C}_6\text{H}_5</math>)                      7.65 (d, 2H, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.5</math>, <math>\text{C}_6\text{H}_5</math>)                      7.76 (d, 2H, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.4</math>, <math>\text{C}_6\text{H}_5</math>)</p>	<p>dippe</p> <p>0.34 (dd, 3H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.2</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.1</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      0.62 (t, 3H, <math>^3J_{\text{HP}} \sim ^3J_{\text{HH}} \sim 8.2</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      1.05-1.83 (m, 12H, <math>\text{CH}_2</math>)                      1.14 (dd, 3H, <math>^3J_{\text{HP}} = 14.2</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.0</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      1.27 (dd, 3H, <math>^3J_{\text{HP}} = 14.3</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 6.9</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      1.52 (m, 1H, CH)                      1.60-1.86 (m, 3H, CH)</p>	<p>67.5, d                      68.7, d                      (<math>^2J_{\text{PP}} = 69</math>)</p>

Espectros de **8** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^{31}\text{P}$  121 MHz) registrados en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a  $-20^\circ\text{C}$ . Espectros de **12** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^{31}\text{P}$  121 MHz) registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz). La resonancia correspondiente a uno de los protones del grupo  $(\text{CH}_2)_b$  del complejo **8** se encuentra oculta por la señal del ligando dippe que aparece a 1.34 ppm.

TABLA Vb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **8** y **12**

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>8</b></p>	<p style="text-align: center;"><math>\text{N}=\text{CHC}_3\text{H}_6</math></p> <p>30.4 (s, <math>\text{CH}_2</math>)  35.2 (d, <math>^3J_{\text{CP}} = 3</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  61.3 (d, <math>^3J_{\text{CP}} = 2</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  71.7 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 19</math>, <math>\text{N}=\text{CH}</math>)</p>	<p>17.9 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  18.3 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  18.8 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  19.2 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  19.6 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  19.9 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  20.1 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  20.4 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  20.6 (t, <math>J_{\text{CP}} = 19</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  21.4 (t, <math>J_{\text{CP}} = 20</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  24.0 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 11</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 3</math>, CH)  24.4 (t, <math>J_{\text{CP}} = 4</math>, CH)  24.6 (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 5</math>, CH)  24.8<sup>a</sup> (dd, <math>^3J_{\text{CP}} = 6</math>, CH)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>12</b></p>	<p style="text-align: center;"><math>\text{PhCH}_2\text{N}=\text{CHPh}</math></p> <p>62.7 (s, <math>\text{PhCH}_2\text{N}=\text{CHPh}</math>)  74.0 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 15</math>, <math>\text{PhCH}_2\text{N}=\text{CHPh}</math>)  121.6 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_p</math>)  124.1 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_o</math>)  125.5 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_p</math>)  126.7 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_o</math>)  127.9 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_m</math>)  145.3 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}</math>)  149.0 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}</math>)</p>	<p>15.5 (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 21</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  16.8 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 3</math>, <math>\text{CH}_3</math>)  17.4 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  18.8 (t, <math>J_{\text{CP}} = 8</math>, <math>\text{CH}_3</math>)  19.6 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  19.9 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  20.0 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  20.7 (t, <math>J_{\text{CP}} = 19</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  23.6 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 15</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 6</math>, CH)  24.0 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 11</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 5</math>, CH)  24.8 (t, <math>J_{\text{CP}} = 3</math>, CH)  24.3 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 18</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 3</math>, CH)</p>

Espectros de **8** (75 MHz) registrados en  $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$  a  $-20^\circ\text{C}$ . Espectros de **12** (75 MHz) registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).  
(a) señal oscurecida por la situada a 24.6 ppm.



### Síntesis del complejo $\eta^2$ -aldehído de Ni(0) **13**

Se disuelven 133 mg (0.3 mmol) del complejo **5** en 5 mL de THF. La disolución resultante se calienta a 80 °C durante 3 horas. A continuación, se evapora el disolvente hasta sequedad, y el residuo sólido se extrae con 5 mL de hexano. Tras concentrar parcialmente el volumen y enfriar a -20 °C, se obtiene el producto **13** en forma de cristales de color naranja oscuro. (Rdto: 50 %)

El complejo **13** puede también prepararse directamente a partir del fluoroalquilo **1b**, sin necesidad de aislar el alcóxido **5**. En este caso, tras la adición de benzóxido de litio a una disolución del complejo **1b** en THF, ésta se calienta y posteriormente se trata de la misma manera, originando el complejo **13**.

### Datos analíticos y espectroscópicos

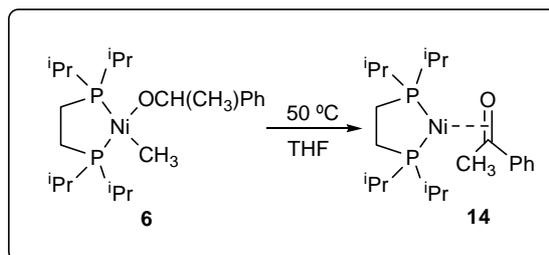
**(13)** Sólido cristalino de color naranja oscuro.

Peso molar: 427.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $C_{21}H_{38}NiOP_2$ : C, 59.05; H, 8.97; Exp.: C, 58.85; H, 8.84

$^1H$  RMN y  $^{31}P\{^1H\}$  RMN: Tabla VIa

$^{13}C\{^1H\}$  RMN: Tabla VIb



### Síntesis del complejo $\eta^2$ -cetona de Ni(0) **14**

Se calienta a 50 °C una disolución de 137 mg (0.3 mmol) del complejo **6** en 5 mL de THF. Después de 6 horas, se evapora el disolvente bajo vacío, y se extrae el residuo con 5 mL de hexano. El producto **14** cristaliza desde esta disolución, enfriada a -20 °C, como cristales de color naranja oscuro. (Rdto: 45 %)

Al igual que el complejo **13**, el producto **14** se puede obtener calentando una disolución del complejo **6** preparado *in situ* a partir del complejo **1b**.

### Datos analíticos y espectroscópicos

**(14)** Sólido de color naranja oscuro.

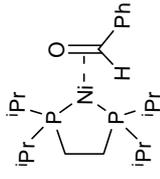
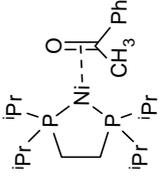
Peso molar: 441.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>NiOP<sub>2</sub>: C, 59.89; H, 9.14; Exp.: C, 59.24; H, 8.78

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla VIa

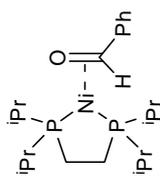
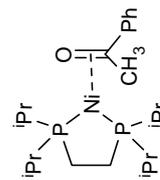
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla VIb

TABLA VIa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **13** y **14**

COMPUESTO	$^1\text{H}$		$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	PhCHO	dippe	
 <p style="text-align: center;"><b>13</b></p>	<p>6.03 (s, 1H, PhCHO)                      7.04 (m, 1H, <math>C_{ar}H_p</math>)                      7.18<sup>a</sup> (m, 2H, <math>C_{ar}H_m</math>)                      7.69 (d, 2H, <math>^3J_{HH} = 6.9</math>, <math>C_{ar}H_o</math>)</p>	<p>0.43 (dd, 3H, <math>^3J_{HP} = 15.4</math>, <math>^3J_{HH} = 7.1</math>, <math>CH_3</math>)                      0.59 (t, 3H, <math>^3J_{HP} \sim ^3J_{HH} \sim 9.0</math>, <math>CH_3</math>)                      1.02 (m, 12H, <math>CH_3</math>)                      1.21 (m, 6H, <math>CH_3</math>)                      1.44 (m, 1H, CH)                      1.63 (m, 1H, CH)                      1.77 (m, 2H, CH)</p>	<p>69.7, d                      70.9, d                      (<math>^2J_{PP} = 66</math>)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>14</b></p>	<p>2.12 (dd, 3H, <math>^4J_{HP} = 8.6</math>, 2.7, PhCOCH<sub>3</sub>)                      7.08 (t, 1H, <math>^3J_{HH} = 7.0</math>, <math>C_{ar}H_p</math>)                      7.25 (t, 2H, <math>^3J_{HH} = 7.6</math>, <math>C_{ar}H_m</math>)                      7.88 (d, 2H, <math>^3J_{HH} = 7.6</math>, <math>C_{ar}H_o</math>)</p>	<p>0.43 (dd, 3H, <math>^3J_{HP} = 19.0</math>, <math>^3J_{HH} = 7.1</math>, <math>CH_3</math>)                      0.55 (dd, 3H, <math>^3J_{HP} = 12.0</math>, <math>^3J_{HH} = 7.0</math>, <math>CH_3</math>)                      0.88 (m, 3H, <math>CH_3</math>)                      1.01 (m, 9H, <math>CH_3</math>)                      1.21 (dd, 3H, <math>^3J_{HP} = 7.0</math>, <math>^3J_{HH} = 3.7</math>, <math>CH_3</math>)                      1.26 (dd, 3H, <math>^3J_{HP} = 7.0</math>, <math>^3J_{HH} = 3.6</math>, <math>CH_3</math>)                      1.41 (m, 1H, CH)                      1.58 (m, 1H, CH)                      1.76 (m, 2H, CH)</p>	<p>69.1, d                      65.0, d                      (<math>^2J_{PP} = 71</math>)</p>

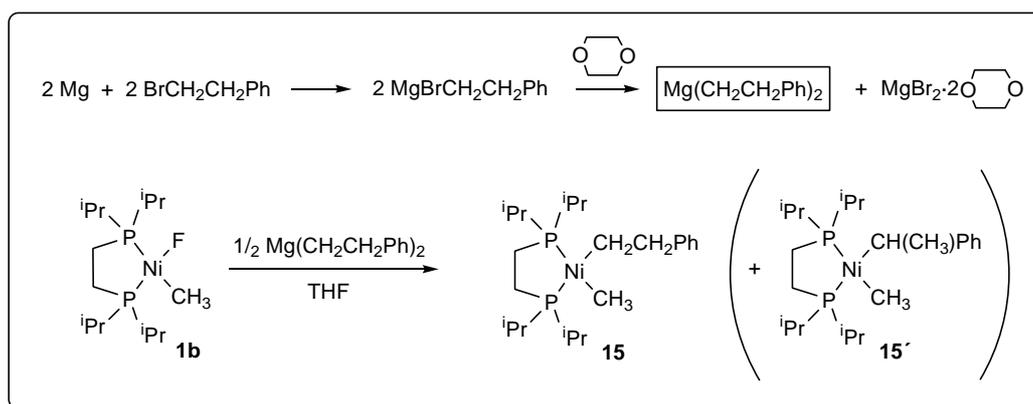
Espectros de **13** ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^3\text{P}$  121 MHz) y **14** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz) registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz). Espectro de  $^1\text{H}$  de **13** registrado a 50 °C. (a) señal solapada con la correspondiente al  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

TABLA VIb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 13 y 14

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	PhCHO	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>13</b></p>	<p>78.0 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 19</math>, PhCHO)  123.1 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_6</math>)  123.4 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_6</math>)  151.6 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}</math>)</p>	<p>16.9 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  18.5 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 6</math>, <math>\text{CH}_3</math>)  18.8 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  19.3 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  19.6 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  19.8 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 7</math>, <math>\text{CH}_3</math>)  21.2 (t, <math>J_{\text{CP}} = 21</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  23.3 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 18</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 5</math>, CH)  23.9 (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 13</math>, CH)  25.2 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 19</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 5</math>, CH)</p>	<p>dippe</p>
 <p style="text-align: center;"><b>14</b></p>	<p>26.4 (s, PhCOCH<sub>3</sub>)  81.8 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 23</math>, PhCOCH<sub>3</sub>)  122.7 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_6</math>)  124.1 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_6</math>)  153.0 (s, <math>\text{C}_{\text{ar}}</math>)</p>	<p>15.5 (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 20</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  17.4 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  18.2 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 6</math>, <math>\text{CH}_3</math>)  18.9 (s, <math>\text{CH}_3</math>)  19.1 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 3</math>, <math>\text{CH}_3</math>)  19.6 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 7</math>, <math>\text{CH}_3</math>)  19.7 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 7</math>, <math>\text{CH}_3</math>)  21.8 (t, <math>J_{\text{CP}} = 22</math>, <math>\text{CH}_2</math>)  23.9 (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 4</math>, CH)  24.1<sup>a</sup> (dd, <math>^3J_{\text{CP}} = 4</math>, CH)  24.9 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 19</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 4</math>, CH)</p>	<p>dippe</p>

Espectros de **13** y **14** (75 MHz) registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz)

(a) señal solapada con la situada a 24.9 ppm.



### Síntesis de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2$

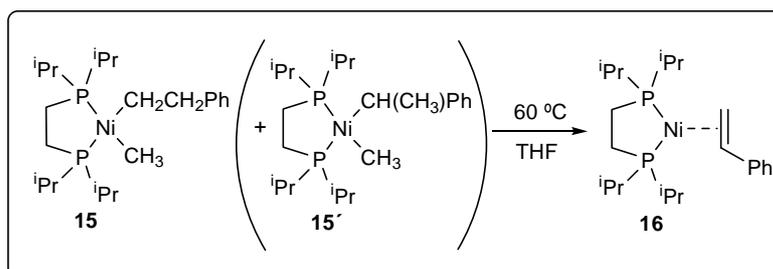
Sobre una disolución recién preparada en 75 mL de éter etílico del grignard  $\text{MgBrCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  (37.5 mmol) se adicionan 2 equivalentes de dioxano (6.4 mL, 75 mmol). Inmediatamente precipita un sólido blanco,  $\text{MgBr}_2 \cdot 2(\text{dioxano})$ , que se elimina por centrifugación. Se obtiene una disolución 0.15 M de  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2$  en éter etílico.

### Síntesis de los complejos **15** y **15'**

Sobre una disolución de 129 mg (0.36 mmol) del complejo **1b** en 3 mL de THF, enfriada a  $-78^\circ\text{C}$ , se añaden 1.21 mL de una disolución 0.15 M (0.18 mmol) de  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2$ . El color de la disolución cambia de anaranjado a amarillo. Cuando ésta alcanza la temperatura ambiente, se evapora el disolvente bajo vacío, se extrae el residuo con 5 mL de pentano, y se filtra. Tras concentrar y enfriar a  $-20^\circ\text{C}$ , se obtienen cristales amarillos del producto **15**. (Rdto: 79 %). En algunas ocasiones, esta reacción produce el complejo **15'** como producto minoritario, cuya estructura ha sido determinada mediante difracción de rayos X. Es posible asignar en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de **15** y **15'** las señales correspondientes a los grupos alquilo de este último.

**Datos analíticos y espectroscópicos****(15)** Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 441.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $C_{23}H_{44}NiP_2$ : C, 62.61; H, 10.05; Exp.: C, 62.42; H, 10.01 $^1H$  RMN y  $^{31}P\{^1H\}$  RMN: Tabla VIIa $^{13}C\{^1H\}$  RMN: Tabla VIIb**(15')** Sólido cristalino de color amarillo. $^{31}P\{^1H\}$  RMN ( $C_6D_6$ , 162 MHz),  $\delta$  (ppm): 63.5 (d,  $^2J_{PP} = 10$  Hz), 78.4 (d) $^1H$  RMN ( $C_6D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  (ppm): -0.01 (d, 3H,  $^3J_{HP} = 4.4$  Hz, Ni-CH<sub>3</sub>), 1.70 (pt, 3H,  $^3J_{HP} = 6.5$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)Ph), 4.33 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)Ph), 7.06 (t, 1H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, señal solapada con la del isómero 37 que aparece a 7.10 ppm, C<sub>ar</sub>H<sub>p</sub>), 7.38 (t, 2H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, C<sub>ar</sub>H<sub>m</sub>), 7.48 (d, 2H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, C<sub>ar</sub>H<sub>o</sub>)**Síntesis del complejo de  $\eta^2$ -estireno de Ni(0) 16**

Se disuelven 125 mg (0.28 mmol) del complejo **15** o una mezcla de los isómeros **15** y **15'** en 4 mL de THF, y se calienta la disolución resultante a 60 °C durante 1 hora y media. A continuación, se evapora el disolvente a sequedad, y se extrae el residuo con 5 mL de Et<sub>2</sub>O. El producto **16** se obtiene en forma de cristales de color naranja tras enfriar a -20 °C. (Rdto: 65 %)

**Datos analíticos y espectroscópicos**

**(16)** Sólido cristalino de color naranja.

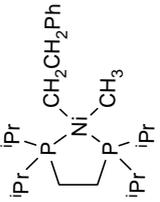
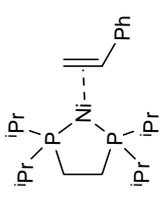
Peso molar: 425.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $C_{22}H_{40}NiP_2$ : C, 62.14; H, 9.48; Exp.: C, 61.96; H, 9.26

$^1H$  RMN y  $^{31}P\{^1H\}$  RMN: Tabla VIIa

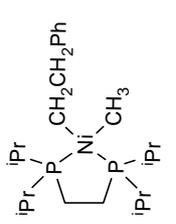
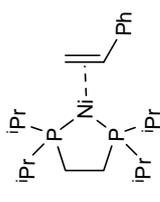
$^{13}C\{^1H\}$  RMN: Tabla VIIb

TABLA VIIa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 15 y 16

COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	Ni- $\text{CH}_3$	dippe	
 <p style="text-align: center;"><b>15</b></p>	1.48 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ) 3.18 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ) 7.10 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ , $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$ ) 7.28 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ , $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$ ) 7.55 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{o}}$ )	0.52 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 9.3$ , 3.6)	0.87 (m, 12H, $\text{CH}_3$ ) 1.08 (m, 12H, $\text{CH}_3$ ) 1.92 (m, 4H, CH)	72.7, d 75.4, d ( $^2J_{\text{PP}} = 6$ )
 <p style="text-align: center;"><b>16</b></p>	2.42 (m, 1H, $\text{PhCH}=\text{CHH}$ ) 2.68 (m, 1H, $\text{PhCH}=\text{CHH}$ ) 4.26 (m, 1H, $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ ) 6.90 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$ ) 7.14 (m, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$ ) 7.26 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ , $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{o}}$ )	$\text{PhCH}=\text{CH}_2$	dippe  0.43 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 15.5$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , $\text{CH}_3$ ) 0.65 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 10.5$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , $\text{CH}_3$ ) 0.83-0.95 (m, 9H, $\text{CH}_3$ ) 1.01 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 14.8$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , $\text{CH}_3$ ) 1.09 (m, 6H, $\text{CH}_3$ ) 1.21 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ) 1.52 (m, 1H, CH) 1.70 (m, 1H, CH) 1.76 (m, 2H, CH)	63.1, d 76.4, d ( $^2J_{\text{PP}} = 64$ )

Espectros de **15** ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz) y **16** ( $^1\text{H}$  500 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz) registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz)

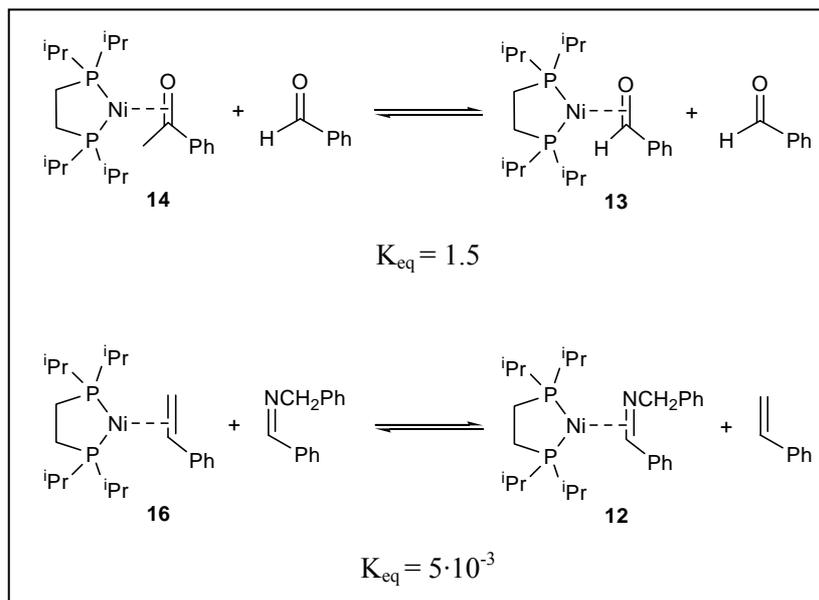
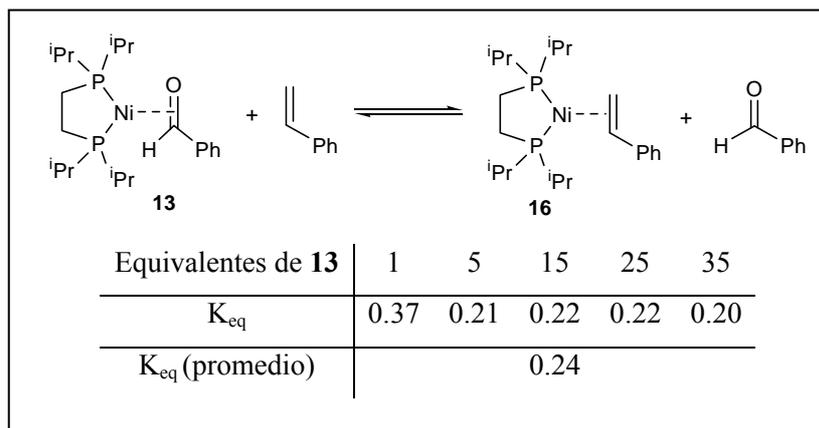
TABLA VIIIb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 15 y 16

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	Ni- $\text{CH}_3$	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>15</b></p>	<p>19.9 (s, <math>\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}</math>)                      37.2 (s, <math>\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}</math>)                      124.2 (s, <math>\text{C}_{ar}\text{H}_p</math>)                      126.3 (s, <math>\text{C}_{ar}\text{H}_m</math>)                      126.9 (s, <math>\text{C}_{ar}\text{H}_o</math>)                      150.4 (d, <math>^4J_{\text{CP}} = 7</math>, <math>\text{C}_{ipr}</math>)</p>	<p>3.4 (dd, <math>^2J_{\text{CP}} = 70</math>, 20)</p>	<p>18.3 (s, <math>\text{CH}_3</math>)                      19.5 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 5</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      20.9 (m, <math>\text{CH}_2</math>)                      24.4 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 18</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 3</math>, CH)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>16</b></p>	<p>31.0 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 21</math>, <math>\text{PhCH}=\text{CH}_2</math>)                      50.2 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 18</math>, <math>\text{PhCH}=\text{CH}_2</math>)                      120.4 (s, <math>\text{C}_{ar}\text{H}_p</math>)                      123.9 (s, <math>\text{C}_{ar}\text{H}_o</math>)                      149.5 (d, <math>^4J_{\text{CP}} = 5</math>, <math>\text{C}_{ipr}</math>)</p>	<p><b>PhCH=CH<sub>2</sub></b></p>	<p><b>dippe</b></p> <p>17.2 (s, <math>\text{CH}_3</math>)                      18.7 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 2</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      18.9 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 8</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      19.3 (s, <math>\text{CH}_3</math>)                      19.5 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 8</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      19.6 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 6</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      19.8 (d, <math>^2J_{\text{CP}} = 8</math>, <math>\text{CH}_3</math>)                      21.0 (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 19</math>, <math>\text{CH}_2</math>)                      21.6 (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 19</math>, <math>\text{CH}_2</math>)                      23.8 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 14</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 4</math>, CH)                      24.7<sup>a</sup> (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 14</math>, CH)                      24.8 (d, <math>^1J_{\text{CP}} = 14</math>, CH)                      25.4 (dd, <math>^1J_{\text{CP}} = 15</math>, <math>^3J_{\text{CP}} = 4</math>, CH)</p>

Espectros de **15** y **16** registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz. ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz). (a) señal solapada con la situada a 24.8 ppm.

### III.7. Equilibrios entre los complejos $\eta^2$ de Ni(0)

Se disuelven unos 20 mg del complejo de Ni(0) (**8**, **12**, **13**, **14** ó **16**) en 0.6 mL de  $C_6D_6$  y se transfiere la disolución resultante a un tubo de RMN. Se añade el compuesto orgánico a la temperatura ambiente, y a continuación se registra el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de la mezcla. La constante de equilibrio se determina a partir de la intensidad de las resonancias correspondientes a los dos complejos de Ni(0) en dicho espectro.



### III.8. Estudio cinético de la descomposición de los complejos de alcóxido, amiduro y alquilo

#### III.8.1. Estudio cinético de la descomposición de los complejos de amiduro **9** y alquilo **15**

Se prepara una disolución del complejo (**9** ó **15**) en 0.6 mL de THF y se coloca en un tubo de RMN que contiene un capilar con una referencia externa de PPh<sub>3</sub> en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Se registran sus espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a intervalos de tiempo regulares, una vez fijada la temperatura de la sonda del espectrómetro a un valor constante. La temperatura real de la sonda se determina utilizando una muestra de calibrado (CH<sub>3</sub>OH/DMSO-*d*<sub>6</sub>).

En el caso del amiduro **9**, se prepara una disolución en THF como se describe en el apartado III.5, se centrifuga y se transfiere a un tubo de RMN, siendo la concentración de la disolución resultante 0.145 M. El intervalo de temperaturas es 297-310 K. Para realizar los experimentos correspondientes al dialquilo **15**, se disuelven 20 mg de producto en THF para obtener una disolución 0.09 M. En este caso, el intervalo de temperaturas abarca 38° (297-335 K). Las constantes de velocidad obtenidas a cada temperatura se recogen en la tabla siguiente.

complejo <b>9</b>		complejo <b>15</b>	
T (°K)	k·10 <sup>-4</sup> (s <sup>-1</sup> )	T (°K)	k·10 <sup>-4</sup> (s <sup>-1</sup> )
297	1.1	297	0.08
302	5.2	305	0.3
305	14	320	1.3
310	35	335	8.2

#### III.8.2. Estudio semicuantitativo de la descomposición del complejo de alcóxido **5**

(A) Comparación de la evolución en disolución de una muestra cristalina del complejo **5** y otra tomada de la mezcla de reacción. Se disuelven 16 mg de **5** en 0.6 mL de THF, y se transfiere la disolución (0.06 M) en un tubo de RMN. Para preparar la segunda muestra,

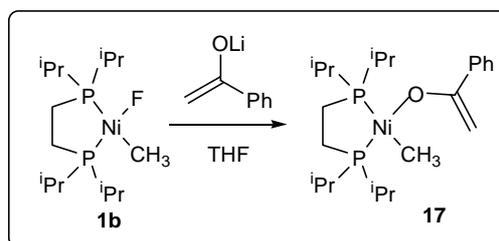
se sigue el procedimiento descrito en el apartado III.4 para la síntesis de 0.2 mmol de **5** en 3 mL de THF. Después de centrifugar la disolución resultante (0.06 M), se transfieren 0.6 mL de la misma a un tubo de RMN. Ambas disoluciones se colocan en un baño termostatzado a 60 °C y se retiran al cabo de distintos intervalos de tiempo para registrar sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Se obtienen las constantes de velocidad que se muestran en la tabla.

(B) *Influencia de la concentración inicial de muestra.* Se preparan tres disoluciones que contienen 0.013, 0.026 y 0.108 mmol del complejo **5** en 0.6 mL de THF cada una, se colocan en tres tubos de RMN, y se llevan a un baño termostatzado a 60 °C, registrándose sus espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a varios tiempos.

(C) *Efecto de la adición del complejo  $[\text{NiH}(\text{dippe})]_2$ .* En dos tubos de RMN se colocan sendas disoluciones de 11 mg de **5** (0.02 mmol, 0.04 M) en 0.6 mL de THF. En una de ellas, además, se añaden unos 4 mg (0.01 M) de  $[\text{NiH}(\text{dippe})]_2$ , y se procede del modo descrito en (A) y (B).

Prueba	Tipo de muestra	k (M·min <sup>-1</sup> )
A	muestra de reacción	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	muestra cristalina	$7 \cdot 10^{-4}$
B	$[\text{5}]_0 = 0.180 \text{ M}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
	$[\text{5}]_0 = 0.043 \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-4}$
	$[\text{5}]_0 = 0.021 \text{ M}$	$3 \cdot 10^{-4}$
C	sin $[\text{NiH}(\text{dippe})]_2$	$3 \cdot 10^{-4}$
	con $[\text{NiH}(\text{dippe})]_2$	$8 \cdot 10^{-4}$

### III.9. Preparación de los complejos de enolato de cetonas de composición Ni(Me)(OC(R)CHR')(dippe) (17, 18 y 19)



#### Síntesis del complejo 17

**Método A:** Se disuelven 355 mg (1 mmol) del complejo **1b** en 5 mL de THF, y se enfría la disolución a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , haciéndose entonces reaccionar con 5 mL de una disolución del enolato de litio de acetofenona (1 mmol) en THF. La mezcla se agita hasta que alcanza la temperatura ambiente, y se evapora el disolvente a vacío. El residuo se extrae con 5 mL de THF y se centrifuga. El producto cristaliza desde una mezcla de THF/Et<sub>2</sub>O en forma de cristales de color naranja. (Rdto: 45%). El enolato de litio de acetofenona se prepara previamente mediante reacción de un equivalente de diisopropilamido de litio (LDA) con un equivalente de acetofenona a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Método B:** Sobre una disolución de 48  $\mu\text{L}$  de *tert*-butanol (0.5 mmol) en 3 mL de THF, enfriada a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se añaden 0.3 mL de una disolución 1.7 M de <sup>n</sup>BuLi (0.5 mmol) en hexano, y se agita la mezcla hasta que alcanza la temperatura ambiente. A continuación, se añade sobre una disolución de 176 mg del compuesto **1b** (0.5 mmol) en 3 mL de THF, enfriada a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la disolución se enfría de nuevo, y se adicionan 58  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) de acetofenona. Posteriormente, la mezcla de reacción se trata como se ha descrito en el método A, obteniéndose el producto **17** con un 45 % de rendimiento tras la cristalización.

**Método C:** Se añaden 0.3 mL de una disolución 1.7 M de <sup>n</sup>BuLi (0.5 mmol) en hexano sobre una disolución de 42  $\mu\text{L}$  de pirrolidina (0.5 mmol) en 3 mL de THF, enfriada a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se agita la mezcla hasta que alcanza la temperatura ambiente. Se

añade entonces sobre una disolución de 176 mg del compuesto **1b** (0.5 mmol) en 3 mL de THF, enfriada a -78 °C, produciéndose de manera instantánea un cambio de color de naranja a rojo oscuro. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la disolución se enfría de nuevo, y se adicionan 58  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) de acetofenona. La mezcla de reacción adquiere de nuevo una tonalidad anaranjada. Tras alcanzar la temperatura ambiente, se trata como se ha descrito en el método A, siendo el rendimiento en este caso del 60 %.

### Datos analíticos y espectroscópicos

(**17**) Sólido cristalino de color naranja.

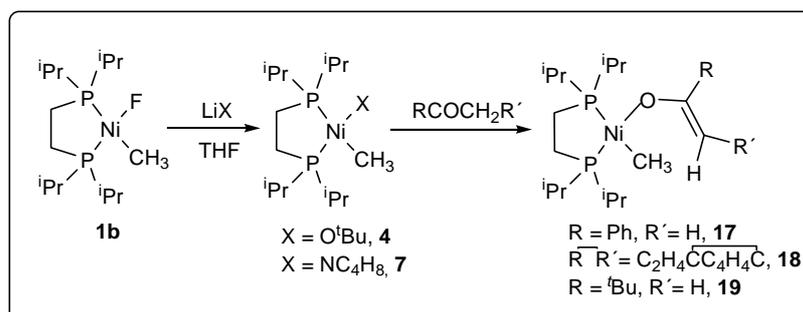
Peso molar: 455.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{NiOP}_2$ : C, 60.68; H, 9.30; Exp.: C, 60.49; H, 9.05

**IR** (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1590

$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla VIIIa

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla VIIIb



### Síntesis del complejo 18

Siguiendo el método B descrito para la síntesis del complejo **17**, empleando  $\alpha$ -tetralona en lugar de acetofenona, la reacción tarda unas 5 horas en completarse. El producto **18** cristaliza de una mezcla THF/Et<sub>2</sub>O a -20 °C en forma de cristales de color naranja. (Rdto: 40 %)

La síntesis según el método C que se describe para el complejo **17** proporciona el compuesto **18** con un 50 % de rendimiento. La reacción en este caso tiene lugar de manera instantánea a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como ocurre en el caso del producto **17**.

#### Datos analíticos y espectroscópicos

**(18)** Sólido cristalino de color naranja.

Peso molar: 481.3 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{NiOP}_2$ : C, 62.39; H, 9.22; Exp.: C, 62.08; H, 8.92

**IR** (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1600

$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla VIIIa

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla VIIIb

#### Síntesis del complejo **19**

Para la preparación de este compuesto se sigue el método C de síntesis del complejo **17**, sustituyendo la acetofenona por pinacolona. La reacción entre el complejo de amiduro **7** y la pinacolona es instantánea a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En este caso, tras evaporar el disolvente a presión reducida, el residuo sólido se extrae con 3 mL de hexano. El producto **19** cristaliza desde esta disolución a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  como un sólido de color naranja oscuro.

#### Datos analíticos y espectroscópicos

**(19)** Sólido de color naranja oscuro.

Peso molar: 435.2 g/mol

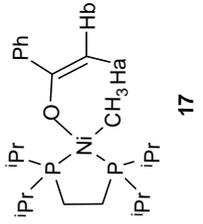
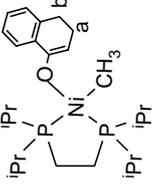
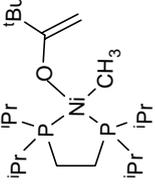
**Análisis:** la elevada inestabilidad térmica de este compuesto no ha permitido realizar su análisis elemental

**IR** (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1581

$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla VIIIa

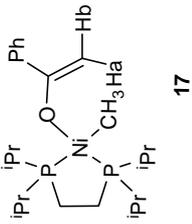
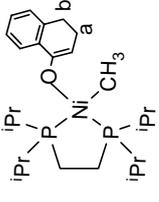
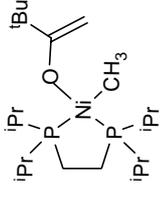
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN: Tabla VIIIb

TABLA VIIIa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **17**, **18** y **19**

COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	OC(R)=CHR	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
 <b>17</b>	4.56 (s, 1H, OC=CH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> ) 4.85 (s, 1H, OC=CH <sub>a</sub> H <sub>b</sub> ) 7.12 (m, 1H, C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.26 (t, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.6, C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 8.19 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.2, C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> )	0.40 (t, 3H, *J <sub>HP</sub> = 5.2)	0.83 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 0.87 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 13.3, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.0, CH <sub>3</sub> ) 0.98 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 12.7, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.0, CH <sub>3</sub> ) 1.03 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ) 1.12 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 15.5, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.2, CH <sub>3</sub> ) 1.31 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 14.9, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.2, CH <sub>3</sub> ) 1.70 (m, 2H, CH) 1.85 (m, 2H, CH)	64.7, s 76.6, s
 <b>18</b>	2.73 (m, 2H, C <sub>ar</sub> H <sub>2</sub> ) 2.98 (t, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5, C <sub>o</sub> H <sub>2</sub> ) 5.36 (t, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.2, O=CCH) 7.16 (s, 2H, C <sub>ar</sub> H) 7.40 (m, 1H, C <sub>ar</sub> H) 8.37 (d, 1H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.3, C <sub>ar</sub> H)	0.42 (t, 3H, *J <sub>HP</sub> = 5.1)	0.83 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 13.1, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.0, CH <sub>3</sub> ) 0.97 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 12.4, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1, CH <sub>3</sub> ) 1.10 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 15.5, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1, CH <sub>3</sub> ) 1.36 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 14.9, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1, CH <sub>3</sub> ) 1.65 (m, 2H, CH) 1.88 (m, 2H, CH)	64.4, s 76.3, s
 <b>19</b>	1.54 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 4.05 (s, 1H, OC=CHH) 4.21 (s, 1H, OC=CHH)	0.47 (t, 3H, *J <sub>HP</sub> = 5.3)	0.82 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 13.1, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.0, CH <sub>3</sub> ) 0.98 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 12.5, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1, CH <sub>3</sub> ) 1.10 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 15.5, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.2, CH <sub>3</sub> ) 1.41 (dd, 6H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 15.1, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.1, CH <sub>3</sub> ) 1.67 (m, 2H, CH) 1.89 (m, 2H, CH)	64.8, s 76.6, s

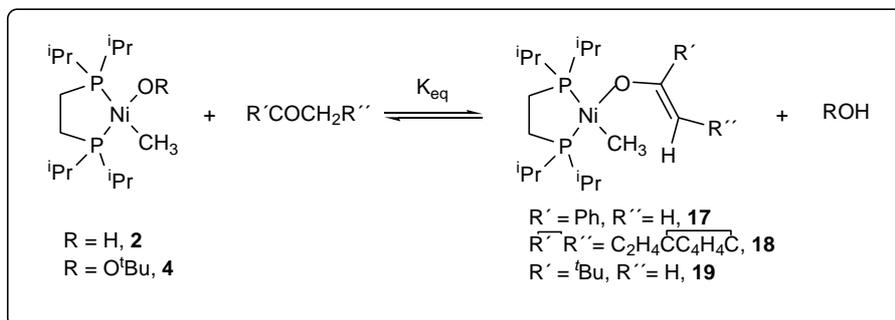
Espectros de **17** ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz), **18** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz) y **19** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  121 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA VIIIb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  de los compuestos 17, 18 y 19

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$		
	OC(R)=CHR	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>17</b></p>	80.1 (s, OC=CH <sub>2</sub> ) 126.3 (s, C <sub>ar</sub> H <sub>ip</sub> ) 126.5 (s, C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 127.6 (s, C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> ) 145.2 (d, <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> = 4, C <sub>ar</sub> ) 166.3 (s, OC=CH <sub>2</sub> )	-0.1 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 71, 35)	17.1 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 19, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 11, CH <sub>2</sub> ) 18.6 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.8 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 5, CH <sub>3</sub> ) 20.0 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 3, CH <sub>3</sub> ) 24.2 (m, CH <sub>2</sub> ) 24.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14, CH) 25.6 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 27, CH)
 <p style="text-align: center;"><b>18</b></p>	24.5 (s, C <sub>ar</sub> H <sub>2</sub> ) 30.7 (s, C <sub>b</sub> H <sub>2</sub> ) 95.3 (s, OC=CH) 123.3 (s, C <sub>ar</sub> H) 125.3 (s, C <sub>ar</sub> H) 125.6 (s, C <sub>ar</sub> H) 126.2 (s, C <sub>ar</sub> H) 137.8 (s, C <sub>ar</sub> ) 140.3 (s, C <sub>ar</sub> ) 158.2 (s, OC=CH)	-0.2 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 71, 35)	16.5 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 18, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 11, CH <sub>2</sub> ) 18.1 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.3 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.0 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 5, CH <sub>3</sub> ) 19.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 3, CH <sub>3</sub> ) 23.7 (s, CH) 25.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 27, CH)
 <p style="text-align: center;"><b>19</b></p>	30.0 (s, OCC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 37.7 (s, OCC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 75.4 (s, OC=CH <sub>2</sub> ) 177.5 (s, OC=CH <sub>2</sub> )	0.5 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 69, 35)	16.8 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 18, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 12, CH <sub>2</sub> ) 18.0 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.3 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 6, CH <sub>3</sub> ) 19.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 3, CH <sub>3</sub> ) 23.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14, CH) 25.1 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 27, CH)

Espectros de **17** (100 MHz), **18** y **19** (75 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ en ppm y J en Hz).

### III.10. Determinación de las constantes de los equilibrios entre los complejos **2**, **4** y cetonas

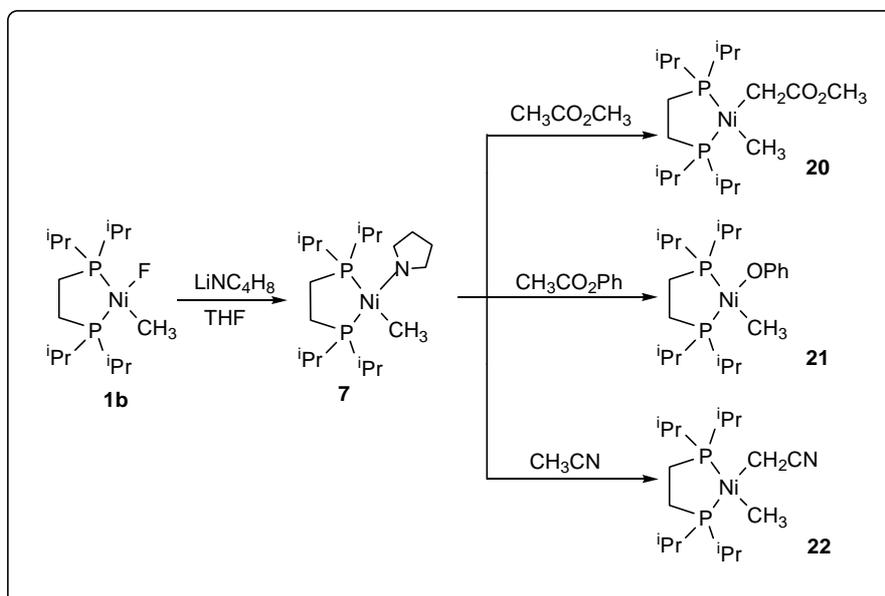


Se disuelven unos 30 mg (85  $\mu\text{mol}$ ) del complejo **2** en 0.6 mL de THF y se transfiere la mezcla a un tubo de RMN que contiene un capilar con una referencia externa de  $\text{PPh}_3$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . A continuación se añaden cantidades crecientes de la cetona a la temperatura ambiente, registrándose el espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  después de cada adición. El equilibrio entre el complejo de hidróxido y el correspondiente enolato se alcanza de manera inmediata, y la constante de dicho equilibrio se calcula a partir de la proporción entre los complejos. La siguiente tabla recoge los valores de las constantes de equilibrio obtenidos para cada concentración de cetona añadida.

acetofenona			$\alpha$ -tetralona		
equiv	$K_{\text{eq}}$	$K_{\text{eq}}(\text{promedio})$	equiv	$K_{\text{eq}}$	$K_{\text{eq}}(\text{promedio})$
3	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	5	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
6	$2.0 \cdot 10^{-2}$		10	$5.1 \cdot 10^{-2}$	
10	$1.5 \cdot 10^{-2}$		15	$7.3 \cdot 10^{-2}$	
20	$0.7 \cdot 10^{-2}$				

Los experimentos correspondientes al *t*-butóxido **4** se llevan a cabo de manera similar, añadiendo las cetonas sobre una disolución de **4** en THF preparada *in situ*. Para el equilibrio entre **4** y la pinacolona se estima una constante  $K_{\text{eq}} \approx 6$ .

**III.11. Reacciones del complejo de amiduro 7 con ésteres y acetonitrilo. Síntesis de los complejos Ni(Me)(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(dippe) (20), Ni(Me)(OPh)(dippe) (21) y Ni(Me)(CH<sub>2</sub>CN)(dippe) (22)**



**Síntesis del complejo 20**

Se disuelven 176 mg (0.5 mmol) del complejo **1b** en 3 mL de THF, y se enfría la disolución a -78 °C. Se hace entonces reaccionar con una disolución de 0.5 mmol de amiduro de litio de pirrolidina en 3 mL de THF, produciéndose un inmediato cambio de color del naranja característico de la disolución de **1b** a rojo oscuro. La mezcla se agita hasta que alcanza la temperatura ambiente, enfriándose de nuevo a -78 °C. A continuación, se adicionan 39 µL (0.5 mmol) de acetato de metilo. Una vez recuperada la temperatura ambiente, se evapora el disolvente bajo vacío, y se extrae el residuo sólido con 3 mL de Et<sub>2</sub>O. El producto **20** cristaliza desde esta disolución a -20 °C como cristales de color naranja. (Rdto: 60 %)

**Datos analíticos y espectroscópicos**

(20) Sólido cristalino de color naranja.

Peso molar: 409.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $C_{18}H_{40}NiO_2P_2$ : C, 52.84; H, 9.85; Exp.: C, 52.03; H, 10.24

**IR** (nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(C=O)$  1681

$^1H$  RMN y  $^{31}P\{^1H\}$  RMN: Tabla IXa

$^{13}C\{^1H\}$  RMN: Tabla IXb

**Síntesis del complejo 21**

Siguiendo el mismo procedimiento que se describe para la preparación del complejo **20**, sustituyendo el acetato de metilo por acetato de fenilo, se obtiene el compuesto **21** en forma de cristales de color rojo tras cristalizar desde  $Et_2O$ . (Rdto: 55 %)

**Datos analíticos y espectroscópicos**

(21) Sólido cristalino de color rojo.

Peso molar: 429.2 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $C_{21}H_{40}NiOP_2$ : C, 58.77; H, 9.39; Exp.: C, 58.26; H, 9.47

$^1H$  RMN y  $^{31}P\{^1H\}$  RMN: Tabla IXa

$^{13}C\{^1H\}$  RMN: Tabla IXb

**Síntesis del complejo 22**

Se hacen reaccionar a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  176 mg (0.5 mmol) del complejo **1b** disueltos en 3 mL de THF con una disolución que contiene 0.5 mmol de amiduro de litio de pirrolidina en 3 mL de THF. La disolución roja resultante se enfría de nuevo tras alcanzar la temperatura ambiente, y se añaden entonces 26  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) de acetonitrilo. Se deja que la mezcla recupere la temperatura ambiente e inmediatamente se evapora el

disolvente a vacío. El residuo se extrae con 5 mL de Et<sub>2</sub>O, obteniéndose el producto **22** como un sólido anaranjado tras concentrar la disolución resultante. (Rdto: 40 %)

**Datos analíticos y espectroscópicos**

**(22)** Sólido de color naranja.

Peso molar: 376.1 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>17</sub>H<sub>37</sub>NNiP<sub>2</sub>: C, 54.29; H, 9.92; Exp.: C, 54.00; H, 9.88

**IR** (nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(C≡N) 2181

**<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN:** Tabla IXa

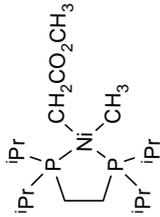
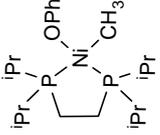
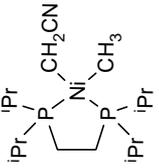
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN:** Tabla IXb

TABLA IXa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **20**, **21** y **22**

COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	Ni-R	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
<p style="text-align: center;"><b>20</b></p>	2.23 (dd, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 10.6$ , $6.3$ , $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 3.72 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ )	0.53 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 8.1$ , $4.3$ )	0.79 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 12.8$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , $\text{CH}_3$ ) 0.84 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 11.9$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ , $\text{CH}_3$ ) 0.94 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ) 1.02 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.1$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , $\text{CH}_3$ ) 1.17 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 14.9$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , $\text{CH}_3$ ) 1.83 (m, 2H, CH) 2.07 (m, 2H, CH)	71.4, s 79.5, s
<p style="text-align: center;"><b>21</b></p>	6.78 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$ ) 7.30 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ , $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{o}}$ ) 7.42 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ , $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$ )	0.29 (t, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 5.0$ )	0.70 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ) 0.80 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 13.2$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , $\text{CH}_3$ ) 0.93 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 12.6$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , $\text{CH}_3$ ) 1.07 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.6$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , $\text{CH}_3$ ) 1.28 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 14.9$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , $\text{CH}_3$ ) 1.61 (m, 2H, CH) 1.80 (m, 2H, CH)	64.0, s 76.5, s
<p style="text-align: center;"><b>22</b></p>	1.25 (dd, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 10.9$ , $4.8$ , $\text{CH}_2\text{CN}$ )	0.43 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 7.8$ , $4.0$ )	0.78 (dd, 12H, $^3J_{\text{HP}} = 12.1$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , $\text{CH}_3$ ) 1.02 (m, 12H, $\text{CH}_2$ ) 1.77 (m, 4H, CH)	73.3, d 81.3, d ( $^3J_{\text{PP}} = 3$ )

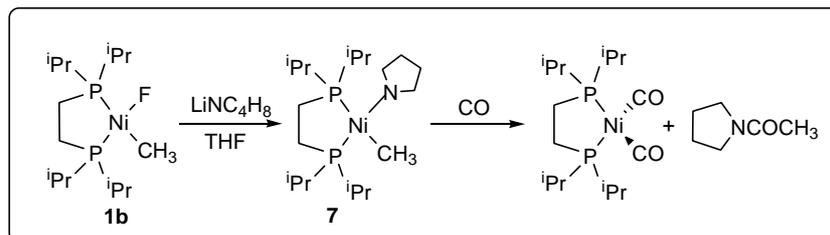
Espectros de **20** ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz), **21** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  121 MHz) y **22** ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^3\text{P}$  162 MHz) registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA IXb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  de los compuestos **20**, **21** y **22**

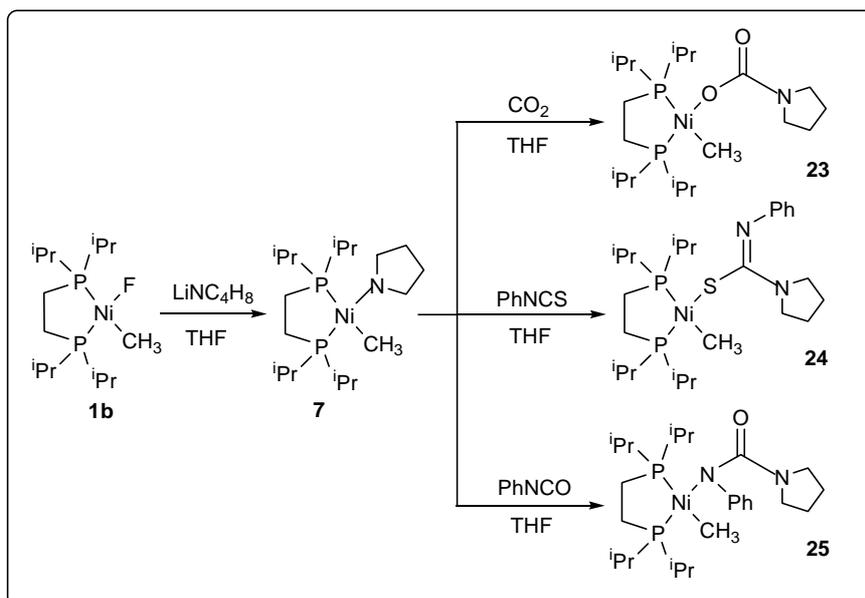
COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$		
	Ni-R	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>20</b></p>	17.4 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 53, 12, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 49.1 (s, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 180.2 (s, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ )	-1.0 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 66, 27$ )	18.2 (s, $\text{CH}_3$ ) 19.7 (s, $\text{CH}_3$ ) 21.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 22, ^2J_{\text{CP}} = 18, \text{CH}_2$ ) 24.5 (t, $J_{\text{CP}} = 20, \text{CH}$ )
 <p style="text-align: center;"><b>21</b></p>	112.3 (s, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_p$ ) 121.9 (s, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_o$ ) 128.8 (s, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$ ) 169.4 (s, $\text{C}_{\text{ar}}$ )	0.0 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 72, 35$ )	16.1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 18, ^2J_{\text{CP}} = 11, \text{CH}_2$ ) 18.0 (s, $\text{CH}_3$ ) 18.2 (s, $\text{CH}_3$ ) 19.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5, \text{CH}_3$ ) 19.5 (s, $\text{CH}_3$ ) 23.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14, \text{CH}$ ) 25.1 (d, $J_{\text{CP}} = 27, \text{CH}$ )
 <p style="text-align: center;"><b>22</b></p>	-6.5 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 61, 14, \text{CH}_2\text{CN}$ )	1.6 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 67, 26$ )	18.6 (s, $\text{CH}_3$ ) 19.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5, \text{CH}_3$ ) 20.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4, \text{CH}_3$ ) 21.9 (t, $J_{\text{CP}} = 20, \text{CH}_2$ ) 24.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 6, \text{CH}$ ) 27.9 (d, $J_{\text{CP}} = 11, \text{CH}$ )

Espectros de **20**, **21** (75 MHz) y **22** (100 MHz) registrados en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

## III.12. Carbonilación del complejo de amiduro 7



Sobre una disolución de 70 mg (0.2 mmol) del complejo **1b** en 2 mL de THF enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  se añade una disolución que contiene 0.2 mmol de amiduro de litio de pirrolidina en 2 mL de THF. A continuación, se retira el baño frío y se adicionan 25 mL (1.2 mmol) de CO que se ha secado previamente sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La disolución resultante se analiza mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas, obteniéndose *N*-acetilpirrolidina como único producto. La asignación del pico se confirmó mediante comparación con el tiempo de retención de una muestra de *N*-acetilpirrolidina preparada por reacción de pirrolidina con cloruro de acetilo. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  realizado a la mezcla de reacción muestra una resonancia a  $\delta$  73.8 ppm, correspondiente a  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{dippe})$ .

III.13. Reacción del complejo de amiduro 7 con CO<sub>2</sub>, PhNCS y PhNCO*Síntesis del complejo 23*

Sobre una disolución de 125 mg (0.35 mmol) del complejo **1b** en 3 mL de THF enfriada a -78 °C se añade una disolución que contiene 0.35 mmol de amiduro de litio de pirrolidina en 2 mL de THF. A continuación, se retira el baño frío y se burbujea CO<sub>2</sub> secado sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durante unos 5 minutos. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente bajo vacío, y el residuo se extra con Et<sub>2</sub>O y se filtra. Al evaporar el disolvente hasta sequedad se obtiene el producto **23** como un aceite de color naranja.

**Datos analíticos y espectroscópicos**

(**23**) Aceite anaranjado.

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Xa

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Xb

### **Síntesis del complejo 24**

Se añaden 0.35 mmol del amiduro de litio de la pirrolidina disueltos en 3 mL de THF sobre una disolución de 112 mg (0.35 mmol) del complejo **1b** en 3 mL de THF, enfriada a -78 °C. Sobre la disolución resultante se adicionan 37 µL de fenilisotiocianato produciéndose un inmediato cambio de color de rojo profundo a naranja oscuro. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, el disolvente se evapora hasta sequedad, y el residuo sólido que resulta se extrae con 3 mL de THF y se filtra. Al concentrar y enfriar esta disolución a -20 °C, se obtiene el producto **24** en forma de cristales de color naranja. (Rdto: 55 %)

### **Datos analíticos y espectroscópicos**

(**24**) Sólido cristalino de color naranja.

Peso molar: 525.3 g/mol

**Análisis:** Calc. Para C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>NiSP<sub>2</sub>: C, 57.16; H, 8.44; N, 5.33; Exp.: C, 56.95; H, 8.41; N, 4.93

**IR** (nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(S-C=N) 1539

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Xa

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla Xb

### **Síntesis de los complejos 25 y 25'**

El complejo **25** se prepara de manera similar, empleando fenilisocianato. Tras la adición de éste a una disolución recién preparada del complejo de amiduro **7**, y una vez alcanzada la temperatura ambiente, se evapora hasta sequedad una vez alcanzada la temperatura ambiente, y el residuo se extrae con 0.8 mL de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, obteniéndose una disolución de color naranja oscuro del producto **25** puro. El complejo **25'** se obtiene al extraer con 5 mL de Et<sub>2</sub>O el residuo sólido de la misma reacción. El producto cristaliza en forma de cristales de color naranja junto con una molécula de PhNHC(O)NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> tras concentrar la disolución resultante y enfriar a -20 °C. (Rdto: 50 %)

### Datos analíticos y espectroscópicos

(25) Disolución en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> de color naranja oscuro

Peso molar: 525.3 g/mol

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla XIa

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla XIb

(25') Sólido cristalino de color naranja.

Peso molar: 715.5 g/mol

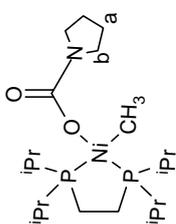
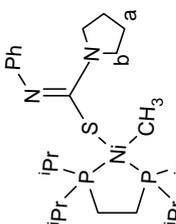
**Análisis:** Calc. Para C<sub>37</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 62.11; H, 8.73; N, 7.83; Exp.: C, 62.19; H, 8.80; N, 7.81

**IR** (nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(N-CO-N) 1659, 1595

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla XIa

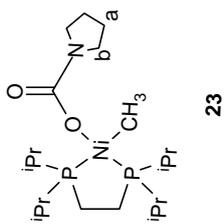
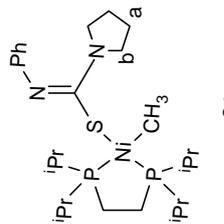
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla XIb

TABLA Xa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **23** y **24**

COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	OC(O)NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
 <p style="text-align: center;"><b>23</b></p>	<p>1.57 (s, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)</p> <p>3.71 (s, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)</p>	0.47 (s, 3H)	<p>dippe</p> <p>0.86 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.0, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9, CH<sub>3</sub>)</p> <p>1.03 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1, CH<sub>3</sub>)</p> <p>1.15 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 15.6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1, CH<sub>3</sub>)</p> <p>1.43 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 15.0, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0, CH<sub>3</sub>)</p> <p>1.69 (m, 2H, CH)</p> <p>2.05 (m, 2H, CH)</p>	64.8, s 77.7, s
 <p style="text-align: center;"><b>24</b></p>	<p>1.65 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)</p> <p>4.02 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)</p> <p>6.98 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2, C<sub>ar</sub>H<sub>o</sub>)</p> <p>7.36 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7, C<sub>ar</sub>H<sub>m</sub>)</p> <p>7.49 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9, C<sub>ar</sub>H<sub>o</sub>)</p>	0.24 (d, 3H, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 2.3)	<p>dippe</p> <p>0.77 (m, 2H, CH<sub>3</sub>)</p> <p>0.99 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6, CH<sub>3</sub>)</p> <p>0.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)</p> <p>1.15 (dd, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 14.5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4, CH<sub>3</sub>)</p> <p>1.82 (m, 4H, CH)</p>	73.4, d 80.4, d ( <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 11)

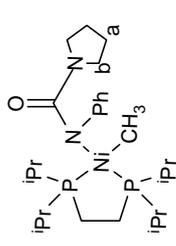
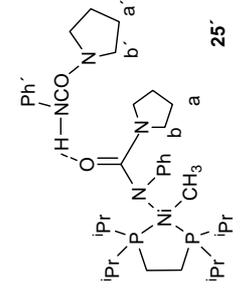
Espectros de **23** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^{31}\text{P}$  162 MHz) y **24** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^{31}\text{P}$  121 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA Xb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 23 y 24

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		
	OC(O)NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>23</b></p>	<p>26.1 (s, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)                      46.9 (sa, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)                      161.2 (s, OCO)</p>	<p>1.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 71, 34)</p>	<p>16.4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 19, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11, CH<sub>2</sub>)                      18.0 (s, CH<sub>3</sub>)                      18.2 (s, CH<sub>3</sub>)                      19.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5, CH<sub>3</sub>)                      19.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2, CH<sub>3</sub>)                      23.6 (t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 23, CH<sub>2</sub>)                      24.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 14, CH)                      25.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 28, CH)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>24</b></p>	<p>25.8 (s, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)                      49.3 (sa, N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)                      119.3 (s, C<sub>ip</sub>H<sub>6</sub>)                      124.4 (s, C<sub>ip</sub>H<sub>6</sub>)                      155.7 (s, C<sub>ip</sub>H<sub>6</sub>)                      160.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15, SCN)</p>	<p>-2.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 61, 31)</p>	<p>18.1 (s, CH<sub>3</sub>)                      19.1 (s, CH<sub>3</sub>)                      19.6 (s, CH<sub>3</sub>)                      22.8 (t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22, CH<sub>2</sub>)                      24.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 17, CH)                      25.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 25, CH)</p>

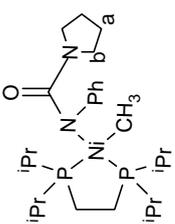
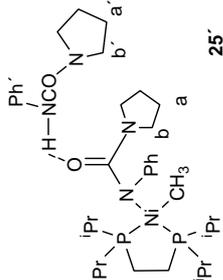
Espectros de 23 y 24 (75 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ en ppm y J en Hz).

TABLA XIa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **25** y **25'**

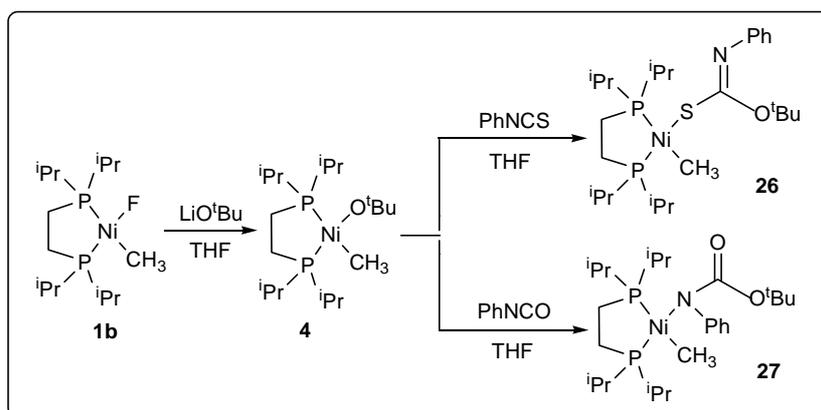
COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	Ni-NR <sub>2</sub>	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
 <p style="text-align: right;"><b>25</b></p>	1.40 (s, 4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) 3.48 (s, 4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) 6.76 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ , C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.23 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ , C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 7.54 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ , C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> )	0.35 (s, 3H)	0.89-1.21 (m, 24H, CH <sub>3</sub> ) 1.66 (m, 2H, CH) 1.78 (m, 2H, CH)	61.9, s 78.0, s
 <p style="text-align: right;"><b>25'</b></p>	1.28 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ , [N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]) 1.40 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ , N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) 3.05 (s, 4H, [N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]) 3.52 (s, 4H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) 6.56 (sa, 1H, NH) 6.81 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 6.92 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ , [C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ]) 7.23 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ , C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 7.27 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ , [C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ]) 7.59 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ , C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> ) 7.84 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ , [C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> ])	0.41 (d, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 1.7$ )	0.82 (m, 2H, CH <sub>3</sub> ) 0.89 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 12.5$ , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ , CH <sub>3</sub> ) 1.02 (m, 6H, CH <sub>3</sub> ) 1.27 (m, 12H, CH <sub>3</sub> ) 1.66 (m, 2H, CH) 1.76 (m, 2H, CH)	61.9, s 78.1, s

Espectros de **25** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^{31}\text{P}$  162 MHz) y **25'** ( $^1\text{H}$  400 MHz,  $^{31}\text{P}$  162 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA XIb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  de los compuestos **25** y **25'**

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$		
	Ni-NR <sub>2</sub>	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>25</b></p>	<p>25.7 (s, N(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)                      48.2 (s, N(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)                      116.5 (s, C<sub>ar</sub>H<sub>p</sub>)                      123.5 (s, C<sub>ar</sub>H<sub>o</sub>)                      153.8 (s, C<sub>ar</sub>)                      162.2 (s, NCO)</p>	<p>-1.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 73, 37)</p>	<p>17.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 19, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14, CH<sub>2</sub>)                      17.6 (s, CH<sub>3</sub>)                      18.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3, CH<sub>3</sub>)                      18.9 (s, CH<sub>3</sub>)                      19.8 (d s, CH<sub>3</sub>)                      23.0 (t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22, CH<sub>2</sub>)                      25.0 (s, CH)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>25'</b></p>	<p>25.7 (s, N(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)                      26.1 (s, [N(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>])                      45.8 (s, [N(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>])                      48.8 (s, N(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>)                      117.2 (s, C<sub>ar</sub>H<sub>p</sub>)                      119.7 (s, [C<sub>ar</sub>H<sub>p</sub>])                      122.3 (s, [C<sub>ar</sub>H<sub>o</sub>])                      124.0 (s, C<sub>ar</sub>H<sub>o</sub>)                      141.4 (s, [C<sub>ar</sub>])                      154.1 (s, [NCO])                      154.3 (s, C<sub>ar</sub>)                      162.8 (s, NCO)</p>	<p>-1.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 71, 34)</p>	<p>16.4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 19, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11, CH<sub>2</sub>)                      18.0 (s, CH<sub>3</sub>)                      18.2 (s, CH<sub>3</sub>)                      19.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5, CH<sub>3</sub>)                      19.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 2, CH<sub>3</sub>)                      23.6 (t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 23, CH<sub>2</sub>)                      24.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 14, CH)                      25.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 28, CH)</p>

Espectros de **25**, (75 MHz) y **25'** (100 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, (δ en ppm y J en Hz).

III.14. Reacción del complejo de *tert*-butóxido **4** con PhNCS y PhNCO*Síntesis del complejo 26*

Sobre una disolución de 3 mL de THF que contiene 106 mg (0.30 mmol) del complejo **1b** enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  se añaden 0.30 mmol de *tert*-butóxido de litio. Se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente, volviendo entonces a enfriar y adicionando a continuación 36  $\mu\text{L}$  (0.30 mmol) de fenilisotiocianato. Después de 4 horas de agitación a temperatura ambiente, se evapora el disolvente hasta sequedad. Se extrae el residuo con 5 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ , y se filtra, obteniéndose una disolución desde la que cristaliza el producto **26** tras enfriar a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . (Rdto: 45 %)

**Datos analíticos y espectroscópicos**

**(26)** Sólido cristalino de color naranja.

Peso molar: 544.4 g/mol

**Análisis:** Calc. Para  $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{NONiSP}_2$ : C, 57.36; H, 9.07; N, 2.57; Exp.: C, 56.89; H, 8.77; N, 2.60

**IR** (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{S-C=N})$  1584

**$^1\text{H}$  RMN y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN:** Tabla XIIa

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN:** Tabla XIIb

### ***Síntesis del complejo 27***

Siguiendo un procedimiento similar se obtiene el compuesto **27**. La reacción del alcóxido **4** con fenilisocianato se completa tras 15 minutos de agitación a temperatura ambiente. El producto cristaliza desde Et<sub>2</sub>O como un sólido naranja con un 53 % de rendimiento.

### **Datos analíticos y espectroscópicos**

**(27)** Sólido de color naranja.

Peso molar: 528.3 g/mol

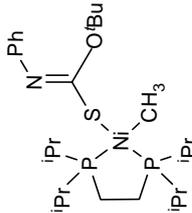
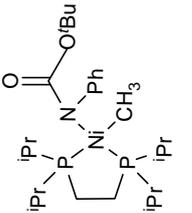
**Análisis:** Calc. Para C<sub>26</sub>H<sub>49</sub>NNiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C, 59.11; H, 9.35; N, 2.65; Exp.: C, 58.51; H, 8.68; N, 2.69

**IR** (nujol, cm<sup>-1</sup>): ν(N-C=O) 1634

**<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN:** Tabla XIIa

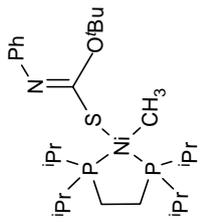
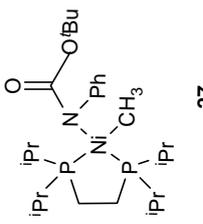
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN:** Tabla XIIb

TABLA XIIa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 26 y 27

COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	SC(NPh)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
 <p style="text-align: center;"><b>26</b></p>	1.82 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 6.97 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ , C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.35 (m, 4H, C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> + C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> )	0.51 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 6.6$ , 4.3)	0.73 (m, 12H, CH <sub>3</sub> ) 1.00 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.8$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ , CH <sub>3</sub> ) 1.08 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.4$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , CH <sub>3</sub> ) 0.90 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )	72.5, d 80.0, d ( $^2J_{\text{HP}} = 20$ )
 <p style="text-align: center;"><b>27</b></p>	1.51 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 6.74 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ , C <sub>ar</sub> H <sub>p</sub> ) 7.11 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ , C <sub>ar</sub> H <sub>m</sub> ) 7.83 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ , C <sub>ar</sub> H <sub>o</sub> )	0.10 (dd, 3H, $^3J_{\text{HP}} = 6.5$ , 4.7)	1.00 (sa, 12 H, CH <sub>3</sub> ) 1.26 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 13.2$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ , CH <sub>3</sub> ) 1.40 (dd, 6H, $^3J_{\text{HP}} = 15.5$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ , CH <sub>3</sub> ) 2.26 (m, 4H, CH)	62.2, s 75.9, s

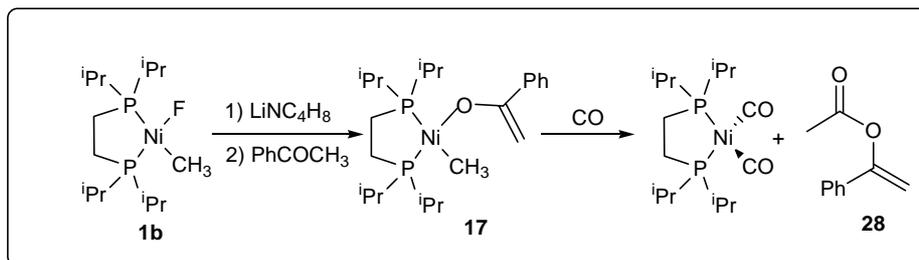
Espectros de **26** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  121 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Espectros de **27** ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  121 MHz) registrados en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA XIIb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 26 y 27

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		
	SC(NPh)OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>26</b></p>	28.8 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 79.8 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 120.7 (s, C <sup>ar</sup> H <sub>ip</sub> ) 122.9 (s, C <sup>ar</sup> H <sub>m</sub> ) 128.4 (s, C <sup>ar</sup> H <sub>o</sub> ) 152.7 (s, C <sup>ar</sup> ) 166.1 (s, SCN)	-3.6 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 62, 31$ )	18.0 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4, \text{CH}_3$ ) 19.6 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.4 (s, CH <sub>3</sub> ) 22.9 (t, $J_{\text{CP}} = 22, \text{CH}_2$ ) 24.5 (d, $J_{\text{CP}} = 18, \text{CH}$ ) 25.2 (d, $J_{\text{CP}} = 25, \text{CH}$ )
 <p style="text-align: center;"><b>27</b></p>	29.5 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 76.1 (s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) 119.2 (s, C <sup>ar</sup> H <sub>ip</sub> ) 125.7 (s, C <sup>ar</sup> H <sub>o</sub> ) 127.5 (s, C <sup>ar</sup> H <sub>m</sub> ) 152.1 (s, C <sup>ar</sup> ) 159.0 (s, NCO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-2.1 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 71, 37$ )	17.0 (dd, $J_{\text{CP}} = 19, ^2J_{\text{CP}} = 12, \text{CH}_2$ ) 18.7 (s, CH <sub>3</sub> ) 20.1 (s, CH <sub>3</sub> ) 23.8 (t, $J_{\text{CP}} = 22, \text{CH}_2$ ) 25.7 (d, $J_{\text{CP}} = 28, \text{CH}$ )

 Espectros de 26 (75 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Espectros de 27 (75 MHz) registrados en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

## III.15. Reacción de los complejos de enolato con CO

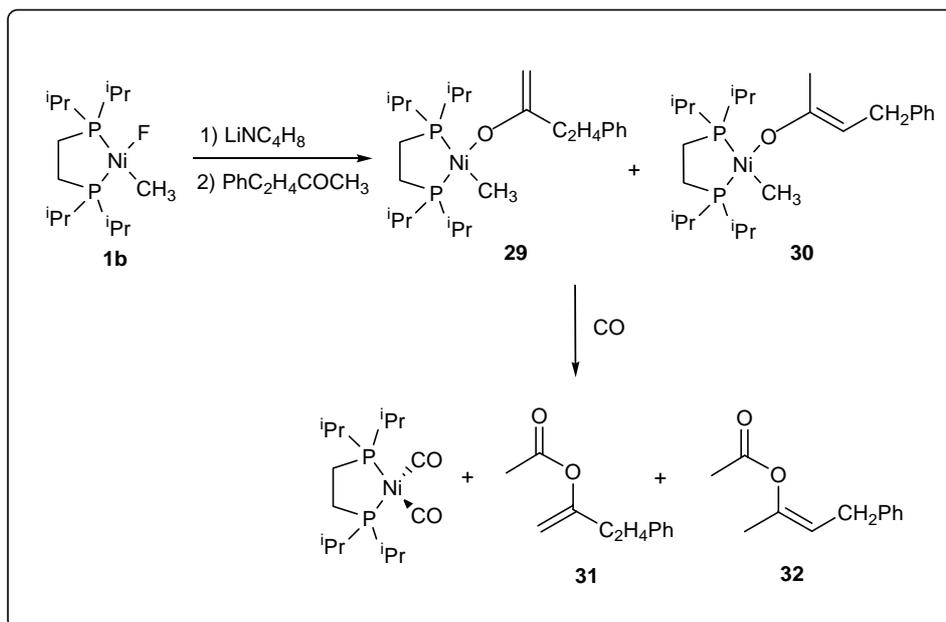
**Carbonilación del complejo de enolato 17**

Se prepara el complejo de enolato **17** como se describe en el método C de síntesis de este compuesto. La mezcla resultante de esta reacción se enfría a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se burbujea CO durante 5 minutos a esta temperatura. Se mantiene la atmósfera de CO hasta que la mezcla alcanza la temperatura ambiente. La disolución inicialmente de color naranja adquiere color amarillo pálido. Se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo aceitoso que resulta se extrae con 5 mL de éter. La mezcla del compuesto **28** y del complejo  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{dippe})$  se separa por Cromatografía de Banda Giraoria. Como eluyente se emplea una mezcla 19:1 de hexano/ $\text{Et}_2\text{O}$ .

**Datos espectroscópicos****(28)<sup>c</sup>**

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.01 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 2.2\text{ Hz}$ ,  $\text{OC}=\text{CHH}$ ), 5.47 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 2.2\text{ Hz}$ ,  $\text{OC}=\text{CHH}$ ), 7.32 (m, 3H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 7.45 (m, 2H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ )

<sup>c</sup> Harrison, J. J. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3578.



### Carbonilación de los complejos de enolato de la bencilmetilcetona

Se hacen reaccionar a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  176 mg (0.5 mmol) del complejo **1b** disueltos en 3 mL de THF con una disolución que contiene 0.5 mmol de amiduro de litio de pirrolidina en 3 mL de THF. La disolución roja resultante se enfría de nuevo tras alcanzar la temperatura ambiente, y se añaden entonces 75  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol) de bencilmetilcetona. En el espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla se observan señales correspondientes a los dos enolatos isómeros **29** y **30** en proporción 6:1. La mezcla se enfría a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se burbujea CO durante 5 minutos a esta temperatura. Se mantiene la atmósfera de CO hasta que la mezcla alcanza la temperatura ambiente. La disolución cambia de color naranja a amarillo pálido. Se evapora el disolvente hasta sequedad y el residuo aceitoso que resulta se extrae con 5 mL de éter. La separación del Ni(CO)<sub>2</sub>(dippe) y la *N*-acetilpirrolidina se lleva a cabo mediante Cromatografía de Banda Giratoria empleando una mezcla 10:1 de hexano/Et<sub>2</sub>O. No se logró separar los dos isómeros, que se obtienen en proporción **31:32** = 4:1.

**Datos espectroscópicos****(31) y (32)**

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm):

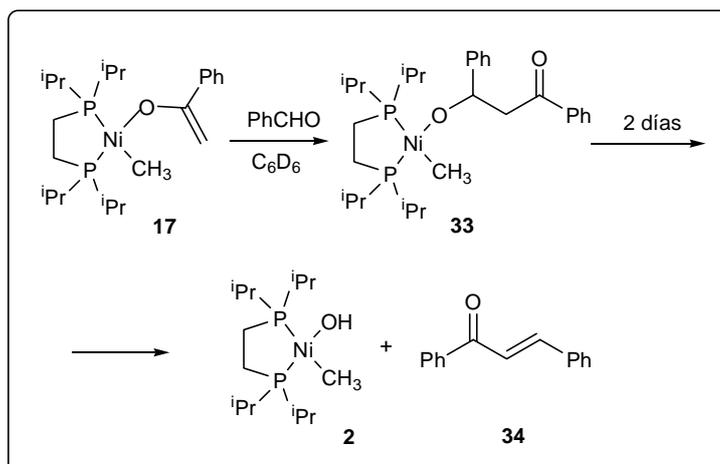
Compuesto **31**: 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.80 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.74 (s, 1H, =CHH), 4.75 (s, 1H, =CHH), 7.26 (m, 5H, C<sub>ar</sub>H)

Compuesto **32**: 1.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.27 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.19 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, =CH), 7.26 (m, 5H, C<sub>ar</sub>H)

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ (ppm):

Compuesto **31**: 21.0 (s, CH<sub>3</sub>), 32.9 (s, CH<sub>2</sub>), 35.0 (s, CH<sub>2</sub>), 101.8 (s, =CH<sub>2</sub>), 126.1 (s, C<sub>ar</sub>H), 128.3 (s, C<sub>ar</sub>H), 128.4 (s, C<sub>ar</sub>H), 140.9 (s, C<sub>ar</sub>), 155.7 (s, OC=CH), 169.2 (s, O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)

Compuesto **32**: 19.6 (s, CH<sub>3</sub>), 20.8 (s, CH<sub>3</sub>), 31.8 (s, CH<sub>2</sub>), 115.7 (s, =CH), 126.1 (s, C<sub>ar</sub>H), 128.3 (s, C<sub>ar</sub>H), 128.4 (s, C<sub>ar</sub>H), 140.1 (s, C<sub>ar</sub>), 145.6 (s, OC=CH<sub>2</sub>), 169.0 (s, O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)

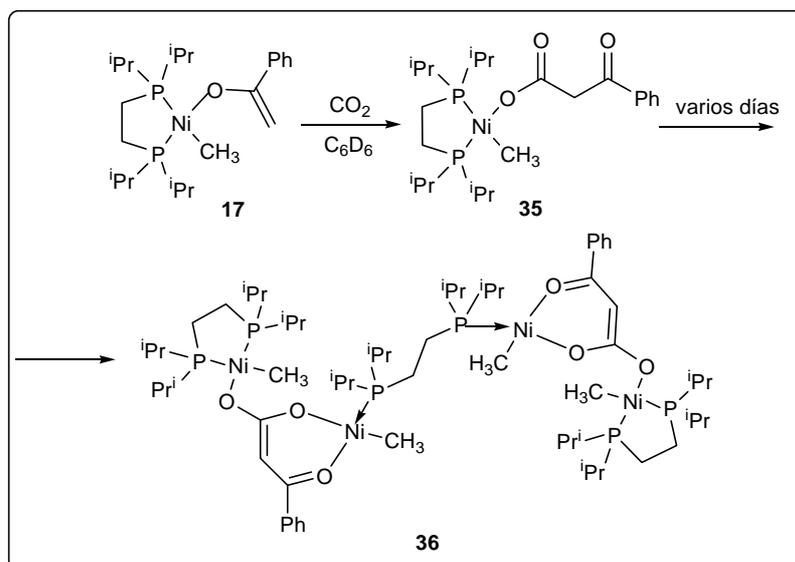
III.16. Reacción del enolato **17** con benzaldehído

Se añaden 21  $\mu\text{L}$  de benzaldehído (0.2 mmol) a una disolución del complejo **17** (48 mg, 0.1 mmol) en 0.6 mL de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. La formación cuantitativa del aldolato **33** se confirma mediante espectroscopia de RMN. Tras dos días a temperatura ambiente, el producto **33** se consume para dar Ni(Me)(OH)(dippe) (**2**) y *trans*-chalcona, **34**. El rendimiento de ésta se determina mediante cromatografía de gases usando mesitileno como estándar interno, resultando ser del 54 %.

## Datos espectroscópicos

(33)

<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla XIIIa<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla XIIIb

III.17. Reacción del enolato **17** con CO<sub>2</sub>

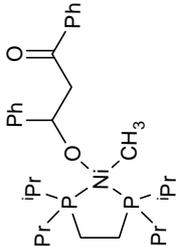
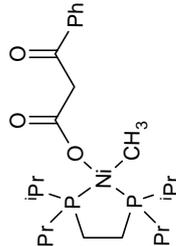
Se disuelven 129 mg (0.28 mmol) del complejo **17** en 0.6 mL de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, añadiendo a continuación 6.3 mL (0.28 mmol) de CO<sub>2</sub> secado sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} registrados a la mezcla de reacción revelan la formación del complejo **35**. Si se mantiene la disolución varios días a temperatura ambiente, se observa la aparición de un sólido muy insoluble en los disolventes orgánicos que cristaliza desde la misma. La resolución de su estructura mediante difracción de rayos X ha permitido establecer que se trata del compuesto tetranuclear **36**.

## Datos espectroscópicos

(35)

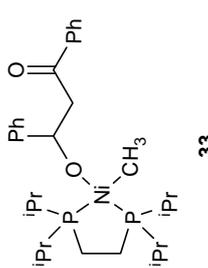
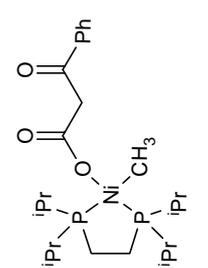
<sup>1</sup>H RMN y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla XIIIa<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN: Tabla XIIIb

TABLA XIIIa: Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 33 y 35

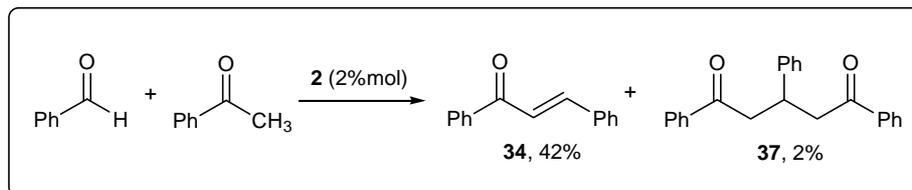
COMPUESTO	$^1\text{H}$			$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$
	OR	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe	
 <p style="text-align: center;"><b>33</b></p>	<p>3.32 (d, 1H, <math>^2J_{\text{HH}} = 9.9</math>, OCH(Ph)CHHC(O)Ph)                      3.47 (t, 1H, <math>J_{\text{HH}} = 10.5</math>, OCH(Ph)CHHC(O)Ph)                      5.70 (sa, 1H, OCH(Ph)CH<sub>2</sub>C(O)Ph)                      7.00 (d, 1H, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.1</math>, C<sub>arH</sub>)                      7.34 (t, 2H, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.0</math>, C<sub>arH</sub>)                      7.86 (d, 2H, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.0</math>, C<sub>arH</sub>)                      8.14 (s, 2H, C<sub>arH</sub>)</p>	-0.23 (s, 3H)	<p>0.75 (m, 6H, CH<sub>3</sub>)                      0.99 (m, 12H, CH<sub>3</sub>)                      1.39 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 14.2</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 6.3</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.53 (m, 2H, CH)                      1.98 (m, 2H, CH)</p>	<p>63.5, d                      76.1, d                      (<math>^2J_{\text{PP}} = 7</math>)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>35</b></p>	<p>4.03 (s, 2H, OC(O)CH<sub>2</sub>C(O)Ph)                      7.11 (m, 3H, C<sub>arH</sub>)                      8.27 (m, 2H, C<sub>arH</sub>)</p>	0.21 (t, 3H, $^*J_{\text{HP}} = 4.8$ )	<p>0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>)                      1.06 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.8</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.2</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.20 (dd, 6H, <math>^3J_{\text{HP}} = 15.4</math>, <math>^3J_{\text{HH}} = 7.1</math>, CH<sub>3</sub>)                      1.67 (m, 4H, CH)</p>	<p>67.0, s                      78.0, s</p>

Espectros de 33 y 35 ( $^1\text{H}$  300 MHz,  $^3\text{P}$  121 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz).

TABLA XIIIb: Datos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **33** y **35**

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		
	OR	Ni-CH <sub>3</sub>	dippe
 <p style="text-align: center;"><b>33</b></p>	53.4 (s, OCH(Ph)CH <sub>2</sub> C(O)Ph) 73.0 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 5, OCH(Ph)CH <sub>2</sub> C(O)Ph) 125.1 (s, C <sub>ar</sub> H) 126.6 (s, C <sub>ar</sub> H) 127.8 (s, C <sub>ar</sub> H) 131.3 (s, C <sub>ar</sub> H) 139.0 (s, C <sub>ar</sub> ) 153.4 (s, C <sub>ar</sub> ) 199.5 (s, OCH(Ph)CH <sub>2</sub> C(O)Ph)	-2.9 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 70, 35)	16.1 (t, J <sub>CP</sub> = 11, CH <sub>2</sub> ) 17.9 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 11, CH <sub>3</sub> ) 18.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 16, CH <sub>3</sub> ) 19.2 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.4 (s, CH <sub>3</sub> ) 23.1 (d, J <sub>CP</sub> = 13, CH) 24.9 (t, J <sub>CP</sub> = 26, CH <sub>2</sub> )
 <p style="text-align: center;"><b>35</b></p>	51.2 (s, OC(O)CH <sub>2</sub> C(O)Ph) 125.7 (s, C <sub>ar</sub> H) 129.2 (s, C <sub>ar</sub> H) 131.7 (s, C <sub>ar</sub> H) 138.1 (s, C <sub>ar</sub> ) 169.9 (s, OC(O)CH <sub>2</sub> C(O)Ph) 194.5 (s, OC(O)CH <sub>2</sub> C(O)Ph)	-0.7 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 67, 36)	16.2 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 25, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 11, CH <sub>2</sub> ) 18.1 (s, CH <sub>3</sub> ) 18.2 (s, CH <sub>3</sub> ) 19.0 (d, J <sub>CP</sub> = 5, CH <sub>3</sub> ) 19.6 (s, CH <sub>3</sub> ) 23.9 (d, J <sub>CP</sub> = 14, CH) 25.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 29, CH)

Espectros de **33** y **35** (100 MHz) registrados en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (δ en ppm y J en Hz).

III.18. Reacciones catalíticas de los complejos de hidróxido **2** y amiduro **7****Condensación aldólica catalizada por el compuesto **2****

Se disuelven 60 mg (0.17 mmol) del complejo de hidróxido **2** en 1 mL (10 mmol) de acetofenona. Se añaden a la mezcla 1.2 mL (10 mmol) de benzaldehído. Se agita durante una semana a temperatura ambiente. A continuación se diluye la mezcla con 5 mL de éter. Los productos **34** y **37** se separan mediante cromatografía en columna, usando como eluyente una mezcla 19:1 de hexano/Et<sub>2</sub>O (Rdto **34**: 42%, Rdto **37**: 2%)

**Datos espectroscópicos****(34)**<sup>D</sup>

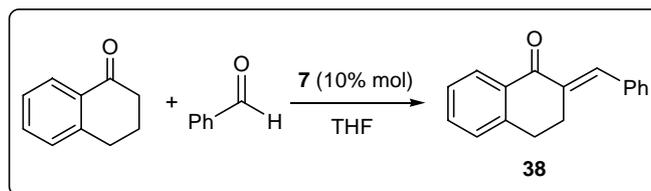
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ (ppm): 7.40 (m, 3H, C<sub>ar</sub>H), 7.48 (m, 2H, C<sub>ar</sub>H), 7.52 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.7, C(O)CH=CH), 7.58 (m, 1H, C<sub>ar</sub>H), 7.63 (m, 2H, C<sub>ar</sub>H), 7.81 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.7 Hz, C(O)CH=CH), 8.01 (m, 2H, C<sub>ar</sub>H)

**(37)**<sup>E</sup>

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ (ppm): 3.34 (dd, 2H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 16.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, CHHCHPhCHH), 3.48 (dd, 2H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 16.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, CHHCHPhCHH), 4.05 (m, 1H, CHPh), 7.25 (m, 4H, C<sub>ar</sub>H), 7.42 (m, 5H, C<sub>ar</sub>H), 7.53 (m, 2H, C<sub>ar</sub>H), 7.93 (m, 4H, C<sub>ar</sub>H)

<sup>D</sup> Cave, G. W. V.; Raston, C. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 3258.

<sup>E</sup> Shimizu, S.; Shirakawa, S.; Suzuki, T.; Sasaki, Y. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6169.



### Condensación aldólica catalizada por el compuesto **7**

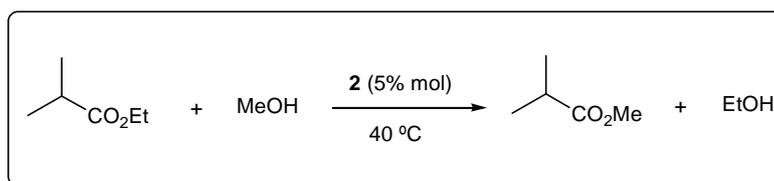
35 mg (0.1 mmol) del complejo **1b** se disuelven en 2 mL de THF, y la disolución se enfría a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Sobre ésta se añade una disolución de 0.1 mmol del amiduro de Li de la pirrolidina en 2 mL de THF. A continuación, se añaden 133  $\mu\text{L}$  (1 mmol) de  $\alpha$ -tetralona y 102  $\mu\text{L}$  (1 mmol) de benzaldehído. Se agita la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo vacío y se extrae el residuo con 5 mL de éter. La disolución que se obtiene se filtra, y el producto se separa mediante cromatografía en columna usando una mezcla 9:1 de hexano/ $\text{Et}_2\text{O}$ . (Rdto: 45%)

### Datos espectroscópicos

(**38**)<sup>F</sup>

<sup>1</sup>H RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 2.94 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHPh}$ ), 3.12 (td, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHPh}$ ), 7.24 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 7.42 (m, 7H,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 7.86 (t, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHPh}$ ), 8.12 (d, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ )

<sup>F</sup> Yahagisawa, A.; Goudu, R.; Arai, T. *Org. Lett.* **2004**, 23, 4281.



***Transesterificación catalizada por el compuesto 2***

Se disuelven 11 mg (0.03 mmol) del hidróxido **2** en 1.2 mL (30 mmol) de metanol. A temperatura ambiente se añaden 80  $\mu$ L (0.6 mmol) de isobutirato de etilo. Tras unas 24 horas de agitación a 40 °C, se realiza el análisis de la mezcla mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas. La cuantificación de esta mezcla usando un detector TCD indica que la proporción de los productos presentes es la siguiente: metanol, 83.9 %; isobutirato de metilo, 8.52 %; etanol, 7.62 %.

## **CONCLUSIONES**



1. El complejo Ni(Me)(F)(dippe) reacciona rápidamente con cantidades estequiométricas de LiOH, LiOR o LiNRR' para dar los correspondientes complejos de hidróxido, alcóxido o amiduro de composición Ni(Me)(X)(dippe). La formación de fluoruro de litio, sal muy estable e insoluble, proporciona la fuerza impulsora de estas reacciones, que constituyen un método versátil de obtención de dichos compuestos.

2. Los complejos de hidróxido, alcóxido y amiduro muestran una elevada tendencia a sufrir procesos de descomposición. Los complejos que no poseen hidrógenos en la posición  $\beta$  del ligando respecto del centro metálico se descomponen probablemente mediante procesos de desproporción. En la descomposición de los compuestos que contienen átomos de hidrógeno en esta posición compiten dos mecanismos, uno similar al que opera en la termólisis de los complejos sin hidrógenos en  $\beta$ , y otro que transcurre a través de procesos de  $\beta$ -eliminación. La descomposición a través de eliminación  $\beta$  de hidrógeno de los complejos de alcóxido y amiduro da lugar a los correspondientes complejos de Ni(0), los cuales mantienen coordinado el compuesto orgánico que se forma (aldehído, cetona o imina). La estabilidad termodinámica de la interacción Ni( $\eta^2$ -C=X) decrece en el orden cualitativo aldehído  $\approx$  cetona > olefina > imina. La mayor estabilidad de los complejos de aldehído o cetona es probablemente debida a la mayor capacidad aceptora  $\pi$  de estos ligandos, que se refleja en algunas de sus características espectroscópicas y estructurales.

3. La estructura del ligando amiduro influye de manera decisiva sobre la selectividad del proceso de descomposición de estos complejos. Así, mientras los amiduros primarios evolucionan de manera predominante a través del proceso poco selectivo que implica la desproporción del complejo, el amiduro secundario Ni(Me)(N(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>)(dippe) experimenta la reacción de eliminación  $\beta$  de manera selectiva.

4. De los estudios cinéticos realizados se deduce que los compuestos examinados tienen distinto comportamiento frente a la eliminación  $\beta$  de hidrógeno. Así, mientras que los

complejos de amiduro se descomponen espontáneamente, los alcóxidos requieren de la participación de un catalizador, cuyo efecto puede inhibirse empleando un agente de captura de radicales.

**5.** Los complejos de hidróxido, alcóxido y amiduro muestran una elevada basicidad. Su reacción con diversas cetonas y ésteres conduce a los correspondientes complejos de enolato de manera directa. Los enolatos derivados de cetonas se caracterizan por la coordinación al átomo de níquel a través del oxígeno (enolatos-*O*), mientras que en el caso de los ésteres y el acetonitrilo se obtienen los enolatos tipo -*C*. Debido a su mayor reactividad, el complejo de amiduro de la pirrolidina resulta ser el más apropiado para desarrollar este método sintético.

**6.** La estimación de las constantes de equilibrio de las reacciones de intercambio entre los complejos de hidróxido y alcóxido y cetonas sugiere que el centro metálico presenta una afinidad muy superior por el ión  $\text{OH}^-$  que por cualquiera de los restantes ligandos oxigenados, que se puede atribuir a la difícil solvatación del pequeño anión  $\text{OH}^-$  en el disolvente orgánico.

**7.** La nucleofilia de los complejos de alcóxido y amiduro se manifiesta en sus reacciones con heterocumulenos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{PhNCO}$ ,  $\text{PhNCS}$ ), las cuales originan los productos de la inserción formal de estas moléculas insaturadas en los enlaces níquel-oxígeno o níquel-nitrógeno. Las estructuras propuestas confirman la preferencia del átomo de níquel por coordinarse al fragmento  $\text{X-C(=Y)}$  a través del átomo de naturaleza más blanda ( $\text{S} > \text{N} > \text{O}$ ), establecida previamente en los productos de inserción de heterocumulenos en enlaces Ni-C.

**8.** El complejo de enolato derivado de la acetofenona reacciona tanto con benzaldehído como con dióxido de carbono para dar los correspondientes compuestos de adición. La formación de estos complejos implica el ataque nucleófilo del átomo de carbono  $\beta$  del ligando enolato sobre el átomo central del  $\text{PhCHO}$  o el  $\text{CO}_2$ . Ambas reacciones ilustran la

reactividad característica de los complejos de enolato, en los que el centro de reactividad nucleofílica se encuentra en una posición remota respecto al centro metálico.

**9.** Las pruebas realizadas con algunos de los complejos preparados muestran su potencial utilidad como catalizadores en procesos de formación de enlaces carbono-carbono como la condensación aldólica, y en la reacción de transesterificación.

