

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

(CicCartuja)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INÓRGANICA

(Universidad de Sevilla)



*COMPLEJOS DE TIPO PINZA DE Ni Y Pd: UN MODELO PARA
EL ESTUDIO DE LA CARBOXILACIÓN CATALÍTICA DE
ALCOHOLES EN FASE HOMOGÉNEA*

Luis Miguel Martínez Prieto

Sevilla 2012

*COMPLEJOS DE TIPO PINZA DE Ni Y Pd: UN MODELO PARA
EL ESTUDIO DE LA CARBOXILACIÓN CATALÍTICA DE
ALCOHOLES EN FASE HOMOGÉNEA*

Memoria presentada por el Licenciado
Luis M. Martínez Prieto para optar al
Título de Doctor en Química
Sevilla, 2012

Fdo.: Luis Miguel Martínez Prieto

Directores:

Fdo.: Juan Cámpora Pérez
Investigador Científico (CSIC)

Fdo.: Pilar Palma Ramírez
Investigador Científico (CSIC)

A mis padres...

Índice

• Abreviaturas.....	1
• Consideraciones Generales.....	5

I. INTRODUCCIÓN**I.1) CARBONATOS ORGÁNICOS.....11**

I.1.1. Transformación del CO₂.....11

I.1.2. Tipos de Carbonatos Orgánicos: Aplicaciones y Propiedades.....14

I.1.3. Métodos de Preparación de carbonatos Orgánicos.....19

I.2) HIDRÓXIDOS, ALCÓXIDOS Y AMIDUROS DE METALES**DE TRANSICIÓN DE LOS GRUPOS 9 Y 10.....35**

I.2.1. Naturaleza de los Enlaces M-X (M = O, N).....36

I.2.2.- Estabilidad Térmica y Rutas de Descomposición.....40

I.2.3. Síntesis de complejos Alcóxidos y Amiduros.....47

I.2.4. Reactividad de los Complejos Alcóxidos y Amiduros.....51

I.3) COMPLEJOS DE Ni Y Pd CON LIGANDOS PINZA.....59

I.3.1. Propiedades y Tipos de Complejos Pinza.....60

I.3.2. Aplicaciones en Catalisis.....64

II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**II.1) CARBOXILACIÓN DIRECTA DE ALCOHOL.....79**

II.1.1. Consideraciones Generales.....79

II.2) COMPLEJOS DE ALCÓXIDO [M]-OR.....90

II.2.1. Síntesis y Caracterización de los complejos de alcóxido.....90

II.3) PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS ALCÓXIDOS.....108

II.3.1. Reacciones de intercambio ácido-base.....108

II.3.2. Estabilidad térmica de los alcóxidos.....114

II.4) REACCIONES DE INSERCIÓN DE CO₂ EN LOS ENLACES M-O DE LOS COMPLEJOS HIDRÓXIDO Y ALCÓXIDO	137
II.4.1. Reacción de los hidróxidos [Ni]-OH y [Pd]-OH con CO ₂	138
II.4.2. Descomposición de los complejos bicarbonato y carbonato.....	145
II.4.3. Reacciones de los alcóxidos de níquel y paladio con CO ₂ y PhNCO.....	148
II.4.4. Estabilidad térmica de los complejos alquilcarbonato, [M]-OCOOR.....	153
II.4.5. Reversibilidad de la inserción de CO ₂ en los enlaces M-O.....	158
II.4.6. Estudio computacional del mecanismo de la inserción de CO ₂ en los enlaces [M]-OR.....	160
II.5. REACCIONES DE LOS COMPLEJOS CARBONATO, BICARBONATO Y ALQUILCARBONATO CON ALCOHOLES	167
II.5.1. Reacción de los complejos carbonato con metanol.....	167
II.5.2. Reacciones de alquilcarbonatos y bicarbonatos con alcoholes.....	171
II.5.3. Mecanismo de las reacciones de intercambio de los complejos alquilcarbonato, bicarbonato y carbonato.....	174
II.5.4. Estudio de las reacciones de los complejos hidróxido [M]-OH con carbonato de metilo como modelo de la eliminación de carbonatos de alquilo en el proceso catalítico.....	176
II.5.5. Modelización computacional de las reacciones de los complejos hidróxido [M]-OH con carbonato de metilo.....	180
II.6. INVESTIGACIÓN DE RUTAS ALTERNATIVAS PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBONATOS	188
II.6.1. Reacción de los complejos alquilcarbonato con agentes alquilantes electrófilos.....	189
II.6.2. Complejos catiónicos para la activación de alcoholes.....	205
II.6.3. Transesterificación de carbonatos de alquilo.....	214

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1) SÍNTESIS DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA [M]-X	224
III.1.1. Síntesis del ligando 1,3-bis ((ⁱ Pr) ₂ PCH ₂)-C ₆ H ₄ , (PCHP).....	224
III.1.2. Síntesis de Halocomplejos de Composición [M]-X.....	228
III.2) SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS Y AMIDUROS	236
III.2.1. Hidróxidos Terminales del Tipo [M]-OH.....	236
III.2.2. Síntesis del Complejo de Amiduro [M]-NH ₂	240
III.3) SÍNTESIS DE ALCÓXIDOS	244
III.3.1. Preparación del Complejo Metóxido [M]-OMe.....	244
III.3.2. Síntesis de Alcóxidos del Tipo [Ni]-OR.....	245
III.4) SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Pd(0) Y Ni(0)	255
III.4.1. Dímero de Pd(0), [(ⁱ PrPCHP)Pd] ₂	255
III.4.2. Polímero de Pd(0), [Pd(PCHP)] _∞	255
III.4.3. Complejo de Ni(0), [Ni ₄ (CO) ₅ (PCHP) ₂].....	256
III.5) SÍNTESIS DE HIDRUROS	260
III.5.1. Preparación de Hidruros del Tipo [M]-H.....	260
III.6) REACCIONES DE INSERCIÓN DE CO₂	264
III.6.1. Obtención de Bicarbonatos Mononucleares, [M]-OCOOH.....	264
III.6.2. Síntesis de Carbonatos Binucleares, [M] ₂ CO ₃	268
III.6.3. Obtención de Alquilcarbonatos, [M]-OCOOR.....	272
III.7) INSERCIÓN DE PhNCO	281
III.7.1. Obtención de [Ni]-NPhCOOMe.....	281
III.7.1. Preparación de [Ni]-OCONHPh.....	281
III.8) SÍNTESIS DE TRIFLATOS Y TOSILATOS	285
III.8.1. Triflatos del tipo [M]-OTf.....	285

<i>III.8.2. Tosilatos del tipo [M]-OTs.....</i>	<i>289</i>
---	------------

III.9) PREPARACIÓN DE COMPLEJOS IÓNICOS.

<i>III.9.1. Complejo Iónico Binuclear $\{[Ni]_2(OH)(H_2O)\}^+[BAr'_4]^-$.....</i>	<i>293</i>
<i>III.9.2. Complejo iónico $[\{[Ni]-OH_2\} \cdot OEt_2]^+[BAr'_4]^-$.....</i>	<i>294</i>

III.10) DESCRIPCIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS

GENERALES.....	298
<i>III.10.1. Intentos de Catálisis con CO₂ Supercrítico.....</i>	<i>298</i>
<i>III.10.2. Cálculo de las Constantes de equilibrio en las Reacciones de Intercambio Ácido-Base.....</i>	<i>299</i>
<i>III.10.3. Reacciones de Transesterificación.....</i>	<i>301</i>
<i>III.10.4. Cálculo de las Constantes de velocidad en las Reacciones de Alquilación.....</i>	<i>302</i>
<i>III.10.5. Intentos de Catálisis con Complejos Iónicos.....</i>	<i>303</i>

IV. CONCLUSIONES

I.1) CONCLUSIONES.....	307
-------------------------------	------------

Abreviaturas

• $\Delta_r G^\ominus_{298K}$	incremento de energía libre de Gibbs a 298K
• $\Delta_r H^\ominus_{298K}$	incremento de entalpía a 298K
• Ar	arilo
• β	indicador de posición (segunda)
• ^tBu	<i>terc</i> -butilo
• Calc.	calculado
• d	doblete
• d_c	densidad en el punto crítico
• dd	doblete de dobletes
• DMC	carbonato de dimetilo
• DEC	carbonato de dietilo
• DFT	Teoría del funcional de la densidad
• DPC	carbonato de difenilo
• DMSO	dimetilsulfóxido
• dippe	1,2-bis(diisopropilfosfino)etano
• dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
• DOSY	espectroscopia de difusión
• DSC	Calorimetría diferencial de barrido
• EC	carbonato de etilo
• Et	etilo
• Et₂O	éter etílico
• Exp.	experimental
• FID	detector de ionización de llama
• hept.	hepteto
• IR	infrarrojo
• KJ	kilojulio
• LI	liquído iónico
• m	multiplete
• Me	metilo
• OTf	triflato

• PC	carbonato de propilo
• P_c	presión en el punto crítico
• PCP	1,3-bis(diisopropilfosfino)fenilo
• Ph	fenilo
• ppm	partes por millón
• ⁱPr	isopropilo
• R	alquilo
• Rdto	rendimiento
• RMN	resonancia magnética nuclear
• s	singlete
• sa	singlete ancho
• t	triplet
• T_c	temperatura en el punto crítico
• THF	tetrahidrofurano
• tv	tripleto virtual
• δ	desplazamiento química en partes por millón
• ν	frecuencia de tensión de n enlace (cm ⁻¹)
• ⁿJ_{AB}	constante de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados por n enlaces

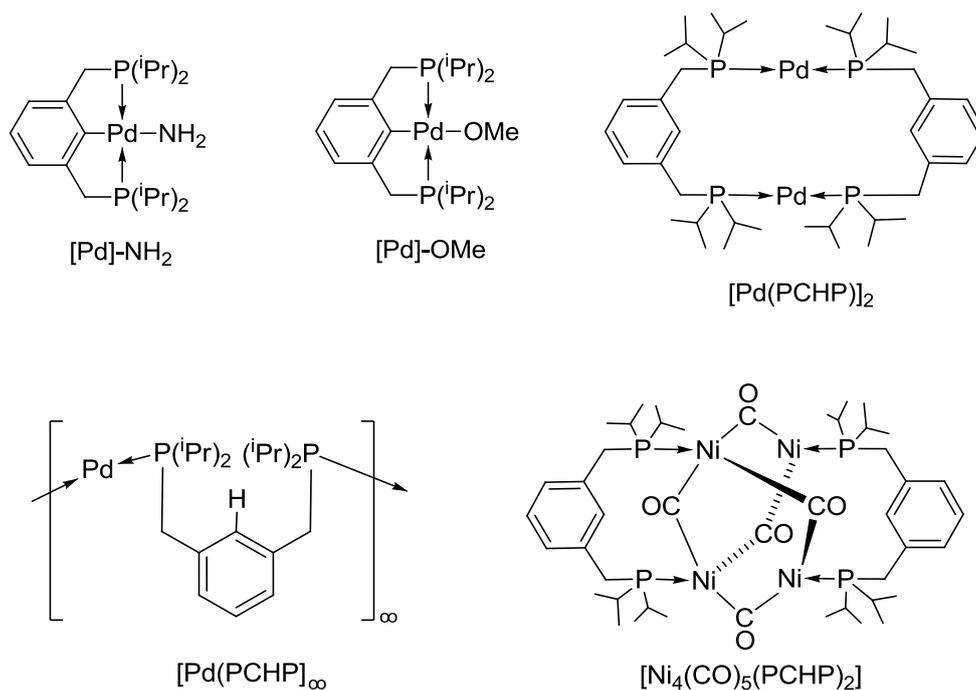
CONSIDERACIONES GENERALES

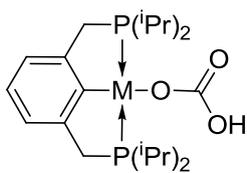
En las últimas décadas la Química Organometálica ha experimentado un desarrollo extraordinario debido, entre otras razones, a la utilidad de los complejos organometálicos en síntesis orgánica (reactivos de Grignard) o a su participación en procesos de interés industrial (catalizadores).

Los estudios llevados a cabo en la presente Tesis Doctoral se encuadran dentro de una de las líneas de investigación que se desarrollan en el Grupo de Química Organometálica y Catálisis Homogénea del Instituto de Investigaciones Químicas (Centro mixto Universidad de Sevilla – CSIC), cuyo objetivo es el diseño y el estudio de nuevos catalizadores para procesos que presentan interés desde el punto de vista industrial. Ésta se encuentra dividida en tres secciones, Introducción, Discusión de los Resultados y Parte Experimental. La bibliografía aparece a pie de página y de una forma independiente en cada apartado para facilitar la lectura.

La presente memoria recoge los estudios realizados con complejos organometálicos de Niquel y Paladio estabilizados por un ligando *pinza* del tipo 1, 3 - bis(diisopropilfosfinometil)fenilo (PCP), en la carboxilación directa de alcoholes en fase homogénea. En primer lugar se describe la síntesis y caracterización estructural de nuevos complejos alcóxidos, así como el estudio de su descomposición. También se exponen los resultados relacionados de la reactividad de estos complejos alcóxidos con CO₂. A continuación hacemos un estudio en profundidad de la ausencia de reactividad de estos complejos alquilcarbonatos con el alcohol para la producción del carbonato de alquilo deseado. Por último exploramos otras vías para la obtención de carbonatos de alquilo, como son la transesterificación, el uso de agentes alquilantes o el estudio de catalizadores iónicos.

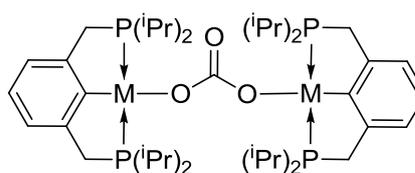
Aquí se representan las estructuras de los nuevos complejos preparados y caracterizados en este trabajo:





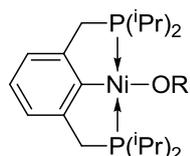
M

Ni ; [Ni]-OCOOH
Pd ; [Pd]-OCOOH



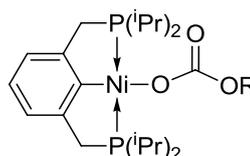
M

Ni ; [Ni]₂CO₃
Pd ; [Pd]₂CO₃



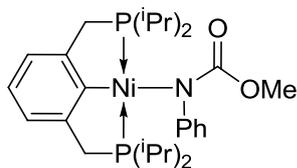
R

Et ; [Ni]-OEt
iPr ; [Ni]-OiPr
(CH₂)₂OH ; [Ni]-O(CH₂)₂OH
Bu ; [Ni]-OBu

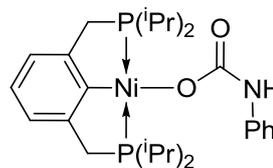


R

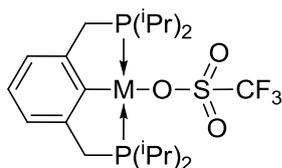
Et ; [Ni]-OCOOEt
iPr ; [Ni]-OCOOiPr
(CH₂)₂OH ; [Ni]-OCOO(CH₂)₂OH
Bu ; [Ni]-OCOOBu



[Ni]-NPhCOOMe

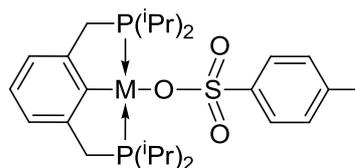


[Ni]-NPhCOOMe



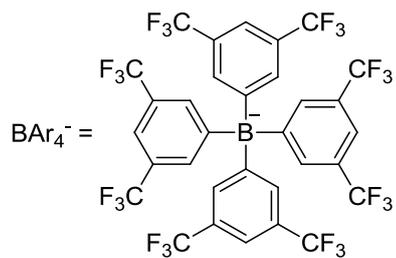
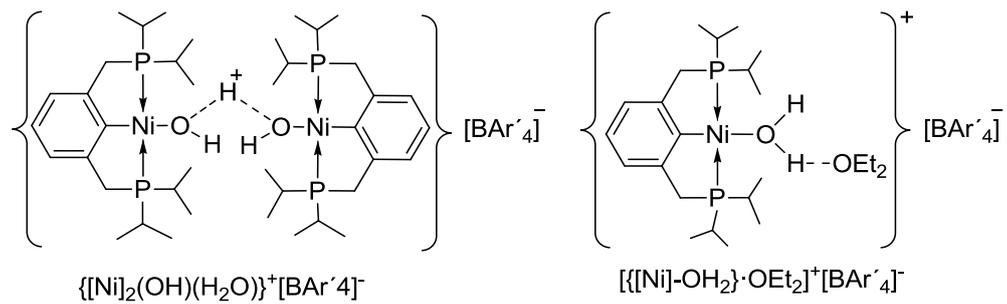
M

Ni ; [Ni]-OTf
Pd ; [Pd]-OTf



M

Ni ; [Ni]-OTs
Pd ; [Pd]-OTs



I.

INTRODUCCIÓN

I.1) CARBONATOS ORGÁNICOS.

I.1.1. Transformación del CO₂.

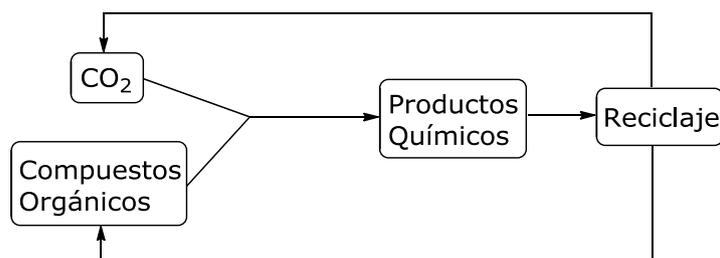
El uso de recursos renovables es un requisito indispensable para que exista una sociedad sostenible. Una fuente de carbono renovable y fácil de conseguir es el CO₂, con las ventajas añadidas que supone su no toxicidad, abundancia y bajo coste¹.

Se estima que hay unas 2700 Gt de CO₂ en la atmósfera, de las cuales unas 640 Gt son emitidas cada año por la respiración de plantas y animales. A su vez existe una fijación de esas mismas 640 Gt por parte de microorganismos, plantas y el propio suelo. La deforestación y los incendios contribuyen con unas 5 Gt/año, aparte de las 20 Gt/año correspondientes a emisiones derivadas de actividades humanas, lo que supone que el CO₂ total que hay en la atmósfera aumenta unas 25 Gt cada año. Como consecuencia de esto, la concentración de CO₂ atmosférico ha aumentado a unas 380 ppm de las 270 ppm que había en la era pre-industrial². Este incremento, junto con el aumento de emisiones de otros gases de efecto invernadero (vapor de agua, metano, óxidos de nitrógeno, ozono y clorofluorocarbonos) provocan que la radiación infrarroja que la superficie terrestre emite durante la noche hacia la troposfera sea cada vez menos efectiva, contribuyendo al calentamiento atmosférico. Todo esto está directamente asociado al calentamiento global y al cambio climático.

¹ (a) Aresta, M.; Arakawa, H.; Armor, J. N.; Barteau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Dixon, D. A.; Domen, K.; DuBois, D. L.; Eckert, J.; Fujita, E.; Gibson, D. H.; Goddard, W. A.; Goodman, D. W.; Keller, J.; Kubas, G. J.; Kung, H. H.; Lyons, J. E.; Manzer, L. E.; Marks, T. J.; Morokuma, K.; Nicholas, K. M.; Periana, R.; Que, L.; Rostrup-Nielsen, J.; Sachtler, W. M. H.; Schmidt, L. D.; Sen, A.; Somorjai, G. A.; Stair, P. C.; Stults, B. R.; Tumas, W. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953. (b) Selva, M.; Tundo, P. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 706. (c) Gibson, D. H. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063. (d) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365. (e) Williams, C. K.; Kember, M. R.; Buchard, A. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 141. (f) Sakakura, T.; Kohno, K. *Chem. Commun.* **2009**, 1312.

² *The Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, ed. B. Mertz, O. Davidson, R. Swart and J. Pan, Cambridge University Press, Cambridge UK, **2001**.

Por ello, el uso de CO_2 como fuente de carbono aparte de una necesidad para un desarrollo sostenible nos aporta otro tipo de ventajas, ya que no es tóxico, es muy abundante y bastante económico. Todo esto hace que el CO_2 sea un atractivo reactivo químico, siendo a la misma vez respetuoso con el medio ambiente ya que al reciclarlo y usarlo como reactivo reducimos las emisiones a la atmósfera, ayudando a reducir el temido efecto invernadero (Esquema I.1).



Esquema I.1. El CO_2 como fuente de carbono renovable.

Sin embargo pocos procesos industriales utilizan el CO_2 como materia prima ya que para su transformación es necesario un gran aporte energético. En el CO_2 el carbono está en su estado más oxidado, lo que dota a la molécula de una gran estabilidad y hace que ésta tenga una reactividad limitada.

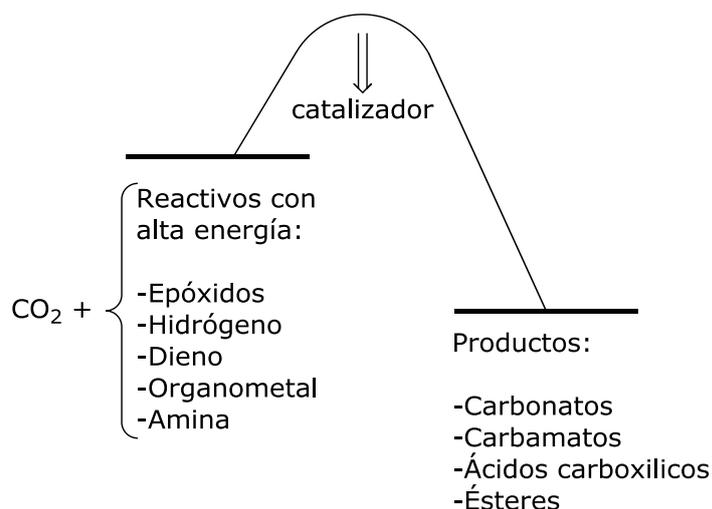
Hay cuatro métodos principales para transformar el CO_2 en compuestos químicos útiles^{1d} (Esquema I.2):

- i) Usar reactivos con alta energía como pueden ser el hidrógeno, los compuestos insaturados, los anillos heteroatómicos con un número pequeño de carbonos (epóxidos) o los compuestos organometálicos.
- ii) Buscar objetivos sintéticos de baja energía, como los carbonatos orgánicos.

iii) Desplazar la reacción hacia la formación de los productos retirando un compuesto en particular.

iv) Suministrar energía física, como luz o electricidad.

Seleccionando las reacciones apropiadas podemos hacer negativa la energía libre de Gibbs (Esquema I.2):



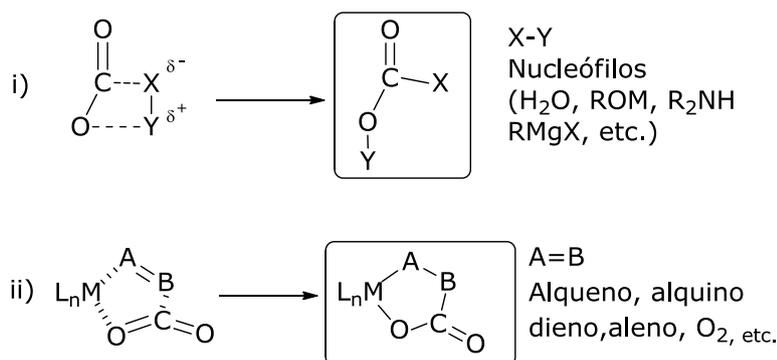
Esquema I.2. Síntesis orgánica usando CO₂.

A pesar de ser muy estable tanto termodinámicamente como cinéticamente, debido a la deficiencia electrónica del carbonilo, el CO₂ tiene una fuerte afinidad hacia nucleófilos y grupos donadores de electrones. Por ejemplo, reactivos organometálicos como son los reactivos de Grignard reaccionan rápidamente con CO₂ incluso a baja temperatura. Los alcóxidos, las aminas y el agua también se adicionan al CO₂ para dar compuestos con grupos carboxílicos (Esquema I.3).

Las reacciones que implican el uso de CO₂ las podemos clasificar según su reactividad en dos grupos (Esquema I.3):

i) Formación de un grupo carboxílico mediante un ataque nucleófilo al CO_2 .

ii) Generación de anillos de cinco miembros mediante la cicloadición oxidante a complejos metálicos de bajo estado de oxidación, de CO_2 y compuestos insaturados. Generalmente suelen ser complejos de $\text{Pd}(0)$ o $\text{Ni}(0)$ ³.



Esquema I.3. Transformaciones más frecuentes del Dióxido de Carbono.

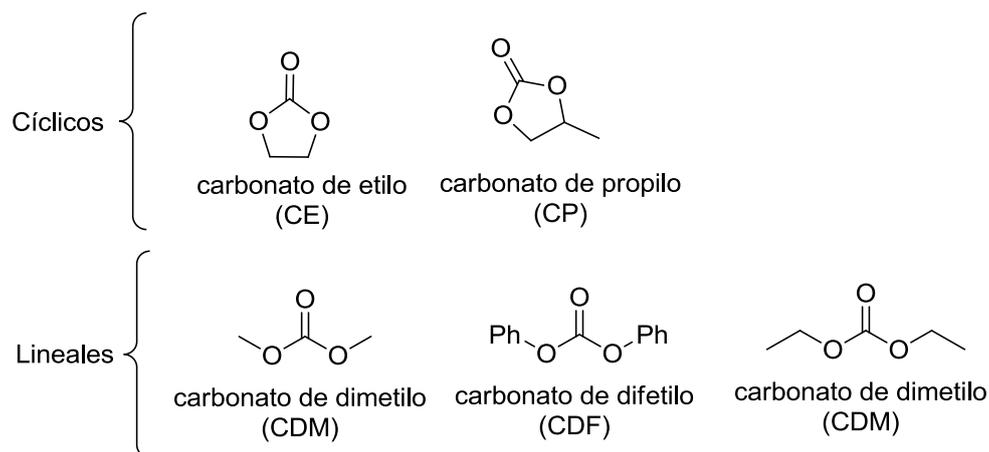
I.1.2. Tipos de Carbonatos Orgánicos: Aplicaciones y Propiedades

A) Tipos de Carbonatos Orgánicos.

Los carbonatos orgánicos los podemos clasificar en cíclicos, por ejemplo el carbonato de etilo (CE) y el carbonato de propileno (CP) y en lineales (aromáticos y alifáticos), como pueden ser el carbonato de dimetilo (CDM), el carbonato de difenilo (CDF) y el carbonato de dietilo (CDE) (Esquema I.4)⁴.

³ Behr, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 27, 661.

⁴ Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 951.



Esquema I.4. Tipos de carbonatos orgánicos

B) Aplicaciones de los Carbonatos Orgánicos.

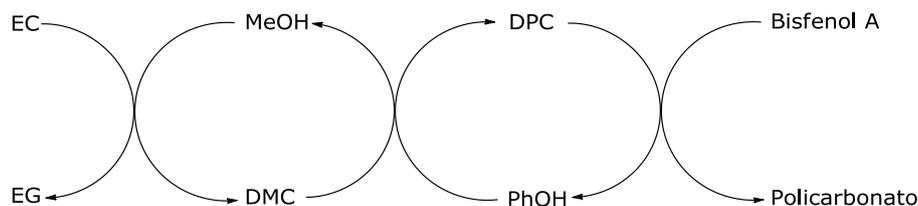
Los carbonatos orgánicos se pueden utilizar en la síntesis de otros compuestos (carbonatos⁵, policarbonatos⁶ o poliuretanos⁷) o ser empleados directamente en múltiples aplicaciones.

Por ejemplo el CE, el CDM y el CDP son útiles intermedios de reacción en la producción de policarbonatos mediante un proceso sintético alejado de la ruta del fosgeno⁴. En este procedimiento alejado del método convencional del fosgeno podemos ver como el CE reacciona con MeOH produciendo etilenglicol (EG) y CDM mediante una reacción de transesterificación. A su vez el CDM reacciona con fenol formando CDP y MeOH. Por último el Bisfenol A reacciona con el CDP para dar policarbonato y fenol (Esquema I.5).

⁵ (a) Bhanage, B. M.; Jagtap, S. R.; Bhor, M. D. *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 1928. (b) Mei, F.; Chen, E.; Li, G. *Kinet. Catal.* **2009**, *50*, 666. (c) Mei, F. M.; Chen, E. X.; Li, G. X. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *96*, 27. (d) Murugan, C.; Bajaj, H. C. *Indian J. Chem., Sect A* **2010**, *49*, 1182.

⁶ Fukuoka, S.; Kawamura, M.; Komiya, K.; Tojo, M.; Hachiya, H.; Hasegawa, K.; Aminaka, M.; Okamoto, H.; Fukawa, I.; Konno, S. *Green Chem.* **2003**, *5*, 497.

⁷ Cesti, P.; Bosetti, A.; Mizia, F.; Notari, M.; Ricci, M.; Rivetti, F.; Romano, U. (ENICHEM). WO-A1 01/56977.

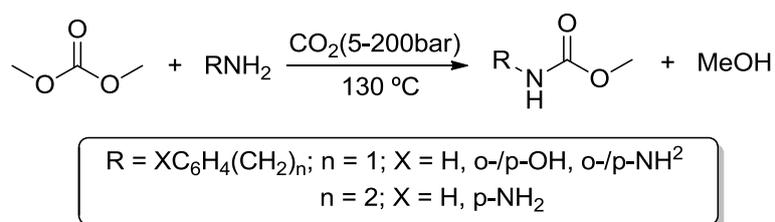


Esquema I.5. Proceso para la producción de policarbonato.

Los policarbonatos son unos de los plásticos más utilizados en ingeniería y a día de hoy se producen más de dos millones de toneladas al año en todo el mundo, de los cuales el 80-90 % son sintetizados a partir del fosgeno. El uso de fosgeno en la producción de los policarbonatos supone un problema medioambiental debido a su alta toxicidad, por este motivo la utilización de métodos alternativos se han ido desarrollando durante los últimos años⁶.

La polimerización de carbonatos de alilo produce plásticos con una claridad excelente, muy útiles en aplicaciones ópticas⁴.

Tanto el CDM como el CDE se usan en la producción de ureas⁸ y uretanos⁹ (Esquema I.6).



Esquema I.6. Uso del DMC en la síntesis de uretano.

⁸ Fujita, S.-i.; Bhanage, B. M.; Kanamaru, H.; Arai, M. *J. Mol. Catal., A* **2005**, *230*, 43.

⁹ (a) Distaso, M.; Quaranta, E. *Appl. Catal., B* **2006**, *66*, 72. (b) Selva, M.; Tundo, P.; Perosa, A.; Dall'Acqua, F. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2771. (c) Aso, S.; Baba, T. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2003**, *61*, 523. (d) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Tommasi, I. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 269.

Hoy en día el gran futuro de los carbonatos orgánicos es como sustituto del fosgeno en la síntesis de poliuretanos⁷ y policarbonatos⁶.

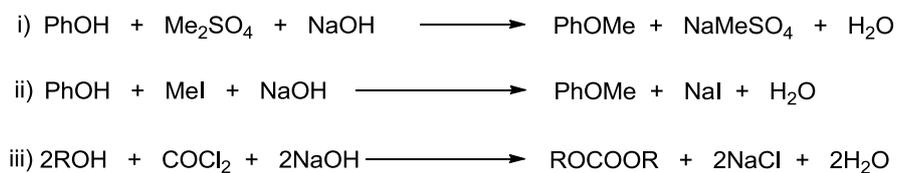
Los carbonatos orgánicos en general son unos excelentes sustitutos de los disolventes polares convencionales¹⁰, ya que tienen un gran poder de solubilización, y pueden ser eliminados por evaporación fácilmente.

También tienen aplicaciones más directas: como aditivo en la gasolina¹¹, como fluidos hidráulicos, como lubricantes, en cosméticos, como herbicidas y en medicina⁴.

C) Propiedades de los Carbonatos Orgánicos

Los carbonatos orgánicos son compuestos no tóxicos, incoloros y la mayoría de ellos tienen un olor agradable. Estas propiedades son muy apropiadas para su uso en la industria química.

La mayoría de las propiedades de los carbonatos orgánicos hacen que sea un reactivo verde¹², sobre todo comparado con los agentes alquilantes convencionales (IMe o Me₂SO₄)¹³ o con el fosgeno como agente metoxicarboxilante (Esquema I.7.).



Esquema I.7. Metilación y carboximetilación usando i) Me₂SO₄, ii) IMe y iii) fosgeno.

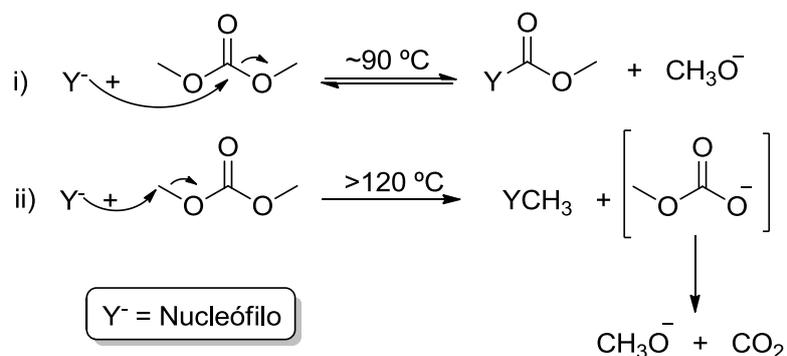
¹⁰ (a) Schäffner, B.; Schäffner, F.; Verevkin, S. P.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4554. (b) Lee, K. H.; Park, C. H.; Lee, E. Y. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* **2010**, *33*, 1059.

¹¹ Pacheco, M. A.; Marshall, C. L. *Energy Fuels* **1997**, *11*, 2.

¹² (a) Tundo, P. *Chim. Oggi* **2004**, *22*, 31. (b) Rivetti, F. *C.R. Acad. Sci., Ser. Ilc: Chim.* **2000**, *3*, 497.

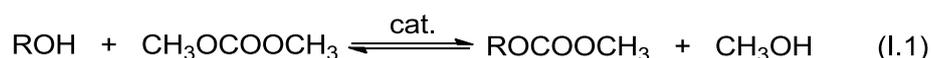
¹³ Lissel, M.; Rohanidezfuli, A. R. *Chem. Ztg* **1987**, *111*, 83.

Presentan una reactividad química versátil y modificable dependiendo de las condiciones experimentales. Por ejemplo, el CDM en presencia de un nucleófilo (Y^-) puede reaccionar como un agente metoxycarbonilante¹⁴ (Esquema I.8 parte superior) o como un agente alquilante^{1b} (Esquema I.8 parte inferior).



Esquema I.8. Reactividad del DMC: i) Agente metoxycarboxilante. ii) Agente alquilante.

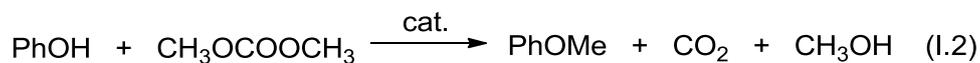
Aunque no siempre se puede hacer una clara distinción entre las dos rutas de reacción, por lo general se observa que el CDM en condiciones de reflujo ($\sim 90^\circ\text{C}$) actúa principalmente como agente metoxycarbonilante, dando el producto de transesterificación. Bajo estas condiciones el CDM puede sustituir al fosgeno (Ecuación I.1).



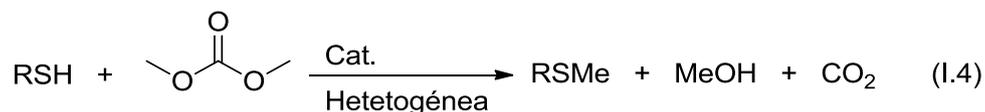
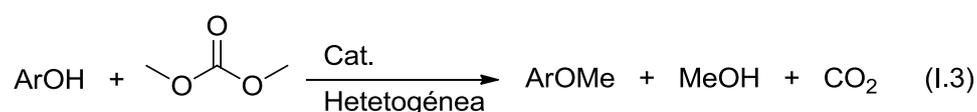
A temperaturas más altas, sobre unos 160°C , el CDM actúa como un agente metilante, esta alquilación es irreversible, ya que el ácido metilcarbónico que se forma se descompone espontáneamente en dióxido de carbono y metanol (Ec. I.2). Ambos métodos producen metanol como producto secundario y no las sales inorgánicas generadas

¹⁴ Wu, D. D.; Chen, Z. *Chem. Pap. - Chem. Zvesti* **2010**, *64*, 758.

en la alquilación a partir de haluros de alquilo o en la carbonilación con fosgeno.



El uso de CDM como agente alquilante ha sido ampliamente estudiado¹⁵, utilizándose varios tipos de catalizadores y diversas condiciones. Por ejemplo se ha convertido en una alternativa para la metilación de fenoles y tioles en catálisis heterogénea^{15d,e} (Ecuaciones I.3. y I.4.).



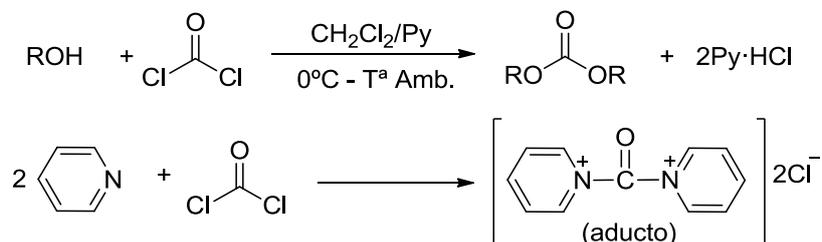
I.1.3. Métodos de Preparación de Carbonatos Orgánicos.

A) Técnica de la Fosgenación.

Es el método más utilizado pero también el más contaminante. En este método, alcoholes o fenoles se disuelven en un disolvente orgánico anhidro, como puede ser el diclorometano o el tolueno, con un exceso de piridina y fosgeno a temperatura ambiente. La piridina actúa como catalizador básico y reacciona con el fosgeno formando un aducto iónico. Siendo este aducto mucho más reactivo que el correspondiente

¹⁵ (a) Tundo, P.; Trotta, F.; Moraglio, G.; Ligorati, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1565. (b) Tundo, P.; Moraglio, G.; Trotta, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 881. (c) Tundo, P.; Perosa, A. *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 13. (d) Datta, R.; Savage, W.; Rinker, R. G. *J. Catal.* **1985**, *95*, 193. (e) Datta, R.; Rydant, J.; Rinker, R. G. *J. Catal.* **1985**, *95*, 202.

éster de ácido clorocarbónico¹⁶. Casi todos los carbonatos orgánicos pueden prepararse a través de este método (Esquema I.9).



Esquema I.9. Síntesis de carbonato a partir del fosgeno con piridina como catalizador básico.

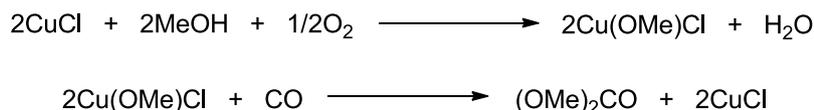
B) Carbonilación Oxidante de Alcoholes.

La formación de carbonatos de alquilo a partir de alcoholes y CO se lleva a cabo generalmente con compuestos de Cu, Pd y Hg y metales de la parte derecha de las serie de transición¹⁷. En el caso del Pd y el Hg, la reacción parece no ser selectiva y conlleva una reducción del metal, el cual no puede re-oxidarse directamente. Sin embargo la reactividad del Cu es de mayor interés, ya que al haber un proceso redox con el oxígeno y el monóxido de carbono, nos proporciona un sistema catalítico.

Romano^{17c} fue el primero en estudiar la síntesis del CDM utilizando cloruro de cobre como catalizador. La reacción tiene lugar en dos pasos (Esquema I.10): primero el CuCl se oxida a Cu(OMe)Cl en presencia de MeOH y O₂. A continuación el Cu(OMe)Cl se reduce con CO para formar CDM y CuCl.

¹⁶ (a) *Ger. Pat.* 109,933 (*Chemische Fabrik von Heyden*) 1900 Friedl, 1901, 5. (b) *Ger. Pat.* 116,386 (*Chemische Fabrik von Heyden*) 1900 Friedl, 1904, 5, 1160.

¹⁷ (a) Kondo, K.; Sonoda, N.; Tsutsumi, S. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 4885. (b) Fenton, D. M.; Steinwand, P. J. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 701. (c) Romano, U.; Tesel, R.; Mauri, M. M.; Rebora, P. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, 19, 396. (d) Graziani, M.; Uguagliati, P.; Carturan, G. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 275.



Esquema I.10. Síntesis de DMC a partir de CO y MeOH con CuCl como catalizador.

La presencia de líquidos iónicos como promotor (LI) favorece la formación de CDM en presencia de CuCl¹⁸.

Existe un gran número patentes¹⁹ con una gran conversión y selectividad para la síntesis de CDM a partir de MeOH, CO y O₂, por ello el CDM se produce de manera industrial, llegando a producirse unas 9000 ton/año.

C) Reacción de Ureas con Alcoholes.

La reacción entre ureas y alcoholes para la formación de carbamatos usando sales de Zn y Pb fue descubierta por Paquin²⁰ en el año 1946 (Esquema I.11 parte superior). Obtenían el carbonato de alquilo prolongando la reacción o adicionando trifenilfosfina como cocatalizador. El ácido isocianico es el producto secundario que se da en mayor proporción en este tipo de reacciones (Esquema I.11 parte inferior). Esta descomposición del carbamato para dar ácido isocianico observada en sistemas catalíticos como el de acetato de Zn/trifenilfosfina, no se aprecia con alcóxidos de Ti, Al, o Zr combinados con los cocatalizadores adecuados²¹. Además de estos catalizadores, los óxidos y alcóxidos de dibutilestaño²² han demostrado tener una mayor eficacia, por ejemplo Saleh patentó un catalizador de estaño (alcóxido

¹⁸ Dong, W.-S.; Zhou, X.; Xin, C.; Liu, C.; Liu, Z. *Appl. Catal., A* **2008**, *334*, 100.

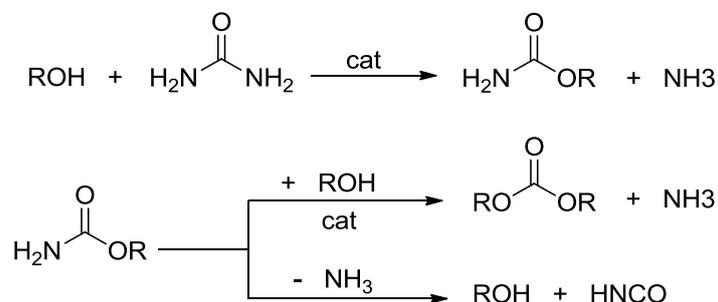
¹⁹ (a) *Eur. Pat. Appl. EP*. 534,545 (*Enichem Synthesis SPA*), 1993, **1993**, 119. (b) *Jap. Pat.* 201,930 (*Daicel Chem*) 1992, **1993**, 119.

²⁰ Paquin, A. M. Z. *Naturforsch.* **1946**, *1*, 518.

²¹ Ball, P.; Fullmann, H.; Heitz, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 718.

²² Suci, E. N.; Kuhlmann, B.; A. Knudsen, G.; Michaelson, R. C. *J. Org. Chem.* **1998**, *556*, 41.

de dialquil isocianato de Sn), muy activo en la metanólisis de la urea, pero la existencia de varias reacciones laterales hizo que su selectividad fuera bastante pobre.



Esquema I.11. Síntesis de carbonato de alquilo a partir de urea y alcohol.

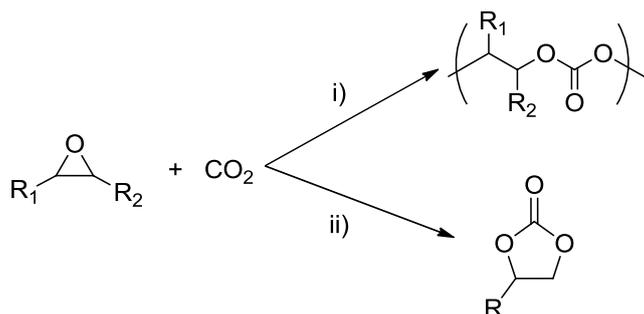
Con el fin de evitar las reacciones laterales, Ryu registró un nuevo proceso usando también un catalizador organometálico de estaño ($\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$) y un disolvente coordinante de alto punto de ebullición como es el trietilenglicol dimetiléter²³. Con el mismo objetivo se han utilizado catalizadores heterogéneos, como el trióxido de antimonio, óxido de cinc, óxido de magnesio u óxido de circonio²⁴. Es interesante destacar que el amonio producido durante la reacción puede ser utilizado para regenerar urea^{24c}.

D) Carboxilación de Epóxidos.

A día de hoy la carboxilación de epóxidos posee dos vías principales de reacción, una de ellas es la producción de policarbonatos mediante la copolimerización de epóxidos y CO_2 ^{1e} (i) Esquema I.12) y la otra es la síntesis de carbonatos cíclicos (ii) Esquema I.12).

²³ Sun, Y. H.; Wang, M. H.; Wang, H.; Zhao, N.; Wei, W. *Catal. Comm.* **2006**, 7, 6.

²⁴ (a) Sun, Y. H.; Wang, M. H.; Wang, H.; Zhao, N.; Wei, W. *Catal. Comm.* **2006**, 7, 6. (b) Sun, Y. H.; Zhao, W. B.; Peng, W. C.; Wang, D. F.; Zhao, N.; Li, J. P.; Xiao, F. K.; Wei, W. *Catal. Comm.* **2009**, 10, 655. (c) Wang, M.; Zhao, N.; Wei, Sun, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 7596.



Esquema I.12. Principales rutas de reacción en la carboxilación de epóxidos.

Para la formación de policarbonatos se suelen utilizar como catalizadores complejos de Zn, Cr o Co con grupos nucleófilos como ligandos, generalmente haluros y carboxilatos en catálisis homogénea y el glutarato de Zn $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO})]_n$ en heterogénea^{1e}.

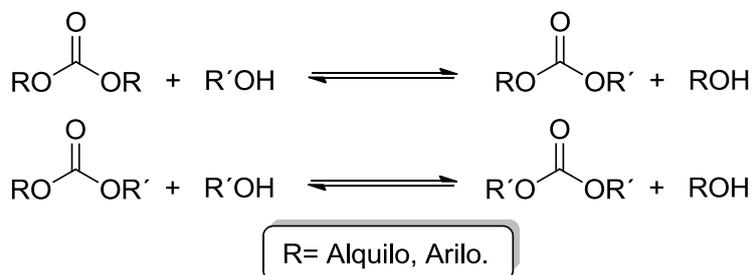
Por otra parte, la carboxilación de epóxidos es un importante proceso en la industria para la síntesis de carbonatos cíclicos. Los catalizadores utilizados son ácidos de Lewis, complejos metálicos de transición, compuestos organometálicos y haluros metálicos soportados²⁵.

E) Reacciones de Intercambio de Carbonatos.

Las reacciones de intercambio de carbonatos o transesterificaciones se definen como un proceso donde un carbonato se convierte en otro mediante el intercambio de un grupo alcoxi por un alcohol (Esquema I.13). Estas reacciones siguen la siguiente regla: el alcohol más nucleófilo desplaza al menos nucleófilo, y si ambos tienen

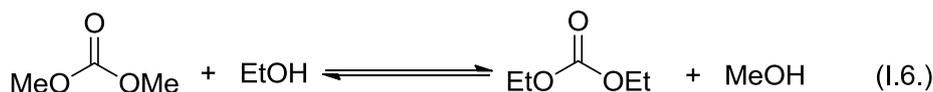
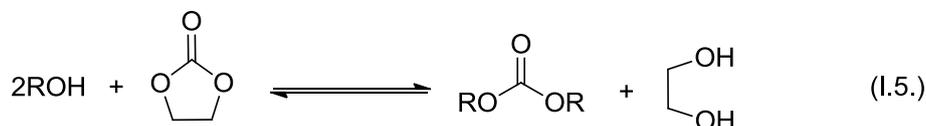
²⁵ (a) Baba, A.; Kashiwagi, H.; Matsuda, H. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1323. (b) Baba, A.; Kashiwagi, H.; Matsuda, H. *Organometallics* **1987**, *6*, 137. (c) Duñach, E.; Tascetta, P.; Weidmann, M.; Dinjus, E. *Appl. Org. Chem.* **2001**, *15*, 141. (d) Nguyen, S. T.; Paddock, R. L.; Hiyama, Y.; McKay, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2023. (e) Manikandan, P.; Sankar, M.; Tarte, N. H. *Appl. Catal.* **2004**, *276*, 217. (f) Kim, H. S.; Bae, J. Y.; Lee, J. S.; Kwon, O. S.; Jelliarko, P.; Lee, S. D.; Lee, S.-H. *J. Cat.* **2005**, *232*, 80. (g) Jagtap, S.; Bhanushali, M.; Panda, A.; Bhanage, B. *Catal. Lett.* **2006**, *112*, 51. (h) Kleij, A. W.; Decortes, A.; Martínez Belmonte, M.; Benet-Buchholz, J. *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 4580.

una nucleofilia similar, entonces el alcohol menos volátil desplaza al más volátil⁴.



Esquema I.13. Reacciones de intercambio entre carbonatos.

La síntesis de carbonatos de alquilo a partir de alcoholes y carbonatos cíclicos tiene mucho interés como método de síntesis (Ecuación I.5.)²⁶. Los catalizadores utilizados son muy variados, desde carbonatos de metales alcalinos^{26e}, hasta hidrotalcitas^{26b,c} o alúminas^{26a,d}. Recientemente también se ha investigado la reacción de transesterificación del carbonato de metilo con etanol tanto en catálisis homogénea^{5a,b} como en heterogénea^{27,26c} (Ecuación I.6.).



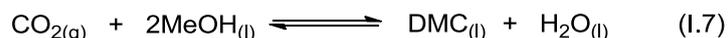
²⁶ (a) Murugan, C.; Bajaj, H.; Jasra, R. *Catal. Lett.* **2010**, *137*, 224. (b) Tatsumi, T.; Watanabe, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *22*, 399. (c) Zhang, A.; Mei, F.; Li, E. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2008**, *93*, 101. (d) Qiu, P.; Yang, B.; Yi, C.; Qi, S. *Catal. Lett.* **2010**, *137*, 232. (e) Wang, T.; Cui, H.; Wang, F.; Gu, C.; Wang, P.; Dai, Y. *J. Supercrit. Fluids* **2004**, *30*, 63.

²⁷ Zielinska-Nadolska, I.; Warmuzinski, K.; Richter, J. *Catal. Today* **2006**, *114*, 226.

F) Carboxilación Directa de Alcoholes.

La carboxilación directa de alcoholes responde a los requisitos de química sostenible, ya que aparte de usar CO₂ como fuente de carbono obtenemos un producto de alto valor añadido. Este método de síntesis de carbonatos está atrayendo la atención de grupos de investigación de todo el mundo debido a su potencial aplicación industrial. Se está investigando tanto en catálisis homogénea²⁸ como en heterogénea²⁹ y aunque el rendimiento y la selectividad en la síntesis directa de carbonatos orgánicos ha aumentado considerablemente, todavía está lejos de satisfacer la demanda industrial debido a la dificultad en la activación del CO₂, la desactivación del catalizador y las limitaciones termodinámicas.

La termodinámica de la reacción es un factor crucial para la obtención del producto deseado con un buen rendimiento. En general, si una reacción química no puede ocurrir espontáneamente desde el punto de vista termodinámico, los demás aspectos como la cinética, activación de reactivos o desactivación de catalizadores son insignificantes. En concreto, para la reacción de formación del CDM a partir de CO₂ y metanol (Ecuación I.3.) vemos según los datos de la Tabla I.1. que $\Delta_r H^\ominus_{298K} = -27,9 \text{ KJ/mol}$ y $\Delta_r G^\ominus_{298K} = 26,2 \text{ KJ/mol}$ ^{28b}.



²⁸ (a) Fujimoto, K.; Fang, S. *Appl. Catal., A* **1996**, *142*, L1. (b) Shan, Y. K.; Cai, Q. H.; Lu, B.; Guo, L. J. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 605. (c) Shan, Y.; Cai, Q.; Jin, C.; Lu, B.; Tangbo, H. *Appl. Catal., A* **2005**, *103*, 225. (d) Sun, Y.; Zhao, T.; Han, Y. *Fuel Process. Technol.* **2000**, *62*, 187. (e) Ballivet-Tkatchenko, D.; Chambrey, S.; Keiski, R.; Ligabue, R.; Plasseraud, L.; Richard, P.; Turunen, H. *Catal. Today* **2006**, *115*, 80.

²⁹ (a) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Pastore, C.; Angelini, A.; Aresta, B.; Pápai, I. J. *Catal.* **2010**, *269*, 44. (b) Tomishige, K.; Sakaijori, T.; Ikeda, Y.; Fujimoto, K. *Cat. Lett.* **1999**, *58*, 225. (c) Tomishige, K.; Furusawa, Y.; Ikeda, Y.; Asadullah, M.; Fujimoto, K. **2001**, *76*, 71. (d) Chu, G. H.; Park, J. B.; Cheong, M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *307*, 131. (e) Bian, J.; Xiao, M.; Wang, S. J.; Wang, X. J.; Lu, Y. X.; Meng, Y. *Z. Chem. Eng. J.* **2009**, *147*, 287. (f) Fan, B. B.; Li, H. Y.; Fan, W. B.; Zhang, J. L.; Li, R. F. *Appl. Catal., A* **2010**, *372*, 94.

Tabla I.1.: Datos termodinámicos de la reacción de carboxilación de metanol.

Sustancia	ΔH_f^\ominus (Kj/mol)	ΔG_f^\ominus (Kj/mol)
$CDM_{(l)}$	-613,8	-464,2
$CO_{2(g)}$	-393,5	-394,4
$H_2O_{(l)}$	-285,8	-237,1
$CH_3OH_{(l)}$	-239,1	-166,6

Gracias a estos datos^{30,28b} observamos que la reacción obviamente es exotérmica ($\Delta_r H^\ominus_{298K} < 0$), pero ésta no se da espontáneamente ($\Delta_r G^\ominus_{298K} > 0$). Según los cálculos de Cai^{28b} la reacción de carboxilación directa del metanol no ocurre espontáneamente en condiciones normales.

Para evitar esta limitación termodinámica una de las grandes bazas es retirar el agua que se va formando para así desplazar el equilibrio hacia la derecha, o lo que es lo mismo, la deshidratación es uno de los métodos más poderosos para desplazar el equilibrio hacia el lado de los carbonatos. Sin embargo, la dificultad de deshidratar un medio de reacción con grandes cantidades de alcohol, alta temperatura y grandes presiones de CO_2 es evidente. De hecho, el uso de los típicos agentes deshidratantes tales como sulfatos de sodio y magnesio, moléculas sieves o trimetilfosfato no tienen un efecto muy notable³¹.

Los métodos más efectivos en la deshidratación hasta el momento han sido el uso de carbodiimidas por parte de Aresta³² y de acetonitrilo por el grupo de Sun³³.

A su vez, Sakakura ha propuesto otros agentes orgánicos deshidratantes con resultados bastante positivos, los ortoésteres y los

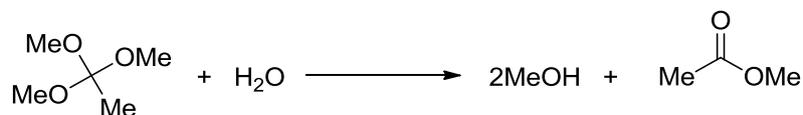
³⁰ Weast, R.C. Astle, M.J. Beyer, W.H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, **1988**.

³¹ Klizlink, J.; Pastucha, I. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1994**, 59, 2116.

³² Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Fracchiolla, E.; Giannoccaro, P.; Pastore, C.; Papai, I.; Schubert, G. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6177.

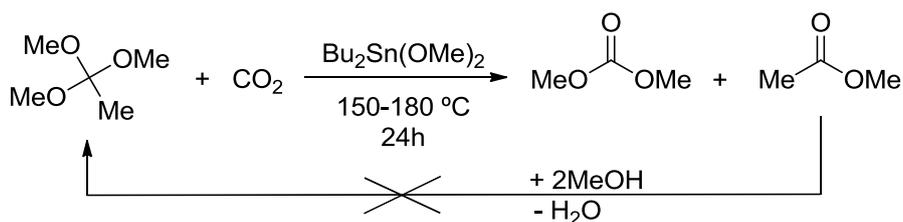
³³ Sun, Y.; Huang, S.; Ma, J.; Li, J.; Zhao, N.; Wei, W. *Catal. Comm.* **2008**, 9, 276.

acetales. El trimetil ortoacetato captura el H₂O produciendo dos moléculas de MeOH y una molécula de metilacetato (Esquema I.11).



Esquema I.11.

Sorprendentemente, la reacción del ortoacetato con CO₂ produce carbonato de metilo incluso sin la presencia de MeOH (Esquema I.12).



Esquema I.12.

Esta reacción está catalizada por alcóxidos de Sn y Ti utilizando haluros de nitrógeno y fósforo como aditivo, obteniéndose los mejores resultados cuando se utiliza el Bu₂Sn(OMe)₂³⁴ como catalizador y Bu₄PI como aditivo.

En definitiva la formación de CDM a partir de CO₂ y ortoésteres es termodinámicamente favorable, sin embargo los inconvenientes del uso de los ortoésteres son evidentes ya que son muy costosos como producto de partida, producen ésteres como sub-producto y es muy difícil regenerar los ortoésteres a partir de estos ésteres (Esquema I.12).

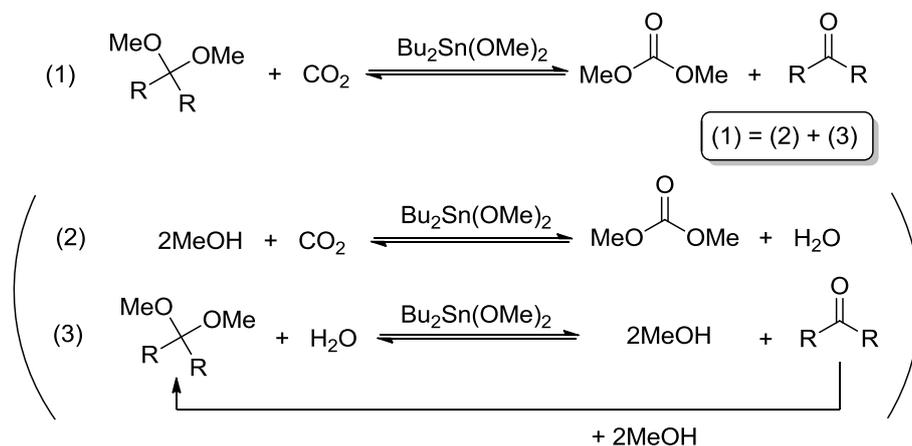
Por todo esto el grupo de Sakakura se vio en la necesidad de encontrar un agente deshidratante más fácil de obtener y con la capacidad de ser reciclado, como son los cetales³⁵. Aunque en el

³⁴ Sakakura, T.; Saito, Y.; Okano, M.; Choi, J.-C.; Sako, T. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7095.

³⁵ Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Sako, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3793.

Esquema I.13. parece que la reacción se da entre el cetal y el CO_2 , en realidad es una combinación de la reacción del alcohol y el CO_2 y la deshidratación del cetal (Esquema I.13 abajo)³⁶.

Una ventaja del uso de cetales es la posibilidad de reciclar la acetona resultante de la deshidratación del cetal (Esquema I.13).



Esquema I.13. La reacción entre el cetal y CO_2 (1) es en realidad la combinación de la reacción entre MeOH y CO_2 (2) y la deshidratación del cetal (3).

Existen evidencias que nos muestran que los mecanismos de la reacción del CO_2 con ortoésteres y cetales son diferentes, ya que su reactividad presenta grandes diferencias. Por ejemplo: los cetales necesitan alcohol para reaccionar con CO_2 pero los ortoésteres no, los ortoésteres tienen una presión de CO_2 óptima para que el rendimiento sea máximo, mientras que con los cetales cuanto mayor es la presión de CO_2 mayor es el rendimiento (Sakakura ha publicado un estudio sobre la influencia de la presión de CO_2 y la temperatura en la reacción entre el CO_2 y los cetales catalizadas por óxidos de dibutilestano³⁷) y la adición

³⁶ Sakakura, T.; Kohno, K. *Chem. Commun.* **2009**, 1312.

³⁷ Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Saito, Y.; Masuda, T.; Sako, T.; Oriyama, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4506.

de haluros, como el Bu_4PI , a los alcóxidos de Sn acelera la reacción de los ortoésteres, pero interfiere en la de los cetales.

Asimismo, el grupo de Sakakura ha investigado el uso de pequeñas cantidades de cocatalizadores ácidos como el $[\text{Ph}_2\text{NH}_2]\text{OTf}$ en el sistema catalizado por $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ y deshidratado con cetales, acelerando significativamente la formación de CDM³⁸.

Otra manera de desplazar el equilibrio hacia los carbonatos en la carboxilación directa de alcoholes es aumentando la presión de CO_2 . Varios grupos han trabajado con CO_2 supercrítico (sc- CO_2). El CO_2 en su estado supercrítico tiene un enorme potencial tanto como medio de reacción como reactivo químico. Sus parámetros críticos son fácilmente accesibles experimentalmente ($P_c = 7,38$ MPa, $T_c = 304,2$ K, $d_c = 0,468$ g/ml) y sus propiedades como disolvente se pueden ajustar modificando la temperatura y la presión³⁹.

Ballivet-Tkatchenko^{28e} han usado sc- CO_2 junto con $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ como catalizador con el objetivo de mejorar el rendimiento en la síntesis directa de CDM. También con Sc- CO_2 y el mismo tipo de catalizador, pero centrándose en la síntesis de carbonato de propileno, ha estado trabajando el grupo de Du^{40a}. Sakakura también ha estudiado la reacción de cetales y organoésteres con sc- CO_2 ^{34,35}.

Como comentamos con anterioridad se han usado muchos tipos de catalizadores, pero en concreto los dialcóxidos de estaño^{41,28e} son los más estudiados en la carboxilación directa de alcoholes.

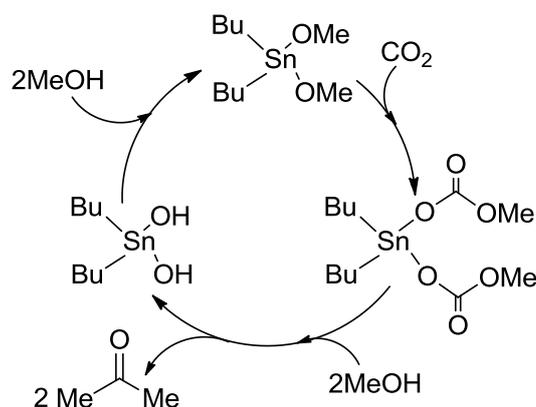
³⁸ Choi, J. C.; Kohno, K.; Ohshima, Y.; Yasuda, H.; Sakakura, T. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1630.

³⁹ Leitner, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746.

⁴⁰ (a) Du, Y.; Kong, D.-L.; Wang, H.-Y.; Cai, F.; Tian, J.-S.; Wang, J.-Q.; He, L.-N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *241*, 233. (b) Sakakura, T.; He, L.-N.; Yasuda, H. *Green Chem.* **2003**, *5*, 92.

⁴¹ (a) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Nocito, F.; Pastore, C. *Appl. Catal., A* **2006**, *257*, 149. (b) Ballivet-Tkatchenko, D.; Douteau, O.; Stutzmann, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 4563. (c) Davies, A. G.; Harrison, P. G. *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1313. (d) Sakai, S.; Fujinami, T.; Yamada, T.; Furusawa, S. *Nippon*

De los primeros en estudiar la reactividad de alcóxidos de estaño con CO_2 fue el grupo de Davies^{41c}. Posteriormente Yamazaki^{41e} preparó carbonatos de alquilo a partir de CO_2 y alcoholes en presencia de dialcóxidos de estaño. La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de CO_2 y a una temperatura de 150°C . Yamazaki asumió que el dióxido de carbono se insertaba en ambos enlaces Sn-O del catalizador, seguido de una alcoholisis que genera carbonato de alquilo y $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$, y por último el dihidróxido es esterificado con más alcohol, regenerando el dialcóxido (Esquema I.14).

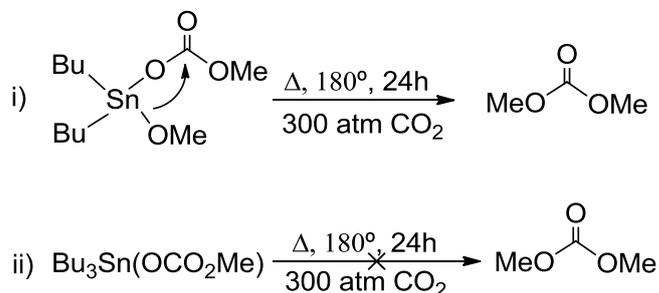


Esquema I.14. Ciclo catalítico propuesto por Yamazaki.

Sin embargo, en 1999, Sakakura³⁵ observó que la reacción del dialcóxido de dimetilestaño con un exceso de CO_2 (4 Eq) daba un compuesto con dos tipos de metóxido, indicando que la inserción solo ocurría en uno de los dos grupos metóxido. Es decir, se forma el complejo $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OMe})(\text{OCOOMe})$. Como es conocido que el alcóxido de tributilestaño es inactivo en la formación de CDM^{41f} (Esquema I.15 parte inferior) Sakakura propuso un mecanismo intramolecular donde el CDM se produce debido a la termólisis del compuesto monosustituido³⁵

Kagaku Kaishi **1975**, 1789. (e) Yamazaki, N.; Nakahama, S.; Higashi, F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, *18*, 249. (f) Davies, A. G.; Bloodwor.Aj; Vasishth.Sc *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1309.

(Esquema I.15 parte superior). Estudios recientes realizados por Ballivet-Tkatchenko⁴² y Wakamatsu⁴³ mediante cálculos DFT confirman este mecanismo intramolecular.



Esquema I.15. Formación de DMC a partir de la termólisis de los alcóxidos de Sn.

Sakakura piensa que en realidad los complejos $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ y $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})(\text{OCOOMe})$ son complejos binucleares con dos ligandos metóxidos inactivos como se muestra en la Figura I.1, siendo la termólisis a 180 °C del complejo binuclear de $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})(\text{OCOOMe})]_2$ la responsable de la formación del CDM.

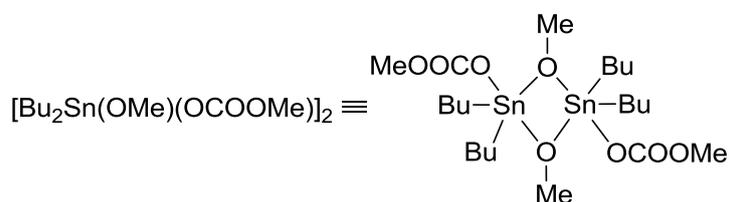


Figura I.1. Estructura dímica del complejo $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})(\text{OCOOMe})]_2$.

Los alcóxidos de Nb estudiados por Aresta también han demostrado ser muy activos en la formación de carbonatos orgánicos⁴⁴. Complejos del tipo $[\text{Nb}(\text{OR})_5]_2$ (R=Me, Et, alilo) catalizan la síntesis de

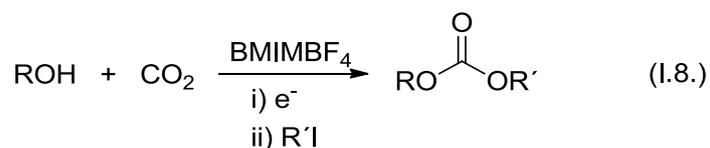
⁴² Kalhor, M. P.; Chermette, H.; Chambrey, S.; Ballivet-Tkatchenko, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2401.

⁴³ Wakamatsu, K.; Orita, A.; Otera, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 1290.

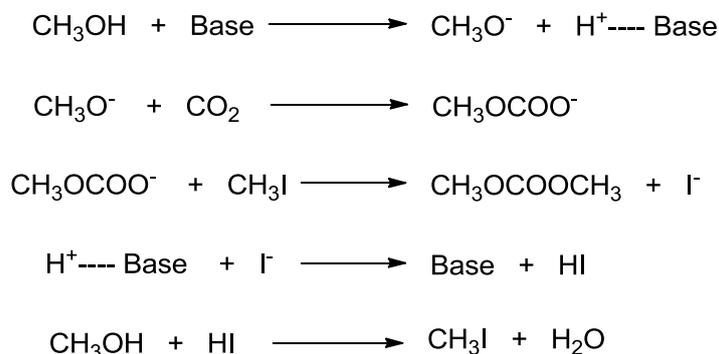
⁴⁴ Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Pastore, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3256.

CDM, CDE y carbonato de dialilo a partir del correspondiente alcohol y CO₂ mediante un mecanismo intermolecular parecido al de Sakakura.

Recientemente la síntesis electroquímica de carbonatos de dialquilo con CO₂ y el correspondiente alcohol en presencia de un exceso de yoduro de metilo o etilo como agente alquilante, ha sido publicada por el grupo de Lu⁴⁵. Cuando 1- butil-3-metilimidazolio tetrafluorborato (BMIMBF₄) es usado como líquido iónico para activar el CO₂, se obtiene un rendimiento del 76% en la síntesis de CDM y 67% en la producción de CDE a través de la formación aniónica del radical CO₂^{•-} (Ecuación I.8).



Otro tipo de catalizadores muy utilizados en síntesis directa son bases orgánicas (K₂CO₃, K₂PO₄, etc..) en presencia de yoduros de alquilo como promotor^{28a,b}.



Esquema I.16. Mecanismo propuesto por Fujimoto para la síntesis de DMC a partir de CO₂ y MeOH en presencia de IMe/Base.

⁴⁵ Zhang, L.; Niu, D.; Zhang, K.; Zhang, G.; Luo, Y.; Lu, J. *Green Chem.* **2008**, *10*, 202

El mecanismo propuesto por Fujimoto para la síntesis de CDM consta de tres etapas principales: la activación del alcohol por medio de la base, la inserción de CO₂, y la alquilación por parte de yoduro de alquilo. Por último se regenera el yoduro de metilo a partir de la base protonada y el alcohol. Las bases más activas son los carbonatos de metales alcalinos (Esquema I.16).

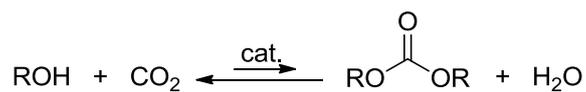
En la Tabla I.2 podemos ver un resumen de los rendimientos y condiciones empleadas por los diferentes grupos estudiados en este apartado en la producción de carbonatos orgánicos mediante la carboxilación directa de alcoholes.

Tabla I.2. Condiciones y rendimientos de los grupos más relevantes en la carboxilación directa de alcoholes.

Grupo de:	Catalizador	T ^a (K)	Presión (bar)	Rendimiento (% basado en el MeOH)	Carb.Org.
Du y Cai ³⁸	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	453	150	3.4	PC
Zhao ^{26d}	NiOAc	413	74	2.1	CDM
Tkatchenko ^{26e}	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	423	200	2.2	CDM
Aresta ⁴¹	[Nb(OEt) ₅] ₂	380	250	4.0	CDE
Aresta ^{39a}	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	450	50	5.5	GC
Sakakura ³⁴	Bu ₂ Sn(OMe) ₂	453	300	6.0	CDM
Fujimoto ^{26a}	K ₂ CO ₃ /IMe	353	50	12.4	CDM
Cai ^{26b}	MeOK/IMe	353	70	16.2	CDM

La catálisis heterogénea también está muy presente la síntesis de carbonatos orgánicos. Aresta ha estudiado la síntesis de CDM con CeO₂ soportado en alumina^{29a}, Tomishige ha trabajado en la obtención de CDM mediante el uso de Zirconia^{29b} y Fan en el uso de sílica con organometales de estaño^{29f}.

En definitiva, como observamos en el Esquema I.17, la carboxilación directa de alcoholes tiene tres puntos clave: el uso de un agente deshidratante eficiente, el empleo de un catalizador efectivo y la utilización de grandes presiones de CO₂ (sc-CO₂).



Tres puntos claves:

- (1) Agentes deshidratantes eficientes:
 - Deshidratación a alta temperatura
 - Reciclable
 - Barato
 - No tóxico
- (2) Catalizador efectivo:
 - Cocatalizador ácido
 - Cantidad adecuada
 - Reciclable
 - No tóxico
- (3) Uso de sc-CO₂:
 - Altas presiones nos llevan a altos rendimientos

Esquema I.17. Puntos clave en la carboxilación directa de alcoholes.

I.2) HIDRÓXIDOS, ALCÓXIDOS Y AMIDUROS DE METALES DE TRANSICIÓN DE LOS GRUPOS 9 Y 10.

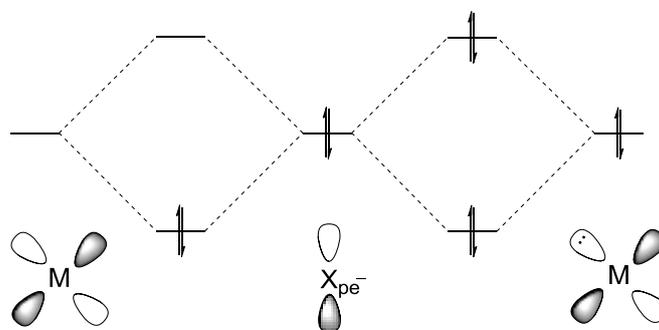
Las reacciones catalizadas por metales de transición son ahora mismo uno de los métodos más adecuados en la síntesis de moléculas orgánicas. Un éxito reciente en este tipo de catálisis ha sido el descubrimiento de reacciones que forman enlaces carbono-heteroátomo (N, O) a través de complejos de metales de transición con grupos amiduros y alcóxidos. El desarrollo de estos procesos catalíticos se ha visto reforzado por el descubrimiento de nuevas reacciones elementales entre el heteroátomo y el metal, y por la identificación de factores que controlan estas reacciones⁴⁶.

Los metales de transición se suelen dividir en dos grandes grupos, los de la parte izquierda que poseen un fuerte carácter electropositivo y suelen adoptar estados de oxidación altos, y los situados en los grupos de la parte derecha de las series de transición, con un carácter menos electropositivo, que adquieren estados de oxidación más bajos. Los elementos de transición de la parte izquierda suelen formar compuestos muy estables con ligandos que contienen átomos con pares de electrones π , como son el oxígeno o el nitrógeno. Por ejemplo, los elementos del grupo 4 (Ti, Zr, Hf) forman numerosos alcóxidos y amiduros muy estables. Pero a medida que nos desplazamos hacia la derecha en la serie de transición los alcóxidos y amiduros se hacen cada vez menos estables y muy poco frecuentes. Esta escasez se debe a su gran inestabilidad o a la dificultad que plantea su aislamiento. De este modo estos compuestos se caracterizan por una gran reactividad química. Las explicaciones al respecto se basan en la estabilidad termodinámica de los enlaces M-X (M= metal, X= O, N) a lo largo de las series de transición.

⁴⁶ Bradley, D. C. Mehrotra, R.C.Rothwell, I.P. Singh, A. Alkoxo and Aryloxo derivatives of Metals, Academic Press, San Diego, California, 2001.

I.2.1. Naturaleza de los Enlaces M-X ($M = O, N$).

Pearson y su teoría de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) nos da una idea cualitativa de la cuestión⁴⁷. Según esta teoría los metales los podemos dividir en ácidos "duros", iones pequeños y poco polarizables (metales de transición de la parte izquierda) que forman compuestos estables con bases "duras", como pueden ser el O y el N. Y ácidos "blandos", iones de mayor tamaño y más polarizables (metales de transición de la parte derecha) que suelen combinarse con bases "blandas", como las que derivan del S o el P. De acuerdo con ésta teoría, los enlaces entre ácidos "blandos" y bases "duras" conlleva enlaces M-X más inestables y por consiguiente compuestos más difíciles de aislar. En años posteriores se propusieron unos nuevos argumentos basados en las interacciones π entre el ligando y el metal, planteando que los enlaces covalentes M-X se ven fortalecidos cuando el átomo central posee orbitales d vacíos, siendo éstos capaces de aceptar densidad electrónica del átomo donador. Por consiguiente, si los orbitales d del centro metálico se encuentran llenos, su interacción con los pares de electrones de no enlace del ligando tendrán un efecto repulsivo, desestabilizando el enlace M-X⁴⁸ (Esquema I.18).



Esquema I.18. Interacciones $p\pi-d\pi$ para metales de la parte izquierda y de la parte derecha de las series de transición

⁴⁷ Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533. (b) Davies, J. A.; Hartley, F. R. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 79.

⁴⁸ Caulton, K. G. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25.

Bryndza y Bercaw plantearon la existencia de una correlación entre la fuerza relativa del enlace M-X y su correspondiente ácido H-X⁴⁹. Para determinar las energías de los enlaces M-X recurrieron a métodos indirectos, basados en el estudio del equilibrio químico de reacciones ácido-base, asumiendo algunas hipótesis razonables (Esquema I.21). Estimaron valores relativos de las correspondientes energías de disociación (D_{M-X}), los cuales permitieron comparar las estabildades termodinámicas de dichos enlaces.



$$\Delta H \sim \Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta H = D_{M-X} + D_{H-Y} - D_{M-Y} - D_{H-X}$$

$$(D_{M-X} - D_{M-Y}) = (D_{H-X} - D_{H-Y}) - RT \ln K_{eq}$$

Esquema I.19. Cálculo de los valores relativos ($D_{M-X} - D_{M-Y}$) de la entalpía de disociación de enlaces M-X

De esta manera, Bryndza y Bercaw mediante el estudio de dichas reacciones de intercambio ácido-base en unos complejos de $Cp^*Ru(PMe_3)_2(X)$ y $Pt(dppe)(Me)(x)$, indicaron que las energías de enlace M-X y H-X se relacionan en proporción 1:1, es decir en una representación gráfica de los valores de D_{MX} frente a D_{HX} , los puntos se encuentran sobre una línea con pendiente igual a uno. Asimismo, llegaron a la conclusión de que la estabilidad termodinámica de los enlaces M-X varía en el mismo orden que la del enlace H-X, siguiendo la estabilidad termodinámica de los enlaces M-X en los complejos estudiados el mismo orden que el de los enlaces H-X, es decir:

⁴⁹ Bryndza, H. E.; Fong, L. K.; Paciello, R. A.; Tam, W.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444.



En cambio, varios trabajos posteriores han demostrado que estos resultados no son extensibles a otros sistemas. Por ejemplo Bergman y Andersen⁵⁰, empleando una metodología similar pero con complejos aril-amiduros de Ni del tipo Ni(Cp*)(PEt₃)(X) (X=NHAr) también encontraron una correlación entre los valores relativos de energía de disociación $D_{\text{Ni-X}}$ y $D_{\text{H-X}}$, pero la pendiente de la recta tiene un valor de 1.9, lejos del valor de Bercaw y Bryndza. En este estudio, se llegó a la conclusión que las aminas con sustituyentes aceptores de electrones favorecen el enlace Ni-NHAr, mientras que las aminas con sustituyentes donadores de electrones favorecen el enlace H-NHAr.

Del mismo modo, Mayer⁵¹ estuvo estudiando el intercambio de unos complejos aril-óxidos de Renio para-sustituídos con sus correspondientes fenoles, y observó que aquí los sustituyentes con grupos aceptores de electrones estabilizaban el enlace M-O frente al H-O. En otros sistemas de metales de transición de la parte derecha, el intercambio de complejos de glicolato de Pt⁵², fenolatos de Ir⁵³ y amidas de Re⁵⁴ tienen efectos electrónicos similares al sistema de Ni de Bergman y Anderson. Siendo evidente que existe una clara preferencia por ligandos aceptores de electrones por parte del metal.

Estos resultados se muestran en principio conformes con el concepto interacción $p\pi-d\pi$ 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 se verá reducida por la presencia de grupos atractores de

⁵⁰ Bergman, R. G.; Holland, P. L.; Andersen, R. A.; Huang, J. K.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12800.

⁵¹ Erikson, T. K. G.; Bryan, J. C.; Mayer, J. M. *Organometallics* **1988**, *7*, 1930.

⁵² Andrews, M. A.; Voss, E. J.; Gould, G. L.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5730.

⁵³ Meyer, T. Y.; Woerpel, K. A.; Novak, B. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10290.

⁵⁴ Simpson, R. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1992**, *11*, 4306.

electrones en el ligando arilóxido o arilamina, siendo estos capaces de deslocalizar de manera parcial los pares de electrones de no enlace del heteroátomo.

Pero, según Bergman y Holland⁵⁵ las preferencias termodinámicas de los enlaces M-X de los metales de transición de los grupos 9 y 10 pueden ser explicadas gracias a un modelo alternativo que usa la polaridad de enlace como punto de partida y el modelo electrostático-covalente de Drago⁵⁶ para la cuantificación. En este modelo no se tienen en cuenta las interacciones π , sino que el carácter parcialmente iónico del enlace M-X es suficiente para explicar los comportamientos termodinámicos en las reacciones de intercambio de ligando. En otras palabras, Bergman y Holland han interpretado la variación de las entalpías de disociación M-X como un resultado del pronunciado carácter polar que presentan dichos enlaces. De acuerdo con los conceptos clásicos de Pauling⁵⁷, donde se describe el enlace químico mediante la combinación de sus componentes covalente e iónica, siendo esta última de origen electrostático y su valor depende de las electronegatividades de los átomos que constituyen el enlace M-X. Al estar estos enlaces fuertemente polarizados, la estabilidad de dichos enlaces se incrementará a medida que lo hace la electronegatividad del átomo, es decir la estabilidad ira en el siguiente orden: M-N < M-O < M-F. Por esta misma razón, los grupos atrectores de electrones en los grupos alcóxidos o amiduros contribuyen a estabilizar el enlace M-X.

Estos enlaces altamente polarizados, que tienen un mayor carácter iónico que covalente, son los que dota a los alcóxidos y amiduros de los metales de transición de la parte derecha de la tabla su gran basicidad y nucleofilia, existiendo una energía muy alta en los pares de electrones no compartidos del heteroátomo. La elevada

⁵⁵ Holland, P.L.; Wong, N. M.; Bergman, R. G. *Comments Inor. Chem.* **1999**, 21, 115.

⁵⁶ Drago, R. S.; Wong, N. M.; Ferris, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 91.

⁵⁷ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.

reactividad que caracteriza a este tipo compuestos, conlleva una estabilidad térmica pequeña y por tanto una descomposición relativamente fácil.

I.2.2. Estabilidad Térmica y Rutas de Descomposición.

Aunque las reacciones organometálicas clásicas, destinadas a formar enlaces C-C y C-H, son bien conocidas, hay menos ejemplos de reacciones constituidas a partir de enlaces metal-heteroátomo. La descomposición de los alcóxidos y amiduros de los elementos de los grupos 9 y 10 es una etapa clave en muchos procesos catalíticos donde estos complejos participan como especies intermedias en la formación de enlaces C-O y C-N. Las dos rutas de descomposición principales son la eliminación reductora y la eliminación β de hidrógeno.

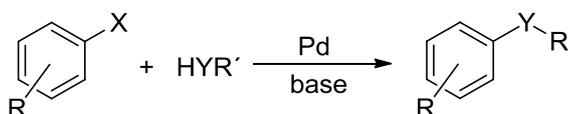
A) Reacciones de Eliminación Reductora.

La eliminación reductora por parte de alquilos e hidruros metálicos de los grupos 9 y 10 representa un paso clave en la formación de enlaces C-C y C-H, como por ejemplo sucede en las reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado⁵⁸ que han sido intensamente investigadas. También son conocidas desde hace tiempo, las reacciones de eliminación reductora que implican la formación de enlaces C-X (X= S, O, N), aunque son menos frecuentes. En estos sistemas toman parte intermedios de tipo alcóxidos o amiduros metálicos.

Hasta hace poco no han sido aislados complejos de metales de transición, que tras una eliminación reductora, forman enlaces C-N y C-

⁵⁸ (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. (b) Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J. R.; Finke, R.G. *In principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science: Mill Valley, California, **1987**, 332.

O de aminas o éteres respectivamente⁵⁹. Las reacciones de acoplamiento cruzado son donde más intervienen como intermedios de reacción estos alcóxidos o amiduros, formando parte de la síntesis de determinados compuestos químicos, fármacos, polímeros, componentes de dispositivos orgánicos o incluso ligandos para otros catalizadores⁶⁰. Estas reacciones constituyen la etapa clave de los métodos de acoplamiento conocidos en general como reacciones de Buchwald-Hartwig, las cuales permiten la síntesis de éteres arílicos⁶¹ y anilinas⁶² a partir de haluros de arilo y catalizadores generalmente de Pd (Esquema I.20).



R : acilo, alcoxo, alquilo, amino, CF₃, nitrilo, etc.
 R' : alquilo, arilo, heteroarilo, H.
 X : Cl, Br, I, OTf, OTs.
 Y : NR'', O (donde R'': acilo, alquilo, arilo, etc.
 Base : ^tBuONa, Cs₂CO₃, K₃PO₄.

Esquema I.20. Esquema general de reacciones de acoplamiento C-O y C-N (Reacciones de Buchwald-Hartwig)

Aunque los complejos alcóxidos y amiduros participen en reacciones de eliminación reductora del mismo modo que lo hacen los alquílicos, las propiedades electrónicas de los alcóxidos y amiduros hacen que los resultados sintéticos no sean del todo iguales⁶³. Por ejemplo, Hartwig y Driver^{62a} demostraron que la eliminación reductora

⁵⁹ (a) Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852. (b) Hartwig, J. F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1936.

⁶⁰ Muci, A. R.; Buchwald, S. L. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 131.

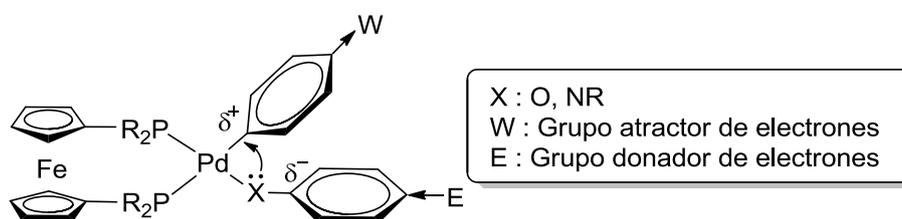
⁶¹ (a) Buchwald, S. L.; Widenhoefer, R. A.; Zhong, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6787. (b) Hartwig, J. F.; Mann, G.; Shelby, Q.; Roy, A. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 2775. (c) Buchwald, S. L.; Vorogushin, A. V.; Huang, X. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8146.

⁶² (a) Hartwig, J. F.; Driver, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8232. (b) Buchwald, S. L.; Wolfe, J. P.; Wagaw, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215.

⁶³ Hartwig, J. F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1936.

en una serie de complejos de Pd estabilizados por fosfinas quelatantes derivadas del 1,1'-bis (difenilfosfinoferroceno), con el mismo ligando secundario se veía favorecida conforme el ligando del heteroátomo tuviera más capacidad donadora de electrones. Hartwig^{61b}, preparando una serie de compuestos con grupos arílicos neutros y aceptores de electrones, comprobó que los rendimientos más altos en la formación de éteres diarílicos se obtenían en aquellos complejos que tenían grupos atractores de electrones en el ligando arílico unido al metal. También se ha demostrado que la eliminación reductora se ve favorecida en los complejos amiduros que en los alcóxidos, que son menos donadores de electrones. Esto es consecuente con la teoría de que el compuesto con el par de electrones más básico debilita el enlace metal-heteroátomo a través de la repulsión de los orbitales llenos $p\pi-d\pi$. Desde el punto de vista de un ataque del par de electrones de no enlace al enlace metal-arilo, el par de electrones más nucleofílico tendrá la mayor eficacia.

En resumen, la eliminación reductora se da con mayor eficacia cuando existen grupos aceptores de electrones en el ligando hidrocarbonado unido al metal y donadores sobre el ligando del heteroátomo (Esquema I.21).



Esquema I.21. Factores que favorecen la eliminación reductora.

La variación de las propiedades electrónicas en los complejos de Pd con ligandos fosfina bidentados presentan cambios pequeños en la eficacia de la eliminación reductora, por el contrario variaciones en el tamaño del ligando fosforado tienen un efecto más relevante. Por

ejemplo el voluminoso ligando 1,1'-bis (di-t-butilfosfino) ferroceno tiene una gran eficacia en el acoplamiento C-N y C-O mediante eliminación reductora^{61b}.

Los recientes estudios del grupo Goldberg⁶⁴ con complejos de Pt(IV), ponen de manifiesto que tanto el metal como el mecanismo de reacción pueden modificar los efectos electrónicos en la eliminación reductora, ya que ésta transcurre mediante un mecanismo no concertado, y se da con mayor facilidad en disolventes polares, en presencia de ácidos de Lewis o en complejos con ligandos capaces de soportar la carga aniónica del heroátomo.

Aparte del Pd y el Pt, actualmente se están desarrollando catalizadores de Fe⁶⁵ y Cu⁶⁶ para la formación de enlaces C-O y C-N. Futuros estudios de los intermedios de estos procesos nos mostrará si los efectos electrónicos en la eliminación reductora son más parecidos a los del Pd(II) o a los del Pt(IV).

B) Reacciones de Eliminación β de hidrógeno.

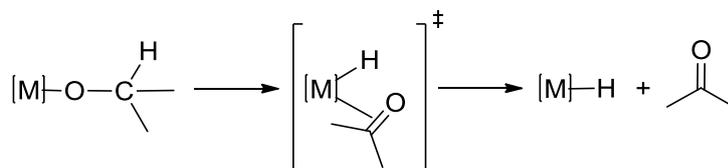
Como ocurre con los derivados alquílicos de los elementos de transición, la presencia de átomos de hidrógeno en la posición β de los alcóxidos y amiduros los hace susceptibles de experimentar reacciones de eliminación β , que constituye una de las rutas de descomposición más característica. La descomposición de alcóxidos y amiduros para dar hidruros y los correspondientes compuestos orgánicos desempeña un papel muy importante en numerosas reacciones catalíticas. Este proceso implica la rotura del enlace C-H que se encuentra en la posición β del

⁶⁴ (a) Williams, B. S.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2576 (b) . Pawlikowski, A. V.; Getty, A. D.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10382.

⁶⁵ (a) Bistri, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 586. (b) Correa, A.; Bolm, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8862.

⁶⁶ Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2337.

alcóxido o el amiduro y la posterior formación del complejo hidruro (Esquema I.22).



Esquema I.22.

Aunque la eliminación β de hidrógeno de complejos alquilo de metales de transición ha sido ampliamente estudiada⁶⁷, la observación directa de este proceso en complejos alcóxidos⁶⁸ no es muy común, y menos aún en los correspondientes amiduros⁶⁹. En líneas generales no podemos afirmar que la eliminación- β de hidrógeno se da con mayor facilidad en los complejos alquilo que en sus respectivos alcóxidos, ya que no existen muchos estudios comparando alcóxidos y alquilo estructuralmente equivalentes. Bryndza^{68a} ha realizado un estudio comparativo de la descomposición de alcóxidos y alquilos de Pt, donde nos muestra que la velocidad de descomposición disminuye en el siguiente orden: Pt(OMe)₂(dppe) > Pt(OMe)(Et)(dppe) > Pt(Et)₂(dppe). Es decir, la sustitución de uno o ambos grupos alquilo por ligandos metóxidos facilita el proceso de β -eliminación. Aunque el complejo Pt(OMe)(Et)(dppe) produce más etileno que etano (6:4), lo que nos indica que el grupo alquílico es ligeramente más propenso a sufrir la β -

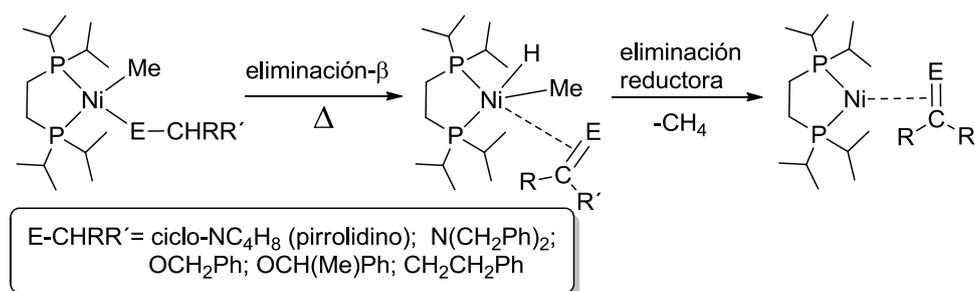
⁶⁷ (a) Cross, R.J. *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*; Hartley, F.R.; Patai, S. Eds; Wiley: New York, **1985**, 2, 559. (b) Collman, J.P.; Hegedus L.S.; Norton, J. R.; Finke, R.G. *Principles and Applications Of Organotransition Metal Chemistry*, 2nd ed; University Science Books: Mill Valley, **1987**, 383.

⁶⁸ (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) Milstein, D.; Blum, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4582. (c) Bergman, R. G.; Ritter, J. C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6826. (d) Milstein, D.; Blum, O. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*, 479. (e) Zhao, J.; Hesslink, H.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7220. (f) Fafard, C. M.; Ozerov, O. V. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 286. (g) Smythe, N. A.; Grice, K. A.; Williams, B. S.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2008**, *28*, 277.

⁶⁹ (a) Hartwig, J. F.; Richards, S.; Baranano, D.; Paul, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626. (b) Campora, J.; Matas, I.; Palma, P.; Alvarez, E.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 3840.

eliminación. Por otra parte, en el caso concreto del complejo *trans*-[Ir(OR)(CO)(PPh₃)₂] estudiado por Hartwig, la eliminación β es mucho más lenta que para su alquilo análogo.

Recientemente nuestro grupo de investigación ha realizado un estudio comparativo sobre la descomposición por eliminación β de hidrógeno en complejos alquilo, amiduro y alcóxido de Ni (II), del tipo [Ni(Me)(ECHRR')(dippe)], donde ECHRR' = ciclo-NC₄H₈(pirrolidino), N(CH₂Ph)₂, OCH₂Ph, OCH(Me)Ph y CH₂CH₂Ph. Estudios cinéticos de estas reacciones de descomposición, donde primero se da una eliminación β de hidrógeno, seguida de una eliminación reductora, produciendo metano y el complejo de Ni(0) con la imina, aldehído, cetona u olefina oportuna (Esquema I.23), han demostrado que a pesar de su parecido, encierran mecanismos bastantes diferentes⁷⁰.

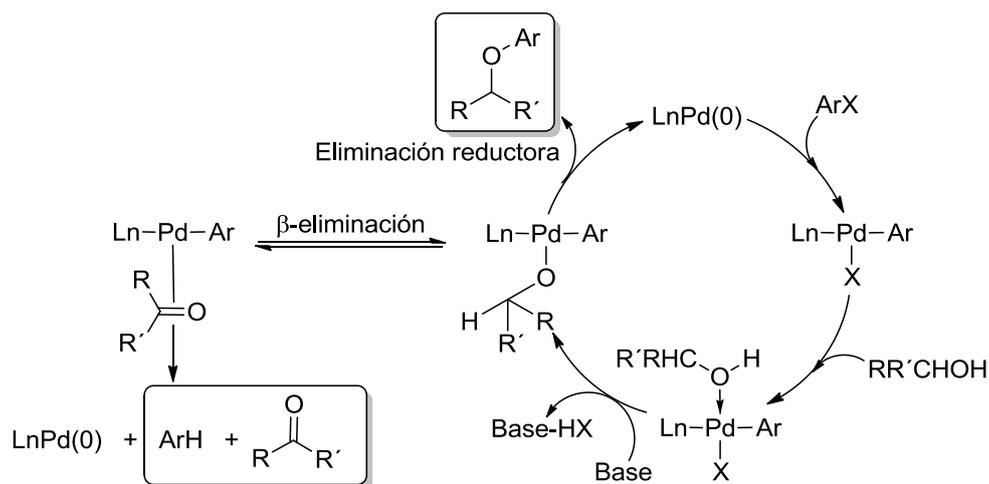


Esquema I.23. Eliminación β de hidrógeno seguida de una eliminación reductora característica en la descomposición de alquilos, amiduros y alcóxidos de (dippe)Ni(II).

Los diferentes aspectos mecanísticos detectados hacen muy difícil la comparación de las reacciones de β eliminación, pero parece que los derivados alquílicos y los amiduros sufren espontáneamente la eliminación β de hidrógeno, mientras que en los alcóxidos todo apunta a que sea una descomposición catalítica.

⁷⁰ Matas, I.; Cámpora, J.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 6515.

Es conveniente destacar que cuando el alcóxido o amiduro presenta átomos de hidrógeno en la posición β , se establece una competencia entre el proceso de eliminación reductora y el de β -eliminación. Por ejemplo, para reacciones de acoplamiento cruzado en la formación de enlaces C-X, existe una competición entre los procesos de acoplamiento y de reducción (hidrodeshalogenación) del producto de partida (Esquema I.24)⁷¹.

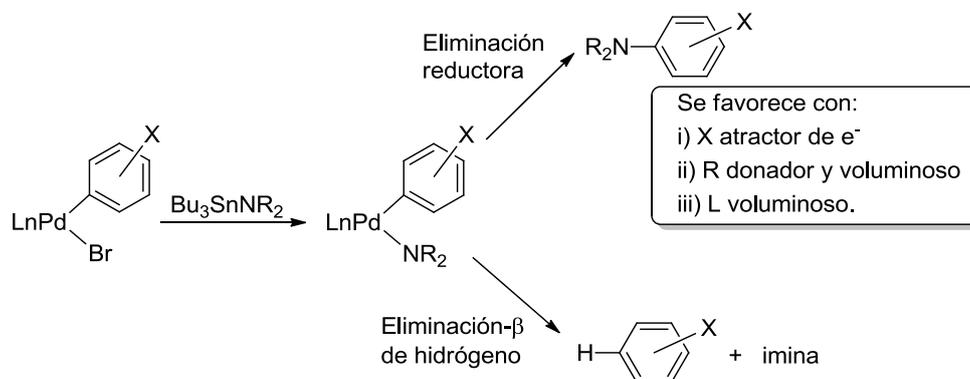


Esquema I.24. Competencia entre la eliminación reductora y la β -eliminación en complejos con hidrógenos en la posición β .

Buchwald^{61c} y Hartwig^{69a} en estudios paralelos han demostrado que la relación en que se obtienen los productos de la eliminación reductora y la β -eliminación se pueden modificar controlando las características estéricas y electrónicas de los ligandos que se eliminan y los ligandos auxiliares. Por ejemplo, en reacciones de acoplamiento cruzado C-N estudiadas por Hartwig se favorece la formación de la arilamina, es decir, la eliminación reductora frente a la β -eliminación,

⁷¹ Hartwig, J. F.; Richards, S.; Baranano, D.; Paul, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626.

cuando tienen parte en la reacción complejos con ligandos fosfina voluminosos, cuando el grupo R unido a la amina es donador de electrones y voluminoso o cuando el grupo arilo (X) es aceptor de electrones (Esquema I.25).



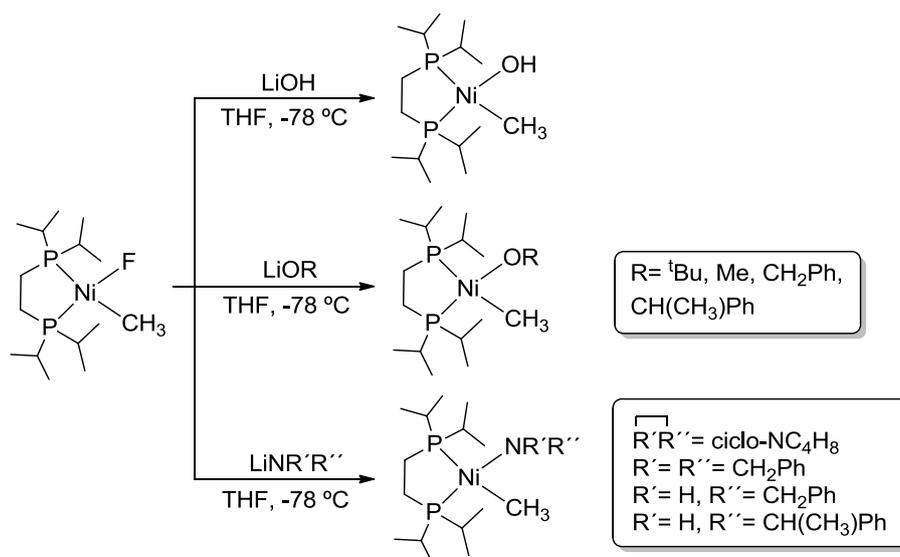
Esquema I.25. Factores que favorecen la eliminación reductora frente a la β -eliminación.

I.2.3. Síntesis de complejos Alcóxidos y Amiduros.

En los últimos años se ha descrito la preparación de numerosos alcóxidos y amiduros de elementos de las series de transición de la parte derecha y no existe una única ruta sintética aplicable a todos los sistemas. Una de las más utilizadas es el intercambio metatético entre complejos metálicos halogenados y alcóxidos o amiduros alcalinos⁷².

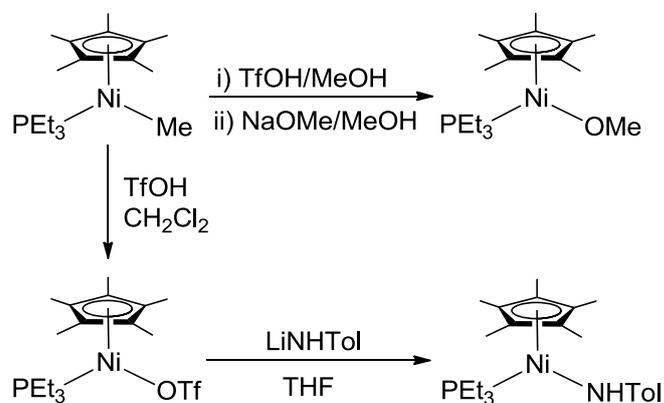
Nuestro grupo de investigación ha desarrollado un método bastante efectivo y general partiendo del complejo fluoruro para la síntesis de hidróxidos, alcóxidos y amiduros^{69b} (Esquema I.26).

⁷² (a) Campora, J.; Palma, P.; del Rio, D.; Alvarez, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 1652. (b) Campora, J.; Palma, P.; del Rio, D.; Conejo, M. M.; Alvarez, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5653. (c) Bryndza, H. E.; Fultz, W. C.; Tam, W. *Organometallics* **1985**, *4*, 939.76.



Esquema I.26. Síntesis de hidróxidos, alcóxidos y amiduros a partir del complejo fluoruro.

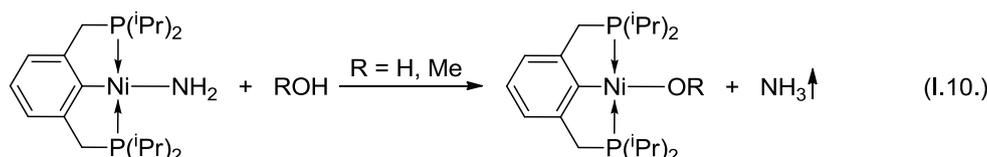
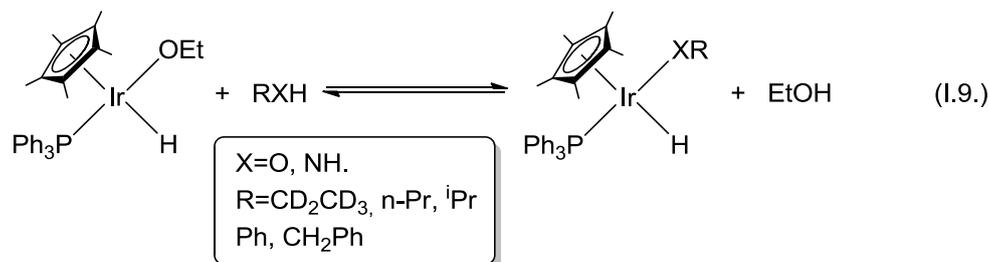
En muchos casos este método presenta dificultades, siendo una de las alternativas más frecuente reemplazar el haluro por un ligando que pueda ser desplazado con mayor facilidad, como el triflato⁷³ (Esquema I.27).



Esquema I.27. Síntesis de alcóxidos y amiduros a partir del complejo triflato.

⁷³ Bergman, R. G.; Fulton, J. R.; Holland, A. W.; Fox, D. J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 44.

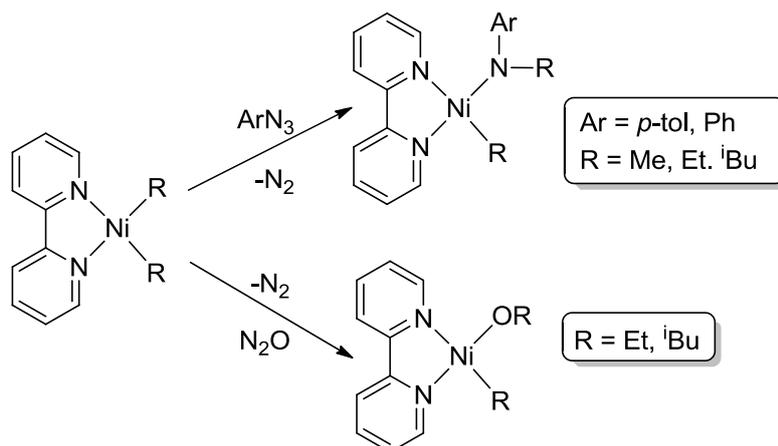
Otra técnica sintética muy usada es el intercambio de un grupo heteroatómico por otro, es decir, reacciones de intercambio ácido-base con alcoholes y aminas. Éstas, por lo general, constituyen equilibrios⁷⁴, que en algunos casos puede verse desplazado completamente hacia la izquierda, pasando a ser un método de síntesis valioso^{72b} (Ecuaciones I.9. y I.10.).



Menos importantes son las reacciones de inserción de moléculas oxigenadas o nitrogenadas en enlaces M-C para dar alcóxidos y amiduros descritas por Hillhouse y Hartwig⁷⁵. Entre ellas se encuentra la inserción de óxido nitroso o azidas en complejos de Ni(II) estudiadas por Hillhouse^{75a-c} (Esquema I.28).

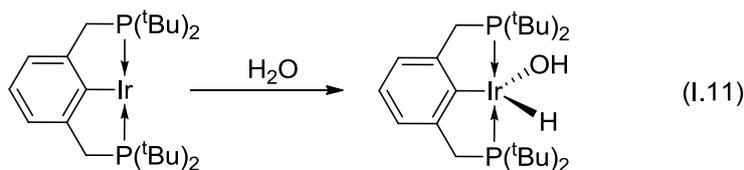
⁷⁴ Bergman, R. G.; Glueck, D. S.; Winslow, L. J. N. *Organometallics* **1991**, *10*, 1462.

⁷⁵ (a) Koo, K.; Hillhouse, G. L. *Organometallics* **1995**, *14*, 4421. (b) Hillhouse, G. L.; Matsunaga, P. T.; Hess, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3665. (c) Hillhouse, G. L.; Matsunaga, P. T.; Mavropoulos, J. C. *Polyhedron* **1995**, *14*, 175. (d) Hartwig, J. F.; Krug, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2694. (e) Hartwig, J. F.; Krug, C. *Organometallics* **2004**, *23*, 4594.



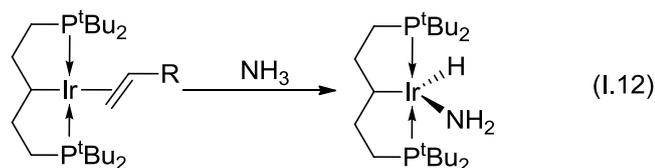
Esquema I.28. Formación de amiduros y alcóxidos a partir de la inserción de moléculas nitrogenadas u oxigenadas.

Por último, correspondería citar la formación de alcóxidos y amiduros mediante adición oxidante a complejos metálicos en estado de oxidación cero. Por ejemplo los fenoles, debido a su carácter ácido se adicionan con facilidad a diferentes compuestos de Ru(0), Pt(0) y Pd(0)⁷⁶. También se ha observado la adición oxidante de agua y amoníaco a complejos de Ir en bajo estado de oxidación para dar los correspondientes hidróxidos y amiduros, aunque este proceso es mucho menos frecuente⁷⁷ (Ecuaciones I.11. y 1.12).



⁷⁶ (a) Hartwig, J. F.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 1875. (b) Fornies, J.; Green, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1006. (c) Perez, P. J.; Calabrese, J. C.; Bunel, E. E. *Organometallics* **2001**, *20*, 337.

⁷⁷ (a) Morales-Morales, D.; Lee, D. W.; Wang, Z.; Jensen, C. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 1144. (b) Zhao, J.; Goldman, A. S.; Hartwig, J. F. *Science* **2005**, *307*, 1080.



I.2.4. Reactividad de los Complejos Alcóxidos y Amiduros.

La gran reactividad que caracteriza a este tipo de complejos hace que estén implicados en numerosos sistemas catalíticos como intermedios de reacción, están presentes en un amplio rango de importantes transformaciones catalíticas tanto sintéticas⁷⁸ como biológicas⁷⁹. Aunque la participación de complejos hidróxidos, alcóxidos o amiduros de elementos de los grupos 9 y 10 en reacciones, como la oxidación aeróbica de olefinas catalizada por Pd (proceso Wacker)⁸⁰, es bien conocida, estos compuestos empiezan a tomar parte en un número creciente de aplicaciones catalíticas, como puede ser la oxidación aeróbica de alcoholes⁸¹, transferencia de hidrógeno⁸², aminación de arilos (reacción de Buchwald-Hartwig)⁸³ o la aminación de alcoholes⁸⁴ (Esquema I.29).

⁷⁸ Bryndza, H. E.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163.

⁷⁹ (a) Klinman, J. P. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541. (b) Ogo, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2102. (c) Jonas, R. T.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8566.

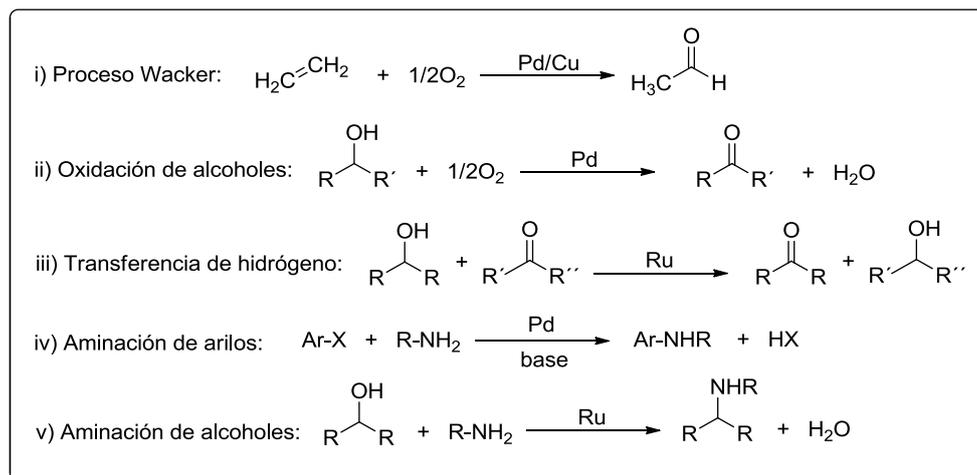
⁸⁰ (a) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97. (b) Müller, T. E.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675. (c) Keith, J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9038. (d) Bergman, R. G.; Ritter, J. C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2580.

⁸¹ (a) Barats, D.; Neumann, R. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 293. (b) ten Brink, G. J.; Arends, I.; Sheldon, R. A. *Science* **2000**, *287*, 1636. (c) Steinhoff, B. A.; Fix, S. R.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 766.

⁸² (a) Baratta, W.; Rigo, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4041. (b) Baratta, W.; Ballico, M.; Del Zotto, A.; Herdtweck, E.; Magnolia, S.; Peloso, R.; Siega, K.; Toniutti, M.; Zangrando, E.; Rigo, P. *Organometallics* **2009**, *28*, 4421.

⁸³ Schlummer, B.; Scholz, U. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599.

⁸⁴ (a) Hollmann, D.; Tillack, A.; Michalik, D.; Jackstell, R.; Beller, M. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 403. (b) Imm, S.; Bahn, S.; Neubert, L.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8126.



Esquema I.29. Reacciones más importantes donde intervienen como intermedios de reacción complejos alcóxidos y amiduros.

Si nos fijamos en la reactividad de los complejos alcóxidos y amiduros, observamos que debido a los electrones de no enlace del heteroátomo, sobre el cual se localiza una carga negativa, éstos poseen un fuerte carácter nucleófilo. Por lo tanto nos vamos a centrar en la reactividad nucleófila de los enlaces M-X con electrófilos orgánicos.

Los heterocumulenos (CO_2 , CS_2 , RNCO) han sido usados con frecuencia para estudiar el poder nucleófilo de alcóxidos o amiduros metálicos. Los complejos reaccionan con éstos obteniéndose los productos de inserción formal del heterocumuleno en el enlace M-X^{73,85}. Diversas investigaciones sobre carboxilación de alcóxidos sugieren que el mecanismo de la inserción de CO_2 implica un estado de transición cíclico que se forma por el ataque directo del par de electrones del átomo de oxígeno sobre el carbono del CO_2 como se muestra en la Figura I.1.⁸⁶

⁸⁵ (a) Dell'Amico, D. B.; Calderazzo, F.; Labella, L.; Marchetti, F.; Pampaloni, G. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3857. (b) Yin, X.; Moss, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27.

⁸⁶ (a) Simpson, R. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1992**, *11*, 4306. (b) Darensbourg, D. J.; Lee, W. Z.; Phelps, A. L.; Guidry, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 5585.

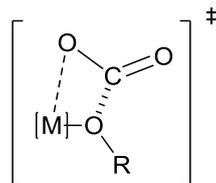
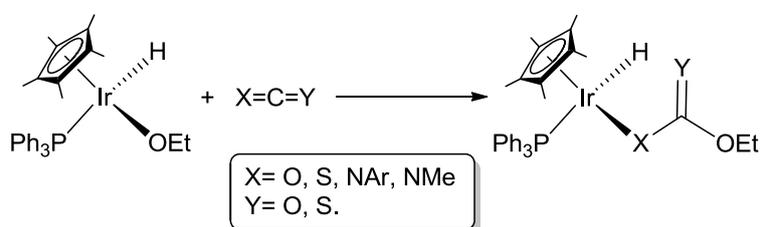


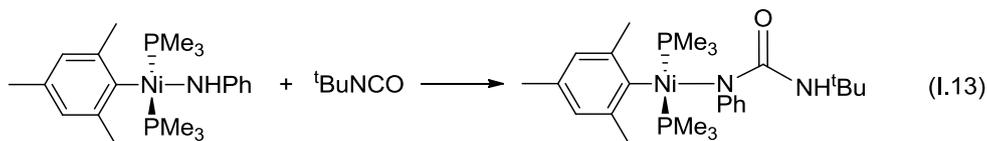
Figura I.2.

Como ya hemos expuesto, los alcóxidos y amiduros reaccionan con los heterocumulenos con gran facilidad, como por ejemplo podemos observar en el Esquema I.30 donde compuestos del tipo $\text{Cp}^*(\text{PPh}_3)(\text{H})\text{Ir}(\text{OEt})$ estudiados por el grupo de Bergman⁷³ y varios heterocumulenos dan los correspondientes productos de inserción formal.

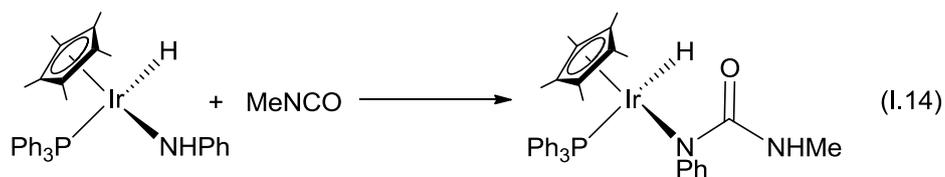


Esquema I.30. Inserción de heterocumulenos en etóxidos de Ir estudiados por Bergman.

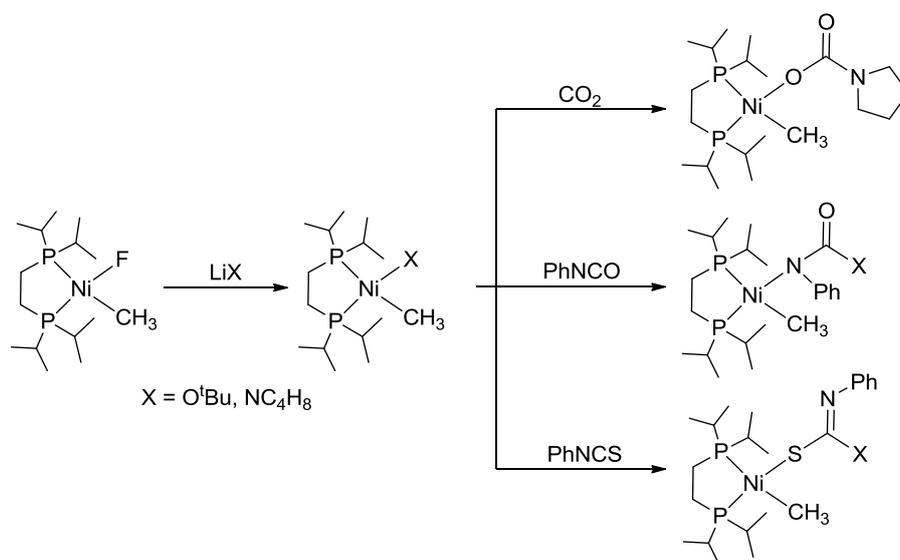
En otros casos, se ha observado que la reacción de amiduros con heterocumulenos conducen a la formación de productos de adición al enlace N-H (Ecuaciones I.12 y I.13.)^{74,87}. Probablemente estos productos son el resultado de una isomerización del producto de inserción en el enlace M-N inicial.



⁸⁷ VanderLende, D. D.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5319.

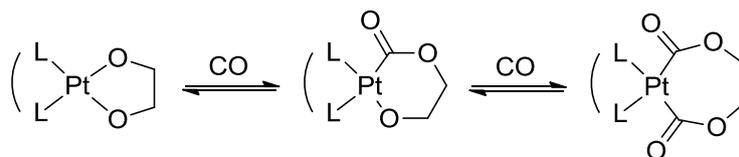


Nuestro grupo de investigación también ha realizado un estudio de inserción de heterocumulenos (CO_2 , PhNCO , PhNCS) en alcóxidos y amiduros de Ni(II) del tipo $\text{Ni(Me)(F)(dippe)(L)}$, donde $\text{X} = \text{}^t\text{BuO}$ o NC_4H_8 (pirrolidino) (Esquema I.31) ^{69b}.



Esquema I.31. Inserción de heterocumulenos en alcóxidos y amiduros de Ni(II) investigados por nuestro grupo.

Además de la inserción de heterocumulenos se ha observado la inserción de CO en hidróxidos, alcóxidos y amiduros en elementos del grupo 9 y 10. La inserción de CO en enlaces M-O puede ser reversible⁷⁸ (Esquema I.32), al igual que ocurre en la carbonilación de enlaces M-C . Esto sugiere que sea una inserción migratoria.



Esquema I.38. Inserción reversible de CO en el enlace M-O.

Existen estudios teóricos que apoyan que esta inserción sea mediante un mecanismo migratorio, donde se propone que la migración del CO se ve apoyada por la participación de los pares de electrones del heteroátomo⁸⁸ (Figura I.3).

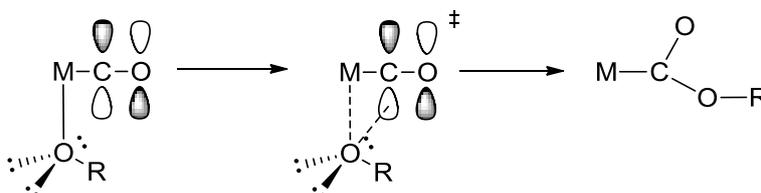


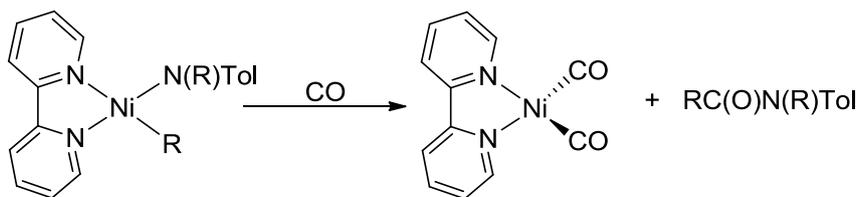
Figura I.3.

Según estos estudios la inserción de CO en el enlace M-O es termodinámicamente más favorable que en los enlaces M-C. Aparte conforme vamos bajando en un grupo la inserción se da con mayor facilidad, es decir, para el grupo 10 el Pt inserta el CO más fácilmente que el Ni^{88a}.

La inserción de CO en complejos alquil-alcóxidos y alquil-amiduros de Ni suele ir acompañada de una eliminación reductora, llevando a la formación de nuevos enlaces C-O y C-N⁸⁹ (Esquema I.39).

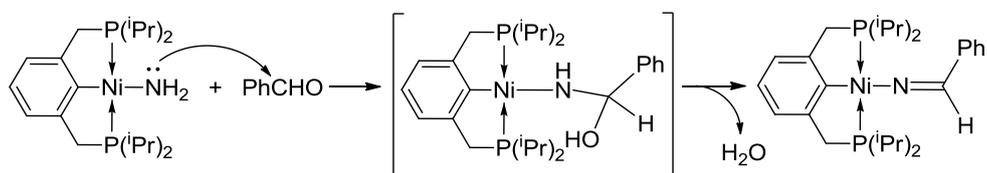
⁸⁸ (a) Macgregor, S. A.; Neave, G. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 4547. (b) Macgregor, S. A.; Neave, G. W. *Organometallics* **2004**, *23*, 891.

⁸⁹ (a) Campora, J.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Palma, P.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Carmona, E. *Organometallics* **1994**, *13*, 1728. (b) Carmona, E.; Marin, 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) Campora, J.; Maya, C. M.; Palma, P.; Carmona, E.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Chem. Commun.* **2003**, 1742.



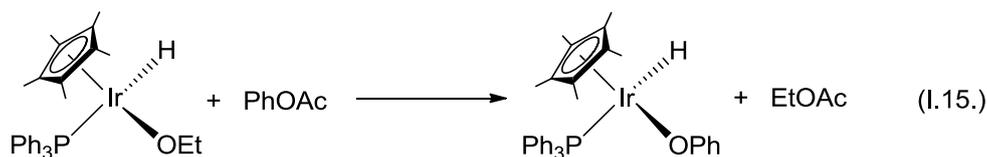
Esquema I.39. Inserción de CO en un alquil-amiduro de Ni(II) acompañada de una eliminación reductora.

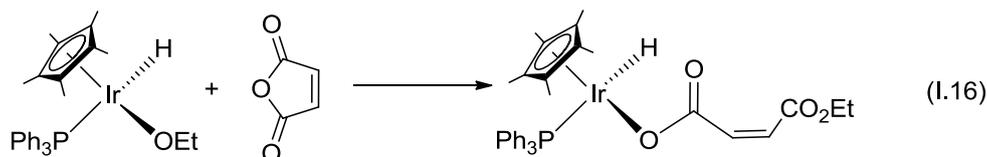
A continuación observamos otros ejemplos de la reactividad nucleófila de estos complejos, ya que tienen la capacidad de adicionarse a otro tipo de moléculas con grupos funcionales de carácter electrófilo. Un ejemplo de esto es la reacción de Ni(PCP)NH₂ con benzaldehído descrito por nuestro grupo^{72b} (Esquema I.40).



Esquema I.40.

Bergman ha observado otros ejemplos de reactividad nucleófila donde alcóxidos de Ir reaccionan con ésteres y anhídridos carboxílicos. Por ejemplo Cp*(Ph₃P)(H) Ir(OEt) reacciona con fenilacetato generando el correspondiente fenóxido, y de forma análoga, este mismo complejo induce la rotura nucleófila del anillo del anhídrido maleico, generando el pertinente carboxilato de iridio⁷³ (Ecuaciones I.14 y I.15.).





Otra evidencia más sobre la gran polarización de estos enlaces es que los heteroátomos unidos al metal constituyen estupendos aceptores de puentes de hidrógeno. Se han aislado un gran número de aductos de estos compuestos, entre ellos podemos encontrar unos aductos de hidróxidos de Ni y Pd sintetizado por nuestro grupo^{72a} (Figura I.4).

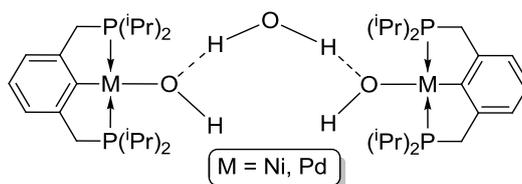
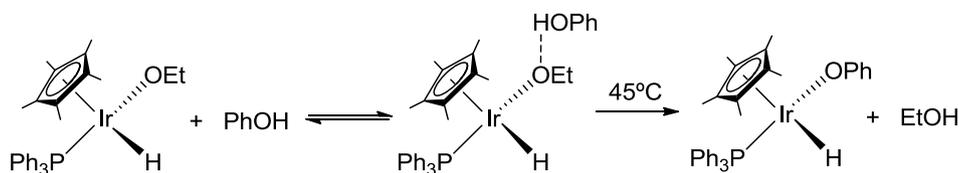


Figura I.4.

La formación de aductos por puentes hidrógeno constituye un paso intermedio en los equilibrios ácido-base entre los complejos alcóxidos y amiduros con alcoholes y aminas como podemos ver en los estudios realizados por Bergman⁷⁴ con fenoles y complejos de Ir (Esquema I.41), Rh, Re y Ni.

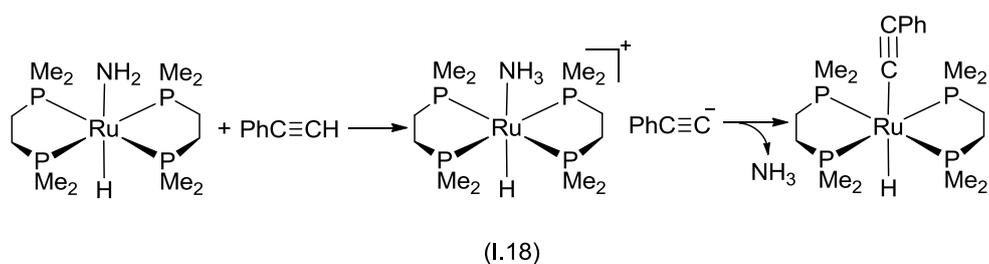
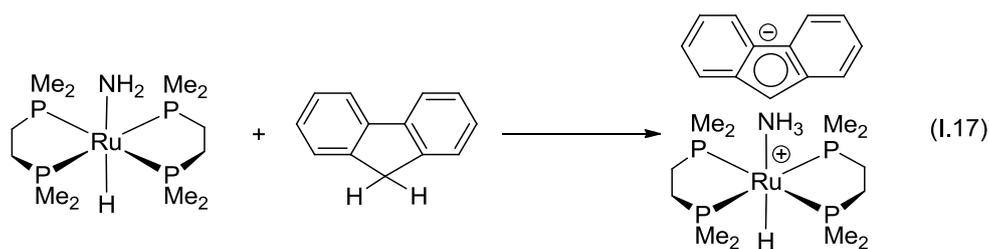


Esquema I.41. Formación de puentes de hidrógeno en los equilibrios ácido-base entre alcóxidos de Ir y fenol.

Los estudios de Bergman⁹⁰ han puesto de manifiesto el extraordinario poder nucleófilo y gran basicidad de los amiduros de Ru,

⁹⁰ Fulton, J. R.; Bouwkamp, M. W.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8799.

los cuales son capaces de desprotonar ácidos de carbono extremadamente débiles. Esta desprotonación se puede dar mediante dos formas interrelacionadas. La primera de ellas genera un par iónico estable formado por la transferencia de un protón al enlace Ru-N (Ecuación I.17.) con fluoreno). En la segunda existe un desplazamiento del fragmento nitrogenado del centro metálico con la consecuente liberación de amoníaco, habiendo evidencias de la formación de un par iónico como intermedio de reacción con PhCCH (Ecuación I.18.).



I.3) COMPLEJOS DE Ni Y Pd CON LIGANDOS PINZA.

Aunque en un sentido amplio la denominación *pinza* se refiere prácticamente a todos los ligandos tridentados, nosotros nos vamos a centrar en el estudio de algunos tipos de ligandos *pinza* caracterizados por ser derivados del grupo fenilo, sustituidos en las posiciones 2 y 6 por grupos CH_2Y , donde Y es un grupo donador de electrones (P, N, S, Se).

Los complejos *pinza* contienen un tipo de ligando especial, el cual se une al metal mediante una unión covalente, a la que se suman dos interacciones dativas a grupos donadores (Y). Esta configuración tridentada del ligando le confiere al complejo una estructura plana sumamente estable (Figura I.5). El enlace σ metal- carbono evita la disociación entre el metal y el ligando, e impide el acceso a las rutas de descomposición más habituales. Por otra parte, una elección adecuada de los átomos donadores y sus sustituyentes permiten sintonizar de manera precisa las propiedades estéricas y electrónicas del ligando. En otras palabras, estos compuestos presentan un balance único entre estabilidad y reactividad.

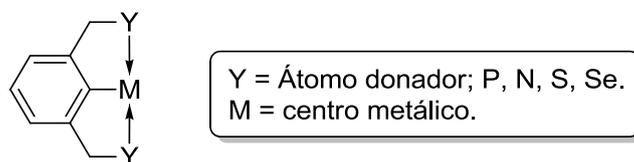


Figura I.5. Complejo *pinza* YCY.

El desarrollo de los complejos *pinza* ha sido inmenso en los últimos años (Figura I.6). Estos compuestos han pasado de ser complejos con un mero interés estructural a formar parte de múltiples áreas en la investigación química, en especial en la catálisis homogénea.

En 1976 Moulton y Shaw⁹¹ sintetizaron el primer ligando tipo pinza, el cual representaba únicamente un novedoso ligando de difosfina. Una década más tarde, a mediados de los 80's, se dieron cuenta de su extraordinaria estabilidad térmica, pasando a ser un potencial catalizador homogéneo muy atractivo. Hoy en día tienen una notable presencia en numerosos campos de la investigación, como por ejemplo en transformaciones orgánicas enantioselectivas, en activación de enlaces fuertes, también tienen gran importancia biológica como compuestos potencialmente terapéuticos y agentes farmacológicos, en la formación de dendrímeros e incluso como materiales de soporte⁹².

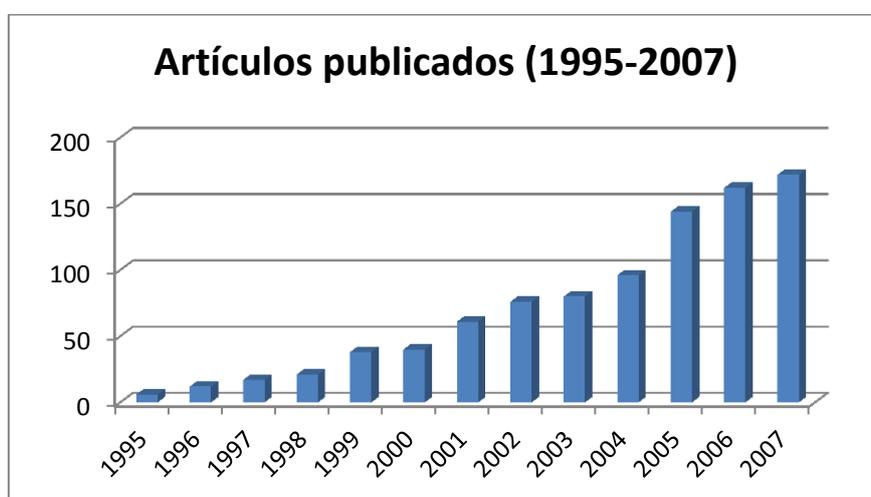


Figura I.6. Artículos publicados sobre complejos *pinza* entre 1995 y 2007.

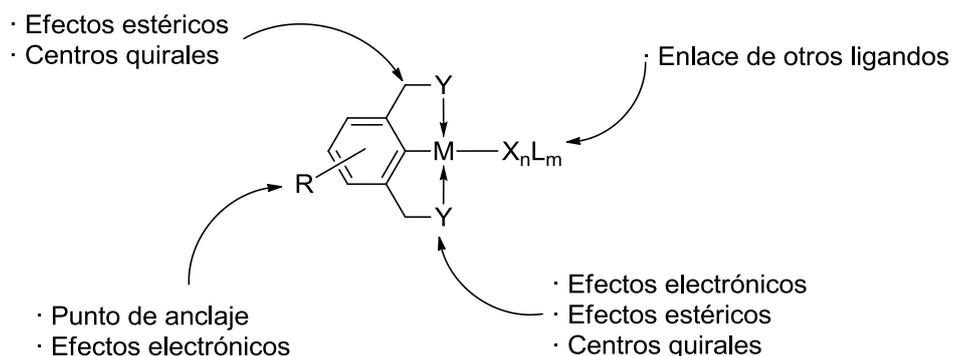
I.3.1. Propiedades y Tipos de Complejos *Pinza*.

Una forma práctica de clasificar los tipos de ligandos *pinza* se basa en los tres átomos que se coordinan al centro metálico, con la abreviatura YCY, donde Y representa al átomo donador (p. ej, PCP, NCN, SCS, etc...). Este ligando tricoordinado estabiliza al complejo y afecta

⁹¹ Shaw, B. L.; Moulton, C. J. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1976**, 1020.

⁹² *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. Eds; Elsevier, **2007**.

fuertemente a las propiedades electrónicas del metal. Quizás una de las propiedades más atractiva de los complejos *pinza* es la posibilidad de sintonizar la capacidad catalítica del metal, ya que las propiedades estéricas y electrónicas del ligando pueden ser transferidas de una manera eficiente al centro metálico^{93,94}. Estas propiedades electrónicas y estéricas del ligando se pueden controlar a través de los grupos donadores Y, o mediante los sustituyentes del anillo aromático CH₂Y o incluso a través del grupo R anclado al grupo fenilo (Esquema I.42).



Esquema I.42. Principales características de los compuestos con ligandos *pinza*.

Como ya hemos comentado, los complejos *pinza* están dotados de una gran estabilidad térmica, debida a la coordinación tridentada que los caracteriza. Por esto, la mayoría de los complejos son estables a la humedad y al aire, facilitando enormemente su manejo y conservación⁹⁵.

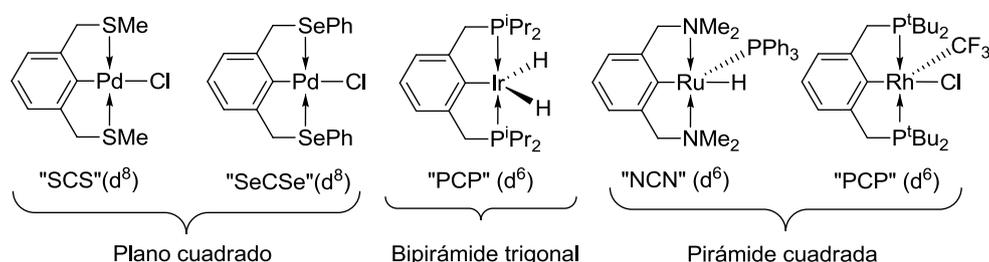
Los ligandos *pinza* adoptan un modo de coordinación meridional, por lo que se adaptan bien a geometrías bipiramidal trigonal, pirámide cuadrada (Ru²⁺, Rh³⁺, Ir³⁺) y de manera especial a la geometría plano cuadrada, características de los iones d⁸ (Ni²⁺, Pd²⁺). Los átomos

⁹³ Albrecht, M.; Vankoten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.

⁹⁴ Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **2004**, *48*, 338.

⁹⁵ Selander, N.; J. Szabó, K. I. n. *Chem. Rev.* **2010**, *111*, 2048.

donadores más comunes en los ligandos *pinza* son el P, N, S, O y Se, estableciendo una familia de ligandos aniónicos donadores de seis electrones. En el Esquema I.43 tenemos algunos ejemplos de complejos con Pd, Ir, Ru y Rh.



Esquema I.43. Configuraciones más usuales en complejos *pinza* tipo (YCY)M-L.

A principios del siglo XXI casi simultáneamente Bedford^{96a} y Morales-Morales^{96b} sintetizaron los primeros ligandos PCP con un oxígeno insertado en el brazo alquílico, los fosfitos (Figura I.6)⁹⁶. Estos complejos presentan la misma reactividad y estabilidad térmica que sus análogos pero su síntesis resulta mucho más sencilla.

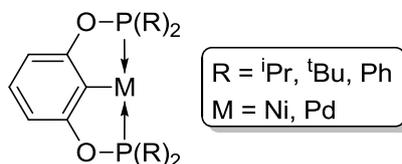


Figura I.6.

Los complejos *pinza* pueden tener un sustituyente en la posición "para" del anillo aromático (Z) (Figura I.7). Recientemente, Van-Koten ha realizado un estudio sobre los efectos inductivos en el centro

⁹⁶ (a) Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Noelle Scully, P.; Welch, S. L. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745. (b) Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redon, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg.Chim. Acta* **2000**, *300*, 958. (c) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2008**, *28*, 582. (d) Morales Morales, D. *Mini Rev. Org. Chem.* **2008**, *5*, 141.

metálico mediante la modificación de Z , obteniendo una clara relación lineal entre la carga natural del centro metálico (Pd y Pt en este caso) y la naturaleza electrónica del sustituyente⁹⁷.

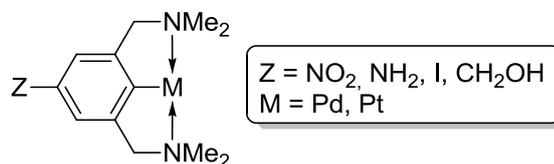
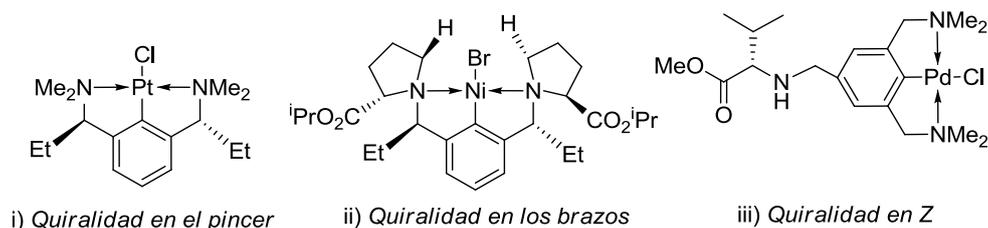


Figura I.7.

También podemos encontrar complejos *pinza* quirales NCN, que se pueden clasificar en tres grupos dependiendo de la posición de los centros estereogénicos: i) *Quiralidad en el pincer*: tienen los centros estereogénicos en el anillo metalacíclico, junto al átomo donador. ii) *Quiralidad en los brazos*: Tienen los carbonos estereogénicos también a un átomo de distancia del nitrógeno pero no forman parte del metalociclo. iii) *Quiralidad en Z*: Tienen la quiralidad en el sustituyente situado en la posición "para" del anillo bencénico (Esquema I 44)⁹².



Esquema I.44. Tipos de quiralidad en complejos de tipo *pinza*.

Aunque la mayoría de los complejos *pinza* son simétricos, últimamente se han sintetizado varios compuestos asimétricos YCY'. Variando el tamaño de los anillos y combinando los átomos donadores es posible acceder a una mayor diversidad de efectos electrónicos y

⁹⁷ Slagt, M.; Rodríguez, G.; Grutters, M. P.; Gebbink, R. J. M. K.; Klopper, W.; Jenneskens, L. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; vanKoten, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1331.

estéricos y de este modo controlar la reactividad y las propiedades fisicoquímicas de los complejos (Figuras I.8 y I.9)^{92,98}.

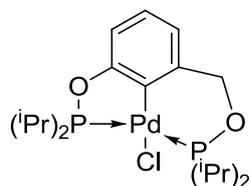


Figura I.8

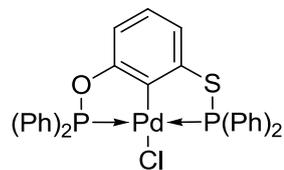


Figura I.9

I.3.2. Aplicaciones en Catalisis.

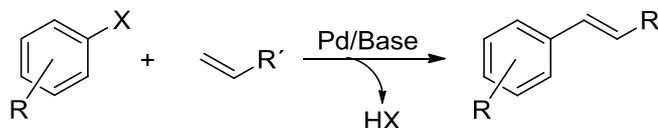
Un catalizador ideal no solo tiene que ser estable y muy selectivo, sino que también tiene que tener mostrar una actividad elevada, esto último permite reducir la cantidad del catalizador que se precisa para completar el proceso. Pero además, el diseño del catalizador debería ser tal que permita introducir variaciones en su estructura con el mínimo esfuerzo sintético para poder sintonizar con precisión las propiedades catalíticas del centro metálico. Los complejos *pinza* se ajustan muy bien a estas características. Por todo esto en los últimos años los complejos *pinza* han experimentado un gran desarrollo, que ha permitido el descubrimiento de excelentes catalizadores dotados de gran estabilidad y eficacia en numerosas aplicaciones catalíticas.

A) Reacción de Heck.

La reacción de Heck, desde su descubrimiento en los años 60, ha pasado a ser una herramienta muy importante en la síntesis orgánica.

⁹⁸ Serrano-Becerra, J. M.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1306.

Consiste en el acoplamiento de una α -olefina con un derivado aromático halogenado, que tiene lugar en presencia de una base (Esquema I.45).



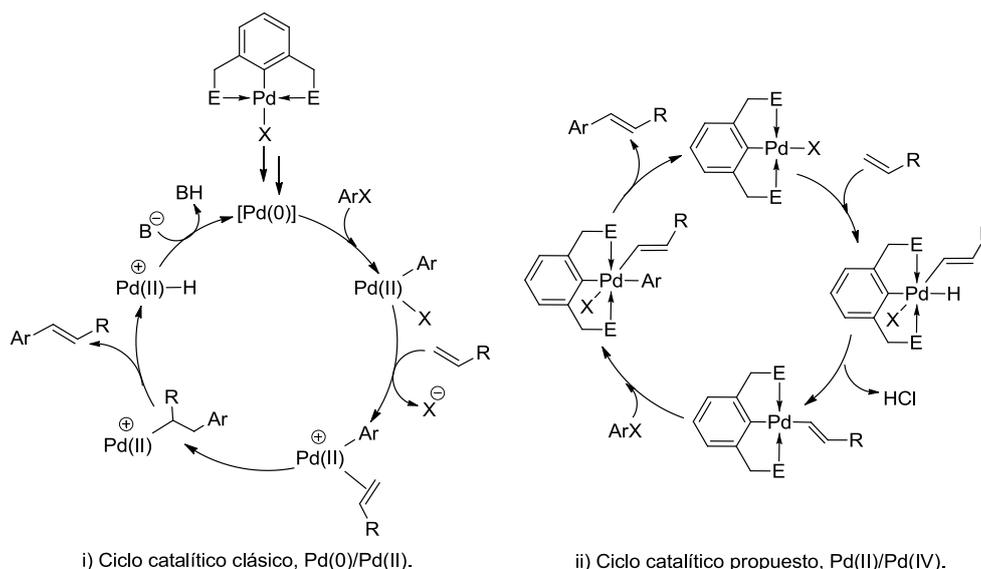
Esquema I.45. Reacción de Heck

La mayor parte de estos procesos están catalizados por complejos de Pd. El grupo de Milstein fue el primero en utilizar complejos *pinza* de Pd(II) de tipo PCP para este tipo de reacciones⁹⁹, y poco después Morales-Morales y Jensen^{96b} sintetizaron otros catalizadores similares basados en fragmentos de tipo fosfito los cuales presentan una actividad muy parecida (Figura I.6).

En general, se admite que en el mecanismo de la reacción de Heck intervienen especies de Pd(II) y Pd(0) (Esquema I.46. parte izquierda), por lo que resulta importante que el catalizador pueda alternar entre ambos estados de oxidación de manera reversible. Sin embargo, por su configuración rigurosamente plana y por la presencia de un enlace σ Pd-C, la reducción de los complejos *pinza* no es un proceso sencillo. Para explicar de qué modo pueden estos compuestos catalizar la reacción de Heck se ha propuesto un ciclo alternativo en el que el Pd alterna los estados de oxidación II y IV (Esquema I.47. parte derecha). Sin embargo, la formación de especies de Pd(IV) necesarias, tienen un escaso apoyo experimental, por lo que son muchos los investigadores que favorecen un mecanismo diferente en el que los complejos *pinza* actúan como fuentes de partículas de Pd(0) coloidales de tamaño nanoscópico (nanopartículas), a las cuales corresponde la verdadera actividad catalítica.

⁹⁹ Milstein, D.; Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E. **1997**, *119*, 11687.

Resumiendo, los compuestos *pinza* de Pd(II) se han propuesto dos ciclos catalíticos, uno que involucra a especies de Pd(II)/Pd(IV)¹⁰⁰, y otro a favor del mecanismo más comúnmente aceptado para la reacción de Heck, donde intervienen especies de Pd(0)/Pd(II). Aquí se sugiere una descomposición del pincer de Pd(II) formando nanoparticulas de Pd(0) que son las que catalizan realmente la reacción de acuerdo con el mecanismo clásico⁹⁶ (Esquema I.46. parte izquierda).



Esquema I.46. Ciclos catalíticos propuestos para la reacción de Heck.

Otros tipos de complejos *pinza* de Pd han sido utilizados en este tipo de reacciones. Son los compuestos con ligandos SCS¹⁰¹ que se representan en la Figura I.10., y los complejos CCC¹⁰², donde los grupos donadores laterales son unidades de carbono heterocíclico (Figura 1.11.).

¹⁰⁰ Milstein, D.; van der Boom, M. E. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759.

¹⁰¹ Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Liu, Y.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531.

¹⁰² Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Tizzard, G. J.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Hay-Motherwell, R. S.; Motherwell, W. B. *Chem. Comm.* **2001**, 1270.

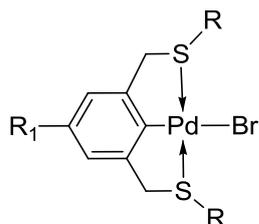


Figura I.10

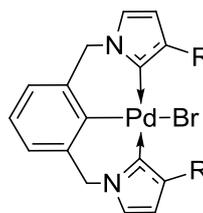
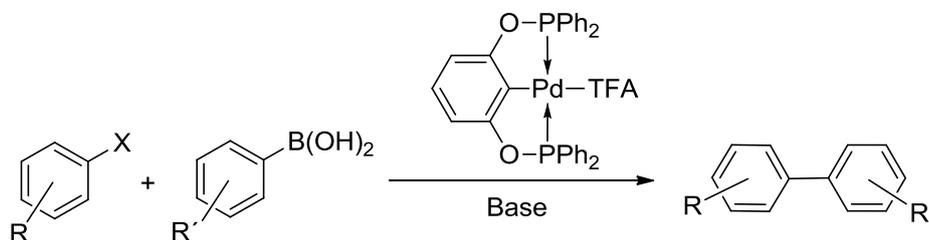


Figura I.11

B) Reacciones de acoplamiento cruzado.

Los acoplamientos C-C de Suzuki son unos de los acoplamientos C-C más selectivos que existen. Consiste en la reacción de acoplamiento de haluros aromáticos con ácidos arilborónicos en presencia de una base. La reacción transcurre mediante un mecanismo muy similar al de la reacción de Heck, por lo que los catalizadores empleados en acoplamientos de Heck funcionan también muy bien en la reacción de Suzuki. Por ejemplo los fosfitos de la Figura I.6 de Bedford y Morales-Morales^{96a,b} actúan con buenos rendimientos en la reacción de Suzuki (Esquema I.47).



Esquema I.47. Reacción de Suzuki catalizada por un complejo *pinza* de Pd.

Los complejos pincer del tipo SCS (Figura I.12) también se han empleado en acoplamientos Suzuki, pero su uso se limita a la reacción entre el *p*-bromotolueno con ácido fenilborónico, con un rendimiento máximo de bifenilo del 69%.

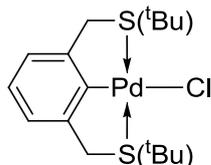


Figura I.12.

Los complejos tipo *pinza* también se han utilizado en otras reacciones de acoplamiento cruzado. Por ejemplo en la reacción de Sonogashira¹⁰³ (acoplamiento entre alquinos y haluros de arilo) se emplean compuestos *pinza* PCP con brazos laterales de tipo aminofosfina.

C) Deshidrogenación de Alcanos.

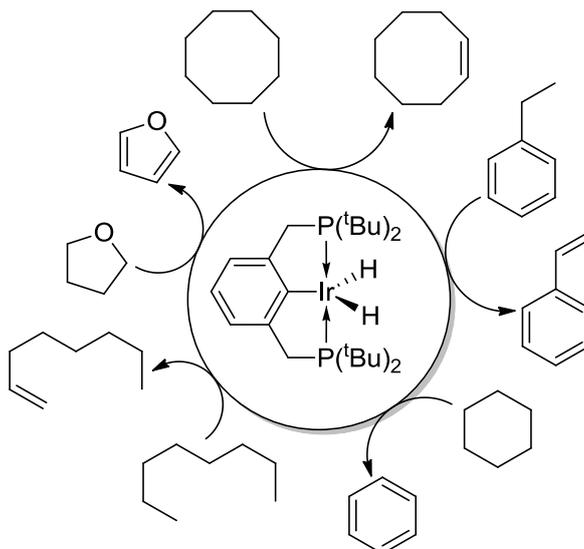
Los alcanos son unas de las materias primas más abundantes y accesibles del planeta, pero su uso está muy limitado debido a su poca reactividad. Los complejos de algunos elementos de transición, como el Rh o el Ir presentan una capacidad única para activar los enlaces C-H de estos compuestos. Estas reacciones de "activación C-H" han recibido una gran atención con la esperanza de desarrollar procesos catalíticos que faciliten el uso de los alcanos como productos de partida para la síntesis química. Recientemente se ha descubierto que los complejos de Ir con ligandos *pinza*, sintetizados originalmente por Moulton y Shaw⁹², catalizan la deshidrogenación de alcanos, que son convertidos en olefinas. Estas reacciones de deshidrogenación han sido investigadas por los grupos de Jensen¹⁰⁴, Goldman¹⁰⁵ y Leitner¹⁰⁶ (Esquema I.48).

¹⁰³ Bolliger, J.; Frech, C. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 891.

¹⁰⁴ Gupta, M.; Hagen, C.; Flesher, R.; Kaska, W.; Jensen, C. *Chem. Commun.* **1996**, 2083.

¹⁰⁵ Wang, K.; Goldman, M. E.; Emge, T. J.; Goldman, A. S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 518, 55.

¹⁰⁶ Leitner, W.; Six, C. *Chem. Ber. Recl.* **1997**, 130, 555.



Esquema I.48. Reacciones de deshidrogenación de alcanos catalizada por complejos *pinza* de Ir.

En combinación con los catalizadores de metátesis de olefinas, estos complejos de Ir (Figuras I.13. y I.14.) originan un sistema catalítico dual o "tándem" capaz de llevar a cabo un proceso de recombinación de alcanos, que se conoce como "metátesis de alcanos"¹⁰⁷. Este proceso constituye una interesante aplicación de los complejos *pinza* que resulta muy prometedora por su posible utilización industrial.

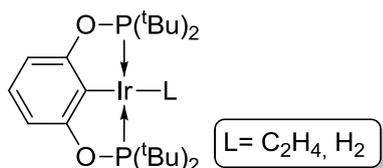


Figura I.13.

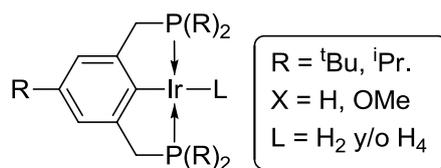


Figura I.14.

¹⁰⁷ Goldman, A.; Roy, A.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science* **2006**, 312, 257.

D) Reacciones de Transferencia de Hidrógeno.

El grupo de van-Koten¹⁰⁸ ha empleado satisfactoriamente complejos *pinza* PCP y NCN de Rutenio (Figuras I.15, I.16) en reacciones de transferencia de hidrógeno, usando isopropanol como fuente de hidrógeno y KOH como co-catalizador (Esquema I.49).



Esquema I.49.

El catalizador tipo PCP presenta una mayor actividad que el complejo NCN. Por ejemplo, para la ciclohexanona, bajo condiciones de reflujo se consiguen "turnovers" de 27.000, con un rendimiento del 98%.

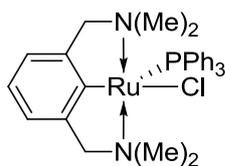


Figura I.15

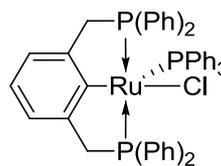


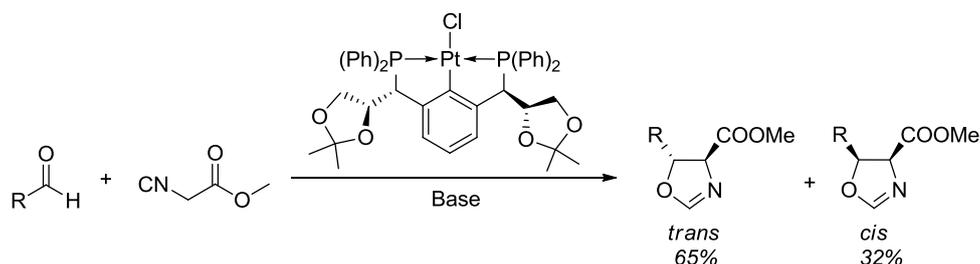
Figura I.16

E) Condensaciones Aldólicas.

Las reacciones de condensación aldólicas constituyen una de las herramientas clásicas para la formación de enlaces C-C. El uso de catalizadores quirales permite llevarlas a cabo de manera estereoselectiva lo que confiere un valor adicional a esta reacción.

¹⁰⁸ (a) Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R.; Gladiali, S.; van Koten, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 743.

El uso de un complejo PCP enantioméricamente puro en catálisis asimétrica fue descrito por primera vez por el grupo de Venanzi ¹⁰⁹. Diseñaron estos compuestos introduciendo acetales quirales en las posiciones bencílicas de los ligandos PCP mediante una epoxidación enantioselectiva de Sharpless. Éstos complejos ópticamente activos de platino, son capaces de catalizar la condensación aldólica asimétrica de metil- α -isocianoacetato con aldehídos (Esquema I.50). Para que tenga lugar la condensación aldólica es necesaria la presencia de una base como co-catalizador.



Esquema I.50..

Debido a la dificultad en la síntesis del complejo de Pt del ejemplo anterior, Zhang y su grupo¹¹⁰ desarrollaron una ruta más sencilla y eficiente para la síntesis de complejos *pinza* de Pd enantioméricamente puros. Los catalizadores de Zhang son complementarios con los catalizadores de Pt de Venanzi, ya que se obtiene un 77% del isómero *cis* y 31% del *trans*.

Se han publicado otros tipos de complejos quirales del tipo PCP¹¹¹, SCS¹¹² y NCN¹¹³ para la ciclación enantioselectiva de isocianoacetatos con aldehídos.

¹⁰⁹ (a) Gorla, F.; Venanzi, L. M.; Albinati, A. *Organometallics* **1994**, *13*, 43. (b) Gorla, F.; Togni, A.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Lianza, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1607.

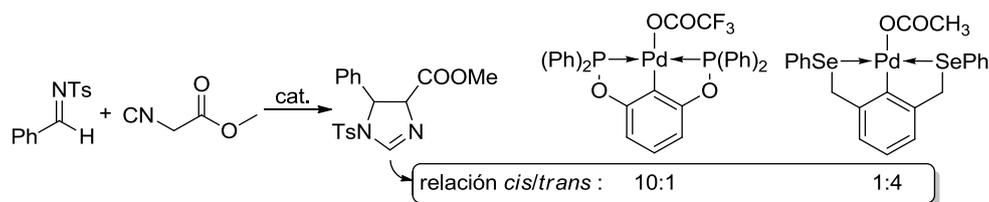
¹¹⁰ Longmire, J. M.; Zhang, X.; Shang, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 4374.

¹¹¹ Williams, B.; Dani, P.; Lutz, M.; Spek, A.; van Koten, G. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3519.

¹¹² Giménez, R.; Swager, T. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *166*, 265.

¹¹³ Motoyama, Y.; Kawakami, H.; Shimozono, K.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 3408.

El grupo de Szabó¹¹⁴ ha investigado otro tipo de condensación aldólica catalizada eficientemente por complejos *pinza* de Pd, en concreto en la reacción entre isocianoacetatos e iminas. En ellas se ha observado que los heteroátomos en los brazos del pincer tienen una gran influencia en la diaestereoselectividad de la reacción (Esquema I.51).



Esquema I.51.

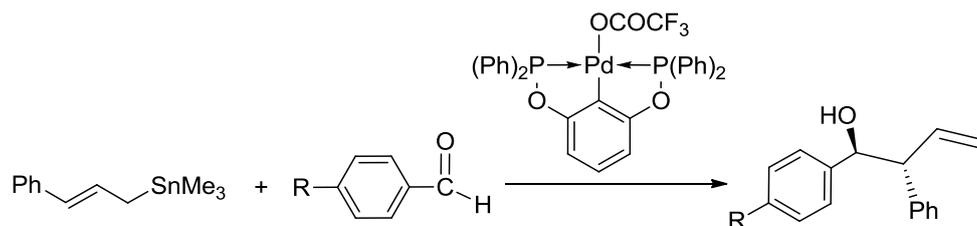
F) Alilación de Aldehídos e Iminas.

Aparte de las arriba mencionadas, la alilación de iminas y aldehídos son reacciones importantes de formación de enlaces C-C. En un principio, Yamamoto empleaba como catalizador complejos de Pd bis-alílicos¹¹⁵. Éstos presentan cierto carácter nucleófilo y reaccionan con electrófilos suaves como los aldehídos o iminas. Con posterioridad, el grupo de Szabó¹¹⁶ demostró que los complejos *pinza* de Pd pueden sustituir eficientemente a estas especies alílicas nucleófilas. De acuerdo con esto, complejos *pinza* de Pd catalizan la alilación de aldehídos e iminas empleando alilos de estaño (Esquema I.52). El mecanismo de esta reacción implica la transferencia del grupo alilo desde el estaño al Pd y la formación de especies de Pd tipo η^1 -alilo.

¹¹⁴ (a) Szabo, K. J.; Eriksson, L.; Aydin, J.; Kumar, K. S. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2585. (b) Aydin, J.; Rydén, A.; Szabó, K. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1867.

¹¹⁵ (a) Nakamura, H.; Iwama, H.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6641. (b) Fernandes, R. A.; Stimac, A.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14133.

¹¹⁶ (a) Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabo, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3656. (b) Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7026.

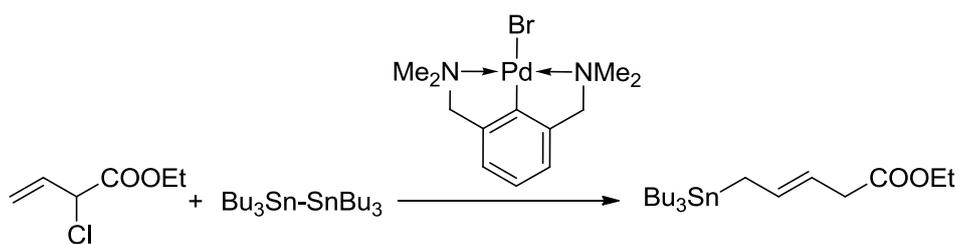


Esquema I.52.

G) Otras Aplicaciones.

Los *pinza* representan en muchos casos los ligandos ideales para llevar a cabo procesos catalíticos que serían muy difíciles o imposibles con otros tipos de ligandos. La versatilidad de estas especies y su capacidad para modificar los efectos electrónicos y estéricos del centro metálico, hacen que estos complejos sean muy atractivos en diferentes procesos catalíticos. Esto contribuye a que muchos grupos de investigación importantes de todo el mundo tengan como prioridad en su estudio los ligandos *pinza*, sus complejos y sus aplicaciones potenciales.

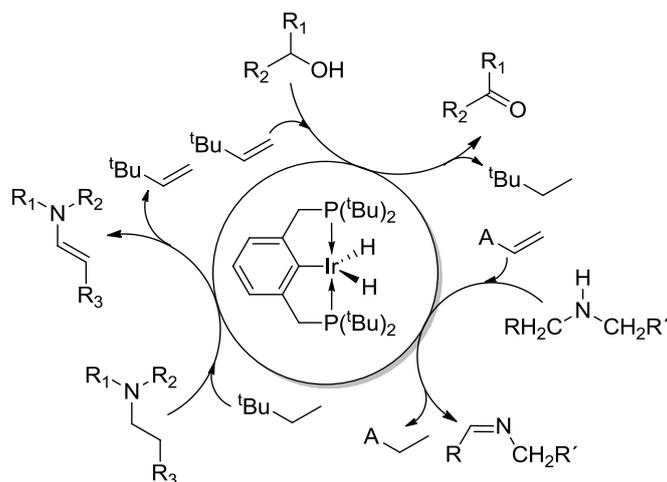
Por ejemplo Szabó¹¹⁷ ha expuesto que derivados de Pd de complejos *pinza* PCP y NCN son activos en reacciones de alilación de estaño con buenos rendimientos. En esta reacción cloruros o fosfonatos de alilo reaccionan con hexabutil de diestaño para formar el alilo de estaño (Esquema I.53).



Esquema I.53. (NCN)Pd-Br para la alilación de Sn.

¹¹⁷ Wallner, O. A.; Szabó, K. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1829.

El grupo de Morales-Morales ha extendido la aplicación de los ligandos *pinza* de Ir usados en la deshidrogenación de alcanos, para deshidrogenar aminas y alcoholes¹¹⁸. Obteniendo un buen método con altos rendimientos en la síntesis de iminas, cetonas y aldehídos. Del mismo modo, el grupo de Goldman¹¹⁹ ha trabajado en la deshidrogenación de aminas terciarias obteniendo buenos rendimientos (Esquema I.54).



Esquema I.54. Complejos *pinza* de Ir para la deshidrogenación de aminas y alcoholes.

La continua búsqueda de ligandos más específicos ha hecho que varios grupos de investigación se centren en la síntesis de ligandos y complejos *pinza* con estructuras más complejas, por ejemplo, agrupaciones que contienen fullereno o ferroceno como esqueleto¹²⁰ (Esquema I.55).

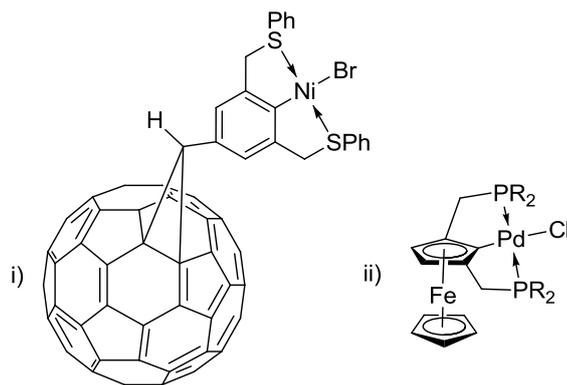
¹¹⁸ (a) Gu, X.-Q.; Chen, W.; Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 119.

(b) Morales Morales, D.; Redon, R.; Wang, Z.; Lee, D.; Yung, C.; Magnuson, K. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 823.

¹¹⁹ Zhang, X.; Fried, A.; Knapp, S.; Goldman, A. S. *Chem. Commun.* **2003**, 2060.

¹²⁰ (a) Meijer, M. D.; Mulder, B.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 247.

(b) Koridze, A.; Kuklin, S.; Sheloumov, A.; Kondrashov, M.; Dolgushin, F.; Peregudov, A. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 2754.



Esquema I.55.

La química de los ligandos está en continuo crecimiento y desarrollo, pasando a formar parte de nuevas y emergentes áreas de la química. Este es el caso de sistemas *pinza* de Ag(I) que actúa como agente antimicrobial en química medicinal (Figura I.16). O el diseño de nanoestructuras y dendrímeros para sistemas catalíticos heterogéneos y química supramolecular ¹²¹ (Figura I.17).

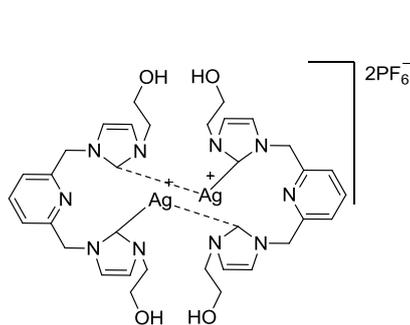


Figura I.18

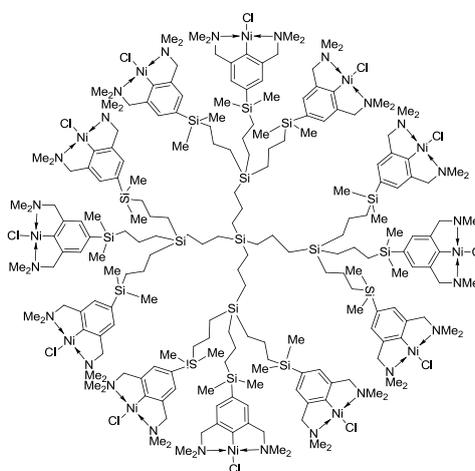


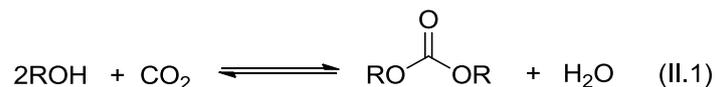
Figura I.17

¹²¹ (a) Melaiye, A.; Simons, R. S.; Milsted, A.; Pingitore, F.; Wesdemiotis, C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. *J. J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 973. (b) Kleij, A. W.; Gossage, R. A.; Klein Gebbink, R. J. M.; Brinkmann, N.; Reijerse, E. J.; Kragl, U.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12112.

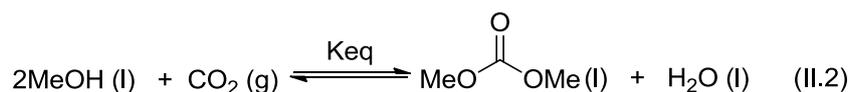
II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

II.1) CARBOXILACIÓN DIRECTA DE ALCOHOLES.*II.1.1. Consideraciones Generales.*

El objetivo de este trabajo es el diseño e investigación de un nuevo catalizador para la carboxilación de alcoholes (Ec. II.1). Esta reacción implica la reacción directa de los alcoholes con dióxido de carbono, dando lugar a carbonatos orgánicos, un proceso que, como se ha discutido en la Introducción, presenta gran interés industrial.



Se trata de una reacción análoga a la hidratación del CO_2 , que es responsable de la formación del ácido carbónico ($\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$). Sin embargo, la carboxilación de alcoholes no tiene lugar de manera espontánea bajo las condiciones de presión y temperatura ambientales. En parte, esto es debido a que su balance termodinámico es poco favorable. Aresta¹ ha estimado que estas reacciones son ligeramente exotérmicas ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}$) ($\Delta H^\circ \approx -4 \text{ Kcal/mol}$), pero estima que la contribución entrópica debida al consumo de 1 equivalente de CO_2 gaseoso es suficiente para hacer que $\Delta G^\circ > 0$. Más recientemente, Shan ha calculado los datos termodinámicos para la formación de carbonato de metilo, de acuerdo con la Ec. II.2 partiendo de datos consignados en la bibliografía para los distintos componentes.²



$$\Delta H^\circ_{298} = -6.63 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = +6.26 \text{ Kcal/mol}$$

¹ Aresta, M.; di Benedetto, A.; Pastore, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3256.

² Cai, Q.; Lu, B.; Shan, Y. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 605.

El valor + 6.26 Kcal/mol de ΔG^0 corresponde a una constante de equilibrio $K_{eq} = 2.54 \times 10^{-5}$, que indica que a la presión y temperatura ambientales, dicho equilibrio se encuentra muy desplazado hacia el lado de los reactivos. En comparación, a la formación de ácido carbónico por hidratación del CO_2 en agua le corresponde una constante de equilibrio bastante mayor, $K_{eq} = 2.6 \times 10^{-3}$.³ Si se supone que el valor de la constante de equilibrio se mantiene aproximadamente constante en diferentes disolventes, se podría estimar el rendimiento teórico de la reacción del CO_2 con metanol, siempre que se conozca la solubilidad del gas en la fase líquida. Así, por ejemplo, la concentración de equilibrio del CO_2 en agua pura a 298 K y 1 atm es 0.034 M.⁴ Con las técnicas convencionales, sería una proeza detectar la concentración de equilibrio del carbonato de metilo en equilibrio en una disolución acuosa de metanol 0.1 M, que estaría en torno a 10^{-10} M. En parte, esto es así porque el disolvente (agua), aparece en el lado derecho de la ecuación desplazando el equilibrio hacia la izquierda. En un disolvente orgánico anhidro, el agua presente en el sistema se limita a la que se produce en la reacción, y por tanto podemos escribir la Ec. II.3, en la que se asume que la cantidad de MeOH consumida es pequeña, y por tanto la concentración del reactivo, C_{MeOH} , es aproximadamente constante.

$$K_{eq} = \frac{[(\text{MeO})_2\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{MeOH}]^2[\text{CO}_2]} = \frac{[(\text{MeO})_2\text{CO}]^2}{[\text{MeOH}]^2[\text{CO}_2]}$$

$$[(\text{MeO})_2\text{CO}] = \sqrt{K_{eq} [\text{MeOH}]^2 [\text{CO}_2]} \cong \sqrt{K_{eq} C_{\text{MeOH}}^2 [\text{CO}_2]} \quad (\text{II.3})$$

Wendt ha medido la solubilidad del CO_2 en benceno deuterado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 100 °C.⁵ Empleando la Ec. II.3 podríamos determinar, por ejemplo, la máxima

³ Acharaya, A.; Das, A.; Dash, A. C. *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *55*, 127.

⁴ Yasunishi, A.; Yoshida, F. *J. Chem. Eng. Data* **1979**, *22*, 11.

⁵ Jonson, M. T.; Johansson, R.; Kondrashov, M.; Steyl, G.; Ahlquist, M. S. G.; Roodt, A.; Wendt, O. F. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3521.

concentración de carbonato de metilo que teóricamente cabría esperar al introducir CO₂ a la presión atmosférica normal y a 30 °C en una muestra de RMN de metanol en C₆D₆. En estas condiciones, la solubilidad del CO₂ se estima que es 0.023 M, y suponiendo que $C_{\text{MeOH}} = 0.1 \text{ M}$, la concentración máxima de carbonato de metilo sería aproximadamente $8 \times 10^{-5} \text{ M}$, por lo que sería difícil de detectar su formación por la técnica de RMN. En cambio, la situación sería más favorable si se usa el propio metanol como disolvente, ya que en este caso C_{MeOH} se iguala a la concentración molar del líquido puro, 22.6 M y, además, el CO₂ es apreciablemente más soluble en este disolvente que en benceno (0.42 M a 25 °C y 1 bar).⁶ En este caso, la concentración de carbonato de metilo en el equilibrio sería aproximadamente 0.07 M, que sería perfectamente detectable por RMN de ¹H (en metanol-*d*₄) o ¹³C. Puesto que en la práctica el CO₂ no reacciona de manera espontánea con el metanol, cabe concluir que, además de lo desfavorable de la termodinámica de la reacción, ésta es muy lenta por razones cinéticas, por lo que es necesario el uso de un catalizador para que pueda tener lugar. Conviene aquí recordar que la reacción de hidratación del CO₂ a ácido carbónico es también un proceso relativamente lento, por lo que los organismos vivos necesitan un catalizador para mantener el pH de los fluidos fisiológicos, el enzima anhidrasa carbónica.

Para determinar las condiciones bajo las cuales sería posible forzar la formación de carbonato de metilo, sería necesario extrapolar los datos disponibles a temperaturas y presiones más elevadas. Siguiendo el tratamiento desarrollado por Shan,² en el que se asume que el calor específico del CO₂ es aproximadamente constante, hemos calculado el valor de K_{eq} a 100 °C y distintas presiones. A 1 bar, K_{eq} es $2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$, que es un orden de magnitud menor que a 25 °C. Sin embargo K_{eq} se recupera a presiones más elevadas. A 10 bar vale 2.5×10^{-5} , y a 20 bar, 5.1×10^{-5} . Como la solubilidad del CO₂ decrece

⁶ Chang, T.; Rousseau, R. W. *Fluid Phase Equilibria*, **1985**, *23*, 243.

considerablemente al aumentar la temperatura, es muy importante conocerla para determinar la concentración del carbonato de metilo en el equilibrio. Dado que no se encuentran en la bibliografía datos sobre la solubilidad del CO₂ en metanol a dicha temperatura, hemos hecho algunas medias experimentales aproximadas empleando un reactor de vidrio Fischer-Porter y un sistema de medida de consumo de gas. De este modo hemos determinado el consumo de CO₂ al equilibrar 15 mL de metanol a 100 °C con presiones crecientes entre 2 y 10 atm en intervalos de 0.5 atm. En este intervalo, la solubilidad del CO₂ obedece la ley de Henry y aumenta de manera proporcional a la presión, incrementándose en un factor 0.027 M por cada atm de presión de CO₂ aplicada. Teniendo esto en cuenta, se calculan fácilmente las concentraciones máximas de carbonato de metilo que se podrían obtener a 100 °C usando metanol anhidro como disolvente, que serían 6×10^{-3} M a 1 atm, 6×10^{-2} M a 10 atm y (extrapolando la solubilidad del CO₂) 0.12 M a 20 atm. Este último resultado indica que, bajo esas condiciones (100 °C / 20 atm) un catalizador adecuado debería inducir la formación de cantidades fácilmente detectables de carbonato de metilo, aun cuando el rendimiento de la reacción fuese solo una fracción del máximo teórico. En todo caso, el rendimiento sería mayor si el catalizador fuese realmente eficaz y permitiese operar a temperaturas más bajas, ya que de este modo aumenta el máximo rendimiento teórico.

Durante los últimos años, nuestro grupo de investigación viene investigando de manera continuada la química de los complejos de Ni y Pd que contienen ligandos hidróxido y alcóxido. Esta investigación se ha centrado en complejos estabilizados por ligandos quelatantes (Figura II.1), como la difosfina 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano, **A**,⁷ o el ligando

⁷ a) Cámpora, J.; Matas, I.; Palma, P.; Graiff, C.; Antonio Tiripicchio. *Organometallics*, **2005**, *24*, 28217. b) Cámpora, J.; Matas, I.; Palma, P.; Álvarez, E.; Graiff, C.; Tiripicchio, A.. *Organometallics*, **2007**, *26*, 5712. Cámpora, J.; Matas, I.; Palma, P.; Álvarez, E.; Graiff, C.; Tiripicchio, A.

de tipo *pinza* PCP 1,3-bis(diisopropilfosfino)fenilo, **B**.⁸ Dichos ligandos se unen fuertemente al centro metálico, e impiden la formación de especies dímeras con ligandos hidróxido o alcóxido puente que dominan la química de los complejos que contienen estos últimos grupos. Estos alcóxidos monómeros se caracterizan por una elevada reactividad y un carácter nucleofílico muy pronunciado.

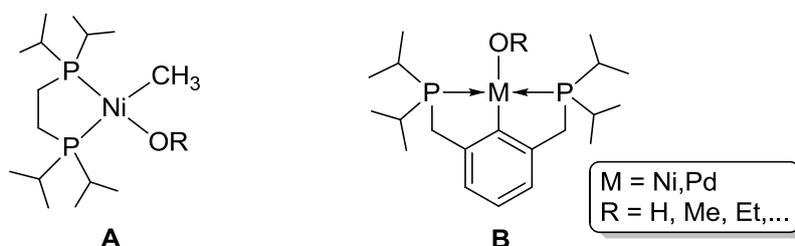


Figura II.1.

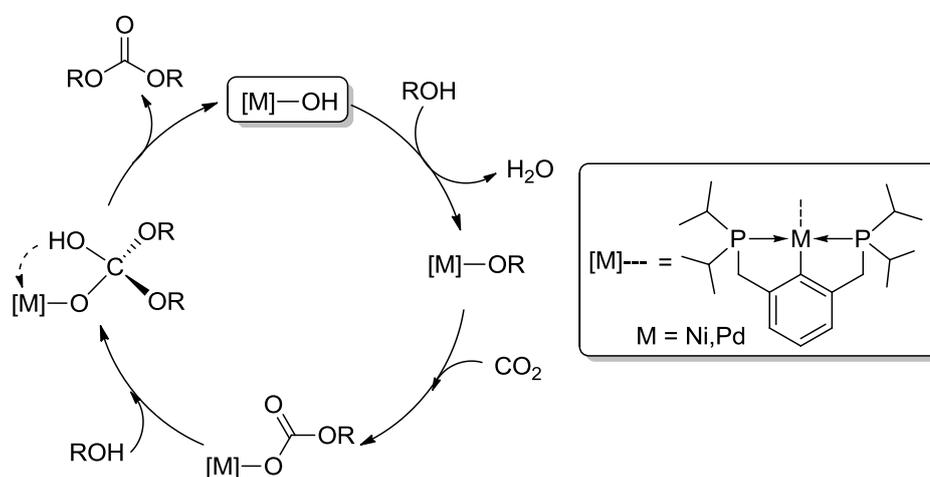
Aunque los complejos de tipo **A** son suficientemente estables para permitir un estudio detallado de sus propiedades químicas, su tendencia a experimentar procesos de desproporción en especies simétricas podría suponer una limitación para sus posibles aplicaciones en catálisis. En cambio, el ligando *pinza* evita los problemas de desproporción por lo que decidimos emplearlo en nuestro estudio sobre catalizadores del proceso de carboxilación de alcoholes. Esta elección presenta además otras ventajas. En primer lugar, por su especial configuración, el ligando *pinza* limita la reactividad a una sola posición de coordinación en la molécula, lo que hace de ellos en un modelo muy adecuado para el estudio detallado de los procesos químicos. Además, la especial estabilidad que imparte este ligando facilita la preparación y manipulación de sus complejos, y permite observar o aislar productos o

Organometallics **2007**, *26*, 3840. c) Matas, I.; Cámpora, J.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 6515.

⁸ a) Campora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Alvarez, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 1652. b) Campora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Conejo, M. M.; Alvarez, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5653. c) Melero, C.; Martínez-Prieto, L. M.; Palma, P.; del Río, D.; Álvarez, E.; Cámpora, J. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8851. d) Martínez-Prieto, L. M.; Melero, C.; del Río, D.; Palma, P. Cámpora, J.; Álvarez, E. *Organometallics*, **2012**, *31*, 1425.

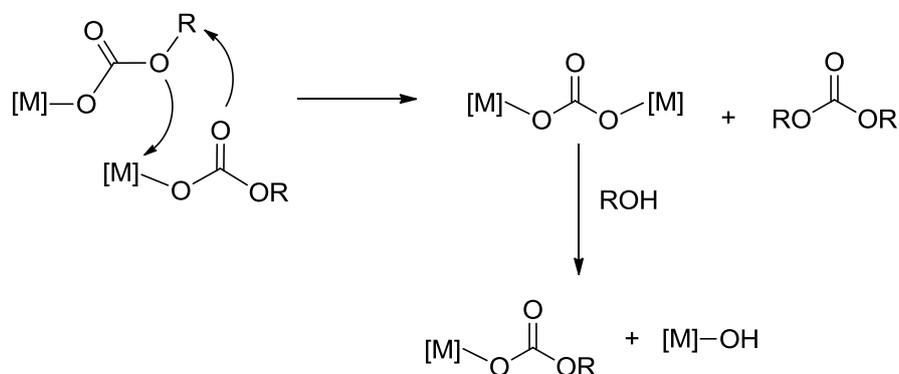
intermedios de reacción que en otros sistemas serían inestables. Por otra parte, la presencia de dos núcleos de fósforo simétricos en la molécula permite emplear la espectroscopia de RMN de ^{31}P de forma rutinaria en el seguimiento de las reacciones. Por último, los estudios previos que se habían llevado a cabo con anterioridad en nuestro grupo de investigación ponían claramente de manifiesto la elevada reactividad de los hidróxidos y alcóxidos de tipo **B** frente a diversos tipos de electrófilos.

Al comenzar el presente estudio, y teniendo en cuenta los precedentes bibliográficos, razonamos que los alcóxidos de níquel y paladio reúnen las características adecuadas para catalizar la reacción de carboxilación de alcoholes. Sin embargo, los catalizadores que se describen en la bibliografía son polialcóxidos $\text{M}(\text{OR})_n\text{L}_m$, como los estannanos, o alcóxidos polinucleares, como el etóxido de niobio (V) $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]_2$ (ver Introducción), y no existen precedentes en los que la especie activa sea una especie bien definida de tipo monómero que porta un único grupo alcóxido. No obstante, resulta concebible que los complejos de tipo **B** puedan actuar como catalizadores de este proceso a través del mecanismo que se muestra en el Esquema II.1.



Esquema II.1. Ciclo catalítico propuesto para la carboxilación de alcoholes.

De acuerdo con este ciclo, los complejos de hidróxido $[M]-OH$ ($M = Ni$ o Pd ; en adelante $[M]$ es el fragmento formado por el metal y el ligando 2,5-bis(diisopropilfosfino)metilfenilo) reaccionarían en una primera etapa con los alcoholes produciendo los correspondientes alcóxidos, $[M]-OR$, y a continuación éstos sufrirían la inserción de una molécula de dióxido de carbono, lo que daría origen a los correspondientes derivados alquilcarbonato. Por último, estos experimentarían el ataque nucleofílico de una segunda molécula de alcohol sobre el grupo carbonilo que conduciría a la liberación del carbonato orgánico a través de un intermedio de tipo ortocarbonato. Esta última etapa es equivalente a una reacción de sustitución de tipo acílico. De manera alternativa, la última etapa del ciclo podría ser sustituida por un proceso bimolecular, en el que la reacción de dos unidades del complejo alquilcarbonato reaccionan para formar una molécula de carbonato metálico y otra de carbonato de alquilo (Esquema II.2). Este proceso parece menos probable bajo condiciones de catálisis, ya que la concentración de las especies activas será en general muy baja, pero podría ser importante para otros catalizadores de tipo polinuclear o que contienen dos o más unidades alcóxido.



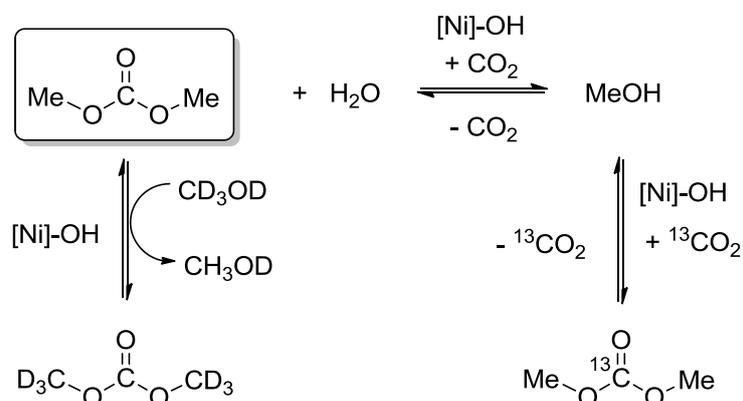
Esquema II.2. Mecanismo alternativo para la liberación de carbonato de alquilo.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la investigación se centró en la posible acción catalítica de los complejos de hidróxido $[Ni]-OH$ y $[Pd]-$

OH en metanol puro bajo atmósfera de CO₂, bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Para ello, se emplearon muestras de RMN bajo presión atmosférica normal, y también a 4 atmósferas en tubos de muestra especiales de paredes reforzadas, registrando los espectros a la temperatura ambiente y después de calentar a 80 o 100 °C. Asimismo, se llevaron a cabo experimentos en reactores de acero, a temperaturas de 80 o 100 °C y bajo una presión de 20 atmósferas. El contenido de las mezclas se analizó por cromatografía de gases. En ninguno de estos experimentos se observó la formación de carbonato de metilo. También se realizaron otros intentos en los que se utilizó una mezcla de metanol y CO₂ en estado supercrítico (sc-CO₂) a 100 °C, para lo cual se emplearon los medios disponibles en el laboratorio del Prof. David J. Cole-Hamilton, en la Universidad de St. Andrews (Reino Unido), con resultados igualmente negativos. El complejo de paladio no resiste las condiciones de reacción cuando se emplean temperaturas superiores a la ambiental (80-100 °C). Así lo indica la ausencia de señales nítidas en el espectro de ³¹P{¹H} de las mezclas de reacción resultantes, las cuales presentan además un color muy oscuro que sugiere la formación de Pd metálico. Sin embargo, disoluciones que se obtienen a partir del complejo [Ni]-OH mantienen su color amarillo original inalterado, mientras que los correspondientes espectros de ³¹P{¹H} indican que el fragmento ciclometalado mantiene su integridad incluso bajo las condiciones más rigurosas. Se llevaron también a cabo experimentos análogos en los que se investigó la carboxilación de etanol y etilenglicol con CO₂ gaseoso o en fase supercrítica. En el caso del etilenglicol, la formación de un carbonato cíclico (el carbonato de etileno), es un proceso termodinámicamente más favorable. Sin embargo, tampoco en estos casos se obtuvieron resultados positivos.

Por último, y para descartar que los resultados negativos se debieran a la reversibilidad de la formación del carbonato orgánico en presencia del catalizador, se investigó la evolución de una disolución de

carbonato de metilo y [Ni]-OH en proporción 10:1 en metanol- d_4 bajo una atmósfera de $^{13}\text{CO}_2$ a 80 °C por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Si el alcohol reaccionase con el CO_2 , aunque fuera en pequeña extensión y de manera reversible, cabría esperar que el carbonato de metilo incorporase CO_2 marcado (Esquema II.3). Esta incorporación se habría detectado fácilmente por el aumento de la intensidad de la señal del átomo de carbono carbonílico del carbonato. La intensidad de esta señal no se altera al cabo de varios días a la temperatura indicada. Sin embargo, en este experimento se observa la progresiva deuteración de los grupos OMe del carbonato, lo cual es debido al intercambio de estos grupos con los del disolvente, ya que el complejo de hidróxido cataliza la transesterificación del carbonato de metilo, como se verá en un apartado posterior de esta Memoria.



Esquema II.3.

A la vista de estos resultados negativos, orientamos la investigación a determinar las causas que motivan la falta de actividad de los complejos hidróxido $[\text{Ni}]\text{-OH}$ y $[\text{Pd}]\text{-OH}$ en la carboxilación de alcoholes. Debido a que los complejos de paladio se descomponen cuando se emplean condiciones de catálisis más rigurosas, hemos dedicado mayor atención a los complejos de níquel. No obstante, una gran parte del trabajo se ha llevado a cabo de manera paralela sobre los

complejos de ambos metales, lo que ha permitido realizar comparaciones interesantes. Para llevar a cabo esta investigación, decidimos investigar de manera separada cada una de las etapas que se indican en el Esquema II.1. Para ello, se sintetizaron y caracterizaron las diversas especies implicadas, estudiando su estabilidad y sus reacciones con los sustratos (CO_2 o alcohol, en principio metanol), o con el producto (carbonato de metilo). Los resultados de este programa de trabajo se expondrán en las siguientes secciones, organizados como se indica a continuación:

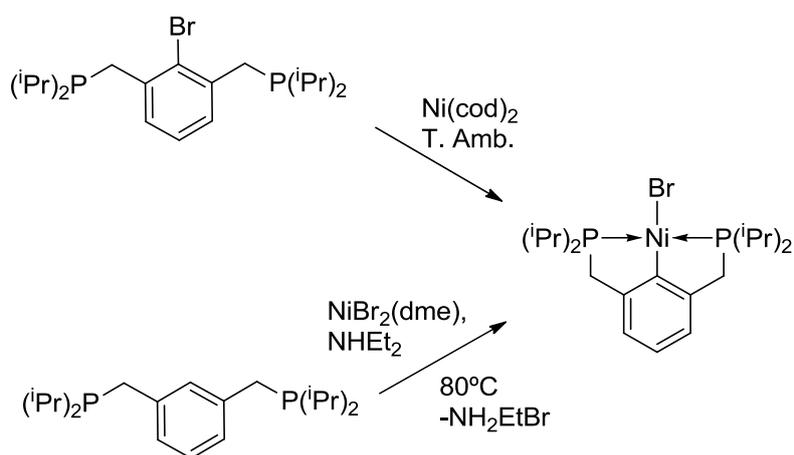
- Síntesis y caracterización de los complejos de alcóxido $[\text{M}]\text{-OR}$.
- Investigación de estabilidad termodinámica relativa de los complejos hidróxido y alcóxido, y de sus reacciones de descomposición.
- Estudio de las reacciones de inserción de CO_2 en los enlaces metal oxígeno de hidróxidos y alcóxidos, y de las propiedades de los productos de inserción.
- Estudio de las reacciones de los productos de inserción de CO_2 con los alcoholes.
- Rutas alternativa para la producción de carbonatos de alquilo.

En la última sección se describen algunos procesos alternativos que conducen a la formación de complejos alquilcarbonato. Estos estudios tienen carácter preliminar, y aportan una base sobre la que se desarrollarán futuras investigaciones en nuestro grupo de investigación.

De manera paralela a este trabajo, se ha llevado a cabo una modelización teórica del sistema completo empleando métodos DFT. Aunque este trabajo no forma parte de la presente Tesis Doctoral, en la Memoria se discuten sus principales resultados, ya que éstos resultan

muy relevantes para la interpretación de los resultados experimentales.

Los métodos que hemos aplicado en la preparación de los complejos de tipo *pinza* se fundamentan en las investigaciones que se han llevado a cabo con anterioridad en nuestro grupo de investigación. Los principales precursores, tales como los complejos [M]-X (X = halógeno, OH, NH₂) fueron descritos con anterioridad al presente trabajo. No obstante, en el curso de este trabajo se han introducido las mejoras que hemos introducido para la síntesis de algunos compuestos. Estas preparaciones se describen en la sección *Parte Experimental*, incluyendo también sus datos espectroscópicos, ya que resulta conveniente con fines de comparación. Entre estas mejoras, se incluye un nuevo procedimiento para la síntesis del complejo [Ni]-Br (Esquema II.4), que es el producto de partida para los demás derivados de níquel.



Esquema II.4

El método original, que se muestra en la parte superior del esquema, recurría la reacción del $Ni(cod)_2$ con el precursor halogenado del ligando *pinza*. El nuevo método (parte inferior), consiste en la ciclometalación del ligando difosfina con un complejo en estado de oxidación divalente ($NiBr_2(dme)$, donde $dme = 1,2$ -dimetoxietano). Este nuevo método es análogo al que se emplea para la síntesis del precursor

de paladio [Pd]-Cl, y por tanto evita tener que emplear formas precursoras diferentes del ligando *pinza* para cada metal. Además, este procedimiento evita pasos adicionales de síntesis que son necesarios para obtener el precursor difosfina halogenada y el complejo Ni(cod)₂.

II.2) COMPLEJOS DE ALCÓXIDO [M]-OR

II.2.1. Síntesis y Caracterización de los complejos de alcóxido.

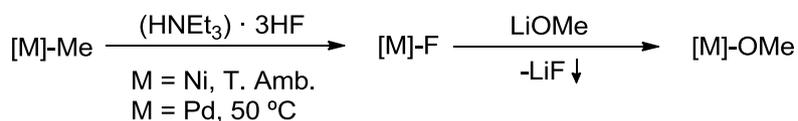
Con frecuencia, la síntesis de complejos de alcóxido de los elementos pertenecientes a los últimos grupos de los elementos de transición se ve complicada por la escasa afinidad de estos últimos por el ligando oxigenado, y la elevada reactividad de los mencionados complejos, los cuales se hidrolizan o descomponen con gran facilidad dificultando así su aislamiento en forma pura. En nuestro grupo hemos desarrollado dos metodologías que han dado buenos resultados en la síntesis de alcóxidos de níquel: (a) la reacción de los complejos precursores con ligandos fluoruro con alcóxidos de litio,^{7a,b} y (b) la reacción de los complejos precursores de tipo amiduro con alcoholes (Ecuaciones II.4 y II.5, respectivamente).^{7b,8b} El primero de estos métodos tiene su fundamento en que la afinidad del Ni o el Pd por el ligando fluoruro es también muy baja, probablemente menor aún que por el alcóxido. Además, el desplazamiento del grupo fluoruro por un alcóxido de litio se ve favorecido porque la formación de LiF, una sal muy estable e insoluble, proporciona una fuerza impulsora adicional a la reacción. La precipitación del fluoruro de litio es cuantitativa, por lo que el producto final se obtiene en disoluciones libre de sales u otros subproductos que pueden ser empleadas directamente en otras reacciones. Con anterioridad, este método se ha aplicado a la síntesis de derivados alcóxido de tipo **A**, pero en este trabajo se ha extendido a la síntesis de los correspondientes derivados alcóxido de tipo **B**. El segundo de los métodos mencionados hace uso de la extraordinaria basicidad de

los amiduros metálicos, los cuales reaccionan con facilidad con numerosos ácidos débiles. Este método permitió en su día preparar el alcóxido [Ni]-OMe, uno de los primeros complejos de alcóxido de este elemento que fue caracterizado por difracción de rayos X.^{8b} La reacción del alcohol con el amiduro [M]-NH₂ produce amoníaco como único subproducto, el cual se elimina fácilmente de la mezcla de reacción.



Los complejos precursores fluoruro de níquel y paladio [M]-F fueron preparados con anterioridad en nuestro grupo de investigación mediante reacciones de intercambio de halógeno entre el fluoruro de plata y los complejos [Ni]-Br o [Pd]-F. Con posterioridad, hemos desarrollado otra ruta hacia estos precursores, que se basa en la reacción de los complejos alquílicos [M]-Me con una forma estabilizada de HF, el trihidrofluoro de trietilamina o TREAT-HF ([HNEt₃][H₂F₃]).^{8d} Esta reacción tiene lugar rápidamente y sin complicaciones en el caso del derivado del complejo [Ni]-F. Los espectros de RMN ³¹P{¹H} y ¹⁹F{¹H} del complejo preparado por esta ruta suelen ser más anchos de lo normal, probablemente debido a la presencia de pequeñas cantidades de HF, en forma del bifluoruro (FHF) u otros aniones que contienen HF ligado a través de puentes de hidrógeno. No obstante, el producto se purifica de manera muy conveniente agitando sus disoluciones en THF con un exceso de CaH₂ durante 24 h. De esta manera se obtienen muestras puras cuyo espectro de ³¹P{¹H} consiste en una única señal aguda a 53.4 ppm escindida en doblete por acoplamiento con ¹⁹F con ³J_{PF} = 36.7 Hz. En cambio, la reacción del complejo [Pd]-Me con TREAT-HF es más lenta y difícil, y no es posible emplear un exceso de reactivo para acelerarla, ya que los intentos de purificar el producto con CaH₂ conducen a su transformación en parcial en el hidruro [Pd]-H. Para obtener muestras de [Pd]-F por este procedimiento, es conveniente

emplear un ligero exceso de [Pd]-Me y calentar suavemente a 50 °C para consumir todo el HF presente en la mezcla. Ambos fluoruros reaccionan de manera rápida y cuantitativa con LiOMe, produciendo los correspondientes complejos de metóxido, como se indica en el Esquema II.5.

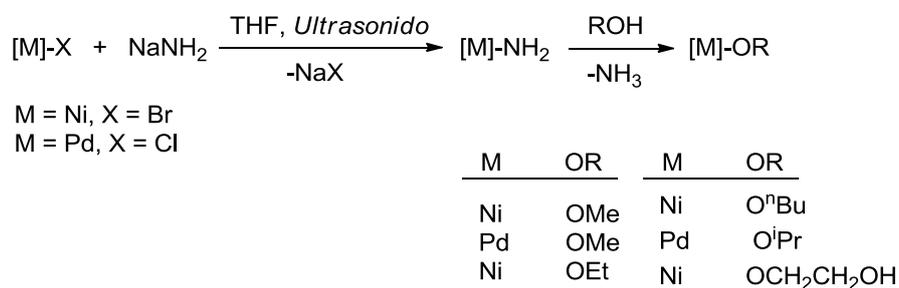


Esquema II.5.

El método de síntesis de alcóxidos a partir del correspondiente complejo de amiduro es un método muy práctico para la síntesis de complejos de alcóxido. El derivado amiduro [Ni]-NH₂ es un complejo térmicamente muy estable, ya que no se puede descomponer a través de reacciones de eliminación de hidrógeno β, y aunque es muy sensible a la humedad, su aislamiento en forma pura no plantea dificultades. Reacciona con MeOH de manera cuantitativa y prácticamente instantánea y, esta reacción permitió aislar por primera vez el complejo metóxido [Ni]-OMe.^{8b} En cambio, el derivado amiduro de paladio análogo [Pd]-NH₂ se descompone con facilidad a la temperatura ambiente, originando un producto que no ha sido identificado por completo.⁹ Sin embargo, este compuesto es suficientemente estable para ser generado y manipulado *in situ*. De esta manera, hemos podido registrar sus espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H}, así como utilizarlo en la síntesis del correspondiente complejo de metóxido. Para esta última aplicación, es suficiente tratar una disolución de [Pd]-Cl con un exceso de NaNH₂ bajo la acción de los ultrasonidos, y eliminar después los sólidos por centrifugación. La adición de MeOH a esta disolución conduce a la formación cuantitativa del metóxido [Pd]-OMe.

⁹ El espectro de ³¹P{¹H} de este producto muestra dos señales inequivalentes, por lo que podría ser un producto resultante de la metalación de uno de los sustituyentes isopropilo laterales, aunque esta hipótesis no ha podido ser confirmada. D. del Río, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2003.

El protocolo para la generación y uso *in situ* del complejo de amiduro resulta también conveniente en el caso de los complejos de Ni. Este método abreviado no solo evita una operación delicada, como es el aislamiento del intermedio [M]-NH₂, sino que todo el proceso se reduce a un conjunto de operaciones que parten de los productos de partida primarios, los precursores halogenados [M]-X. De esta manera hemos preparado una serie complejos alcóxido de níquel [Ni]-OR que incluye, además del metóxido, los derivados con R = Et, ⁿBu, ⁱPr y 2-hidroxietilo (Esquema II.6). En todos los casos, las reacciones proceden con gran selectividad y conducen a la formación del alcóxido de manera prácticamente cuantitativa, excepto por la regeneración de una pequeña cantidad ($\approx 5\%$) del complejo halogenado de partida, que atribuimos a la ligera solubilidad del haluro alcalino en THF (NaBr, en el caso de los compuestos de Ni). El principal factor que limita el rendimiento en que se obtienen los productos puros es la cristalización, ya que todos ellos son muy solubles en hexano y altamente sensibles a las trazas de agua, con la que reaccionan de manera inmediata formando los correspondientes hidróxidos, [M]-OH.



Esquema II.6.

Los diferentes complejos alcóxido se han obtenido como sólidos cristalinos, incoloro el metóxido de paladio, y de color anaranjado rojizo los derivados de níquel. La comparación de sus espectros infrarrojos con los de los correspondientes precursores halogenados permite identificar

algunas bandas características de los ligandos OR, entre las cuales destaca una absorción aguda y de intensidad media-fuerte en las proximidades de 1080 cm^{-1} que asignamos a la vibración de tensión ν (C-O). En el derivado [Ni]-OⁱPr esta banda se desplaza a una frecuencia algo mayor, 1133 cm^{-1} , y en el espectro de [Ni]-OCH₂CH₂OH se escinde en dos bandas, a 1080 y 1102 cm^{-1} . En este último espectro no se aprecia como cabría esperar la banda ν (O-H) ya que, como se verá más adelante, el grupo hidroxilo libre se encuentra comprometido en la formación de puentes de hidrógeno. Comparada con la frecuencia de la banda ν (C-O) del metanol (1030 cm^{-1}), la de los complejos metóxido se desplaza unos 50 cm^{-1} a frecuencia más alta. Se trata de un efecto interesante, que podría indicar un incremento de la constante de fuerza carbono oxígeno, consistente con el acortamiento del enlace C-O que se observa en las estructuras de rayos X. Sin embargo, este desplazamiento es menos acusado si se comparan las frecuencias de las bandas ν (C-O) de los complejos [Ni]-OEt y [Ni]-OⁿBu con las de los alcoholes primarios (1050 cm^{-1}), y resulta inapreciable en el caso de la del isopropóxido de níquel, cuya frecuencia es prácticamente la misma que la del isopropanol (1130 cm^{-1}).¹⁰ El progresivo difuminado del efecto a medida que se avanza en la serie metóxido - alcóxido primario - alcóxido secundario es probablemente debido a que en los modos de vibración normales de los alcóxidos primarios y secundarios se mezclan las vibraciones de tensión C-O y C-C, lo que no puede ocurrir con los metóxidos.¹¹ En todo caso, el incremento de la frecuencia de la banda de tensión ν (C-O) no es concluyente y, en comparación, los espectros

¹⁰ Zeiss, H. H.; Tsutsui, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 897.

¹¹ a) Moran, P. D.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P.; Finnie, K. S.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 2741. b) Finnie, K. S.; Luca, V.; Moran, P. D.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 400.

de IR de otros alcóxidos de los elementos de transición pueden mostrar el efecto contrario.^{11a,12}

Los espectros de RMN de los complejos alcóxidos [M]-OR presentan escasas variaciones respecto a otros complejos de Ni y Pd con el ligando *pinza* PCP. Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran una señal singlete a 53-54 ppm en el caso de los derivados de Ni, y a 56.1 ppm en el del complejo [Pd]-OMe. Los espectros de los complejos [M]-OMe que se muestran en las Figuras II.1 y II.2 son ejemplos representativos.

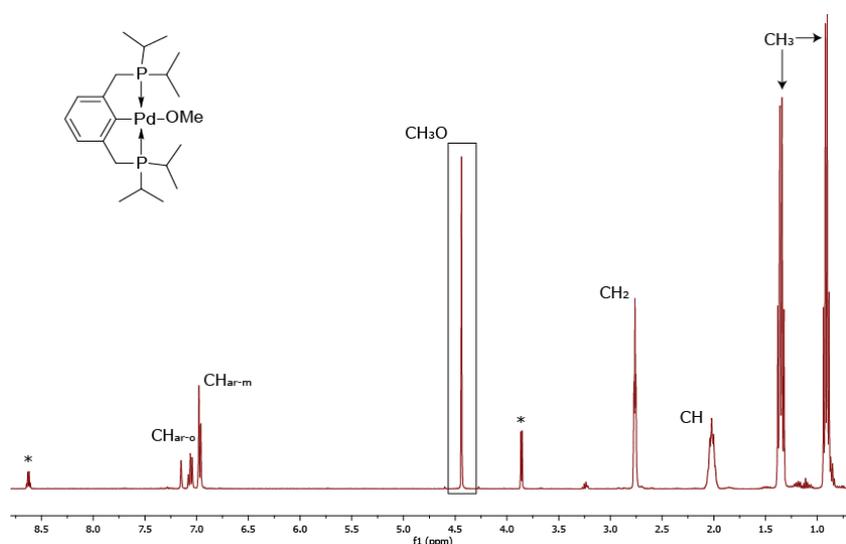


Figura II.2. Espectro de $\{^1\text{H}\}$ de [Pd]-OMe. Las señales con asterisco (*) se debe a la presencia de trazas de MeOH.

En el espectro de protón, los grupos isopropilo del ligando *pinza* dan lugar a dos señales de intensidad 12 H en la zona comprendida entre 0.9 y 1.4 ppm, debido a los grupos metilo, ya que estos presentan carácter diastereotópico. La multiplicidad de estas señales es causada

¹² Varga, V; Císarová, I.; Gyepes, R.; Horáček, M.; Kubišta, J.; Mach, K. *Organometallics*, **2009**, *28*, 1748.

por el acoplamiento simultáneo al protón metínico y a ambos núcleos de ^{31}P . Aunque estos últimos son magnéticamente no equivalentes, el acoplamiento H-P es responsable la escisión de la señal en *tripletes virtuales*,¹³ característicos de la disposición *trans* de ambos núcleos. Sobre éstos actúa el acoplamiento H-H, que escinde a su vez la señal en dobletes de tripletes. Dado que la constante de acoplamiento H-P *aparente* y la constante H-H real presentan valores similares, en torno a 7 Hz, las señales presentan una apariencia de cuartetos. El *acoplamiento virtual* se manifiesta también en la señal de los grupos metileno del ligando *pinza*, las cual es también un triplete.

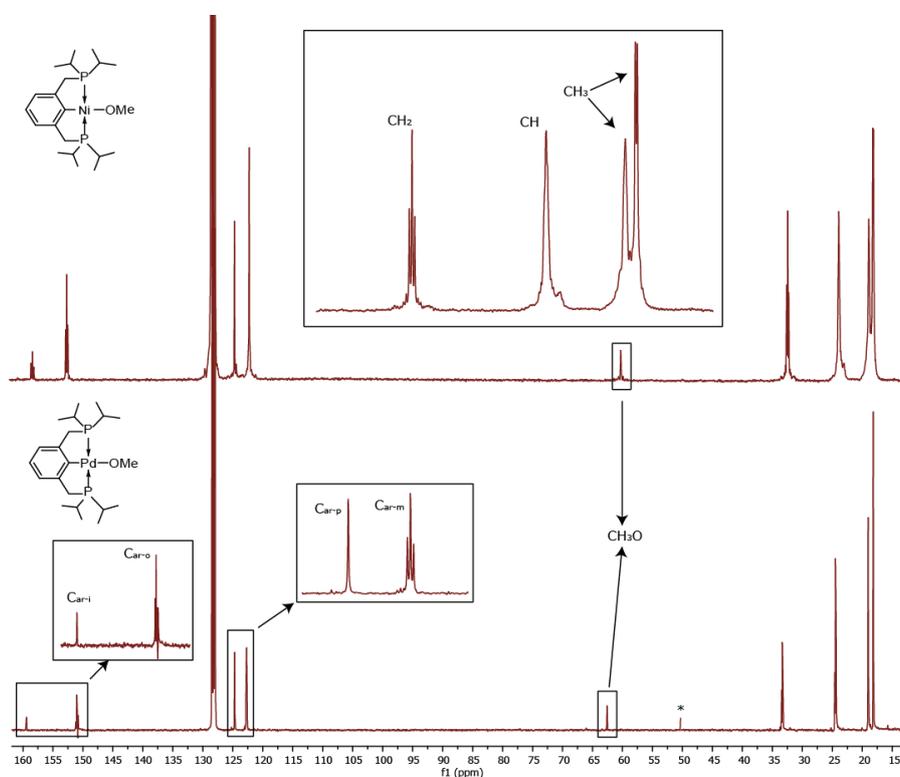


Figura II.3. Comparativa de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de [Ni]-OMe y de [Pd]-OMe. La señal con asterisco (*) se debe a una pequeña impureza de MeOH.

¹³H. Günther, NMR spectroscopy, 2nd Edition. John Wiley & sons, Chichester 1995. Pp 178 – 180.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los grupos metilo diastereotópicos originan dos singletes, ya que el acoplamiento C-P es muy pequeño. Sin embargo, éste se manifiesta en las señales de los grupos CH_2 , metino, y en los carbonos *para*, *orto* e *ipso* del anillo aromático, todas las cuales presentan forma de triplete. En general, la forma de estas escisiones se debe también al *acoplamiento virtual*, excepto en el caso del átomo de carbono *ipso*, la cual es un triplete real porque su constante de acoplamiento con ambos núcleos de ^{31}P debe ser idéntica por simetría.

El acoplamiento con los núcleos de ^{31}P no es perceptible en las señales correspondientes en el grupo metóxido, el cual origina sendos singletes en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Es interesante destacar que ambas señales se desplazan a campo algo más bajo que la correspondiente señal del metanol, siendo este desplazamiento mayor en el complejo de paladio que en el de níquel. En el espectro de ^1H , los desplazamientos químicos de dichas señales aumentan en el orden MeOH (3.66 ppm) < $[\text{Ni}]\text{-OMe}$ (3.90 ppm) < $[\text{Pd}]\text{-OMe}$ (4.44 ppm), mientras que en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ los desplazamientos son 50.5, 59.9 y 62.4 ppm, respectivamente. Esta tendencia no es fácil de explicar ya que cabría esperar que la densidad electrónica sobre el grupo metóxido fuese mayor en ambos complejos que en el metanol. Sin embargo, conviene destacar aquí que los desplazamientos químicos no siempre guardan una relación unívoca con la densidad electrónica, ya que otros efectos, como la existencia de estados excitados de baja energía pueden influir de manera diferente.¹⁴ Un ejemplo de ello es el comportamiento de la señal de ^{13}C debida al átomo de carbono *ipso*. Paradójicamente, la posición de esta señal en los diferentes complejos de níquel y paladio de tipo $[\text{M}]\text{-X}$ que hemos preparado en nuestro laboratorio, se desplaza de forma progresiva a campo bajo a medida que la aumenta capacidad donadora de dicho grupo. Este efecto, cuyo origen hemos discutido en

¹⁴ a) Tschoerner, M.; Pregosin, P. S. *Inorg. Chim. Acta* 1999, 290, 95. (b) Tschoerner, M.; Kunz, P. W.; Pregosin, P. S. *Magn. Reson. Chem.* 1999, 37, 91. (c) Martinez-Viviente, E.; Pregosin, P. S.; Tschoerner, M. *Magn. Reson. Chem.* 2000, 38, 23.

una publicación reciente,^{8d} permite utilizar dicha señal para comparar las capacidades donadoras de los diferentes grupos X. La posición de la resonancia del carbono *ipso* en los espectros de ¹³C de los complejos [Ni]-OMe (159.2 ppm) y [Pd]-OMe (157.2 ppm) indican que la capacidad donadora del grupo metóxido frente a estos centros metálicos es algo menor que la del hidróxido ([M]-OH, $\delta_{\text{Cipso}} = 160.3$ (Ni); 160.4(Pd)), y muy similar a la del cloruro. Ello sugiere que la contribución covalente al enlace [M]-OH es algo mayor que al [M]-OMe, y que por tanto este último se encuentra ligeramente más polarizado. Esta conclusión encuentra apoyo en los resultados de los cálculos que se han llevado a cabo sobre los modelos moleculares del metanol, y de complejos los hidróxido y los metóxido de Ni (véase más adelante).

Los desplazamientos químicos de la resonancia del carbono *ipso* de los restantes complejos alcóxido de níquel que hemos sintetizado son similares al del metóxido y se concentran en un estrecho intervalo de solo 0.4 ppm (157.7-158.1), lo que indica que la sustitución de los hidrógenos del átomo de carbono α del grupo alcóxido influye apenas afecta la naturaleza del enlace M-O. Esta observación viene a confirmar que dicho enlace es predominantemente polar, pues la basicidad de los grupos alcóxido se incrementa de manera muy significativa en el orden metóxido < etóxido < isopropóxido. Así pues, los espectros de RMN de estos complejos son muy semejantes, excepto por las correspondientes al propio ligando alcóxido. Éstas presentan un carácter especial en el caso del derivado [Ni]-OCH₂CH₂OH. En su espectro de ¹H se observa que la señal correspondiente al fragmento alcóxido presenta una forma inusual (Figura II.4). El grupo CH₂OH da lugar a bandas anchas, debido al intercambio del protón hidroxílico con trazas de agua presente en la muestra. La del grupo metileno β unido al grupo OH, aunque ancha, apunta la forma esperada de triplete, pero la del α , que aparece bien resuelta, se aparta de la del clásico multiplete, y presenta un pico central desdoblado. La forma de esta señal indica que el sistema de

espín es más complejo de lo que generalmente se observa en cadenas polimetilénicas en las que existe libre giro de los enlaces C-C, como ocurre en los complejos etóxido y butóxido. La simulación de la forma del espectro con el software gNMR, que se muestra en la misma figura, permite comprobar que el grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ se comporta como un sistema de espín AA'XX'Z, debido a que la restricción del giro hace que los protones de cada grupo metileno se tornen enantiotópicos. Las constantes de acoplamiento que se deducen de la simulación son $J_{aa'} \approx J_{xx'} = -6.0$ Hz; $J_{ab} = 3.80$ Hz y $J_{ax'} = 5.80$ Hz.

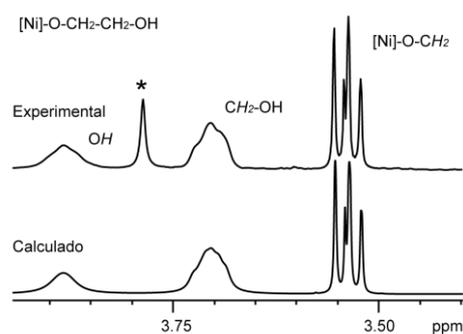


Figura II.4. Parte superior: detalle del espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ni}]\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, correspondiente a las señales del fragmento alcóxido. La señal marcada con asterisco es debida a una pequeña cantidad de agua. Parte inferior: simulación del sistema de espín AA'XX'Z ($Z = \text{OH}$) calculada con los siguientes parámetros: $J_{aa'} \approx J_{xx'} = -6.0$ Hz; $J_{ax} = 3.8$ Hz y $J_{ax'} = 5.8$ Hz. La forma de las señales anchas a 3.7 y 3.9 ppm se ha simulado imponiendo una anchura media de 3.8 Hz.

Las constantes de acoplamiento vecinales $^3J_{\text{HH}}$ en una unidad H-C-C-H se pueden calcular por medio relaciones de Karplus,¹⁵ que las relacionan ángulo diedro que forman ambos enlaces C-H y de las electronegatividades de los sustituyentes no-H que se unen a los átomos de carbono. Por tanto, los valores que se deducen de la simulación espectral permiten establecer de forma aproximada la conformación que

¹⁵ a) Haasnoot, C. A. G.; de Leeuw, F. A. A. M.; Altona, C. *Tetrahedron*, **1980**, *36*, 2783. b) L. A. Donders, de Leeuw, F. A. A. M.; Altona, C. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 556.

de manera preferente adopta el fragmento [Ni]-O-CH₂-CH₂-OH en disolución. Para llevar a cabo esta tarea, es conveniente representar la molécula en proyección de Newman, como se muestra en la Figura II.5. La aplicación de correlaciones de Karplus se han llevado a cabo con el software MestreJ,¹⁶ asumiendo que el efecto del fragmento alcóxido es similar al de un grupo -OH.

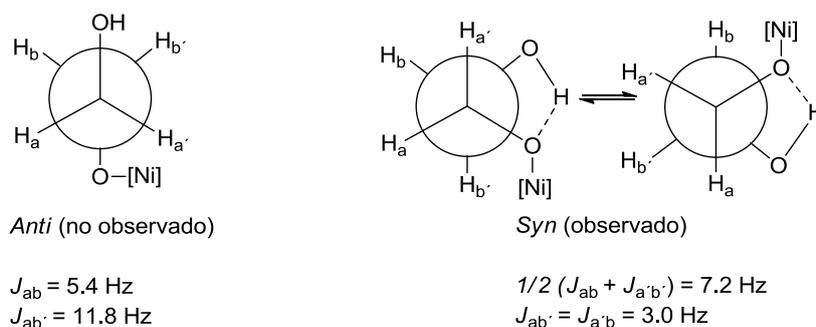


Figura II.5. Conformaciones del fragmento alcóxido en el complejo [Ni]-O-CH₂-CH₂-OH. En la parte inferior se indican las constantes de acoplamiento estimadas asumiendo ángulos O-C-C-O ideales de 180° (*anti*) y 60° (*syn*).

Desde el punto de vista del impedimento estérico, cabría esperar que la conformación más favorable fuese la alternada *anti*. En ella, la disposición de los átomos de hidrógeno corresponde a un sistema de espín AA'BB', de acuerdo con lo observado en el espectro de RMN. Sin embargo, las constantes de acoplamiento J_{ax} y $J_{ax'}$ que se calculan para esta conformación, 11.8 y 5.4 Hz, no encajan bien con los valores experimentales. Por el contrario, si el sistema estuviese fijado en una configuración de *syn*, el espectro resultaría más complejo que lo observado, ya que los protones geminales no serían equivalentes entre sí. No obstante, basta una rotación parcial del enlace C-C (120°) para

¹⁶ Navarro-Vazquez, A.; Cobas, J. C.; Sardina, F. J.; Casanueva, J.; Díez, E. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2004**, *44*, 1680. Disponible en Internet, <http://mestrelab.com/software/mestrej/>. El programa incorpora varios conjuntos de parámetros para estimar el efecto de los sustituyentes. Los cálculos se han llevado a cabo con los parámetros DAD (Díez-Altona-Donders).

pasar de una conformación *syn* a otra equivalente, intercambiando las posiciones relativas de los protones geminales. Si este giro es suficientemente rápido, el sistema de espín se simplifica al caso AA'XX'. Esta operación promedia los valores de J_{ax} y $J_{a'x'}$, mientras que $J_{ax'}$ y $J_{a'x}$ son idénticas por simetría (recuérdese que en el cálculo ONi = OH). Para un ángulo diedro ideal de 60°, los valores predichos serían $J_{AX} = 7.2$ Hz y $J_{AX'} = 3.0$ Hz, que se encuentran más conformes con los resultados de la simulación. La estimación de las constantes de acoplamiento se acerca más a los valores experimentales si se admite que el ángulo diedro O-C-C-O que forman los grupos hidroxilo es algo menor de 60° (6.2 y 4.2 Hz, respectivamente, si el ángulo es de 52°). La explicación más razonable para estas preferencias conformacionales es que el fragmento [Ni]-O-CH₂-CH₂-OH se estabiliza en disolución mediante la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre el OH terminal y el átomo oxígeno unido al metal. La modelización computacional de esta molécula por métodos DFT (B3LYP/6-31+G*) permite confirmar que la formación de un puente de hidrógeno intramolecular supone una estabilización de 4.3 Kcal/mol. El ángulo O-C-C-O en el modelo optimizado es de 48.3°, y la distancia O⋯(H)⋯O, 2.66 Å.

Los complejos de los elementos del grupo 10 que contienen ligandos alcóxido terminales son relativamente escasos, y solo un pequeño número de ellos han sido caracterizados estructuralmente. Uno de los escasos ejemplos de este tipo de complejos es la del derivado metóxido de níquel [Ni]-OMe,^{8b} por lo que hemos juzgado de interés la determinación de las estructuras cristalinas de los restantes complejos de esta clase que se han preparado en esta Memoria. En líneas generales, la estructura cristalina del derivado [Pd]-OMe se asemeja mucho a la de su análogo de níquel. En ambos casos, la celda unidad contiene dos moléculas cristalográficamente independientes que presentan ligeras diferencias. Una de las características más llamativas

de la estructura del derivado [Pd]-OMe es el desorden del grupo metóxido, que en ambas moléculas alterna entre dos posibles disposiciones. En la Figura II.5 se representa una de las dos moléculas mostrando las dos posibles disposiciones del grupo OMe. En la figura se recogen los valores promedio de las distancias y ángulos de enlace en ambas moléculas, teniendo en cuenta el desorden rotacional del grupo OMe.

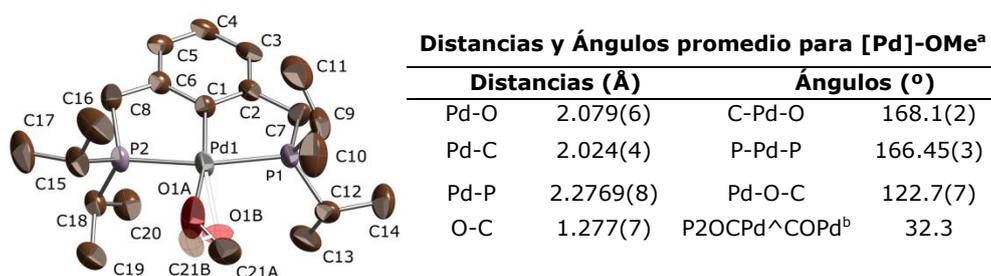


Figura II.6. Estructura cristalina del complejo [Pd]-OMe. Se muestra una de las dos moléculas cristalográficamente independientes presentes en el cristal. Los elipsoides translúcidos representan posiciones alternativas que ocupan los átomos del grupo metóxido en el 30 % de las moléculas. a) Las distancias y ángulos que se muestran en la tabla son promedios estadísticos en cuyo cálculo se han tenido en cuenta el grado de ocupación conformaciones del ligando metóxido. b) ángulo que forma el ligando metóxido con el plano de coordinación medio.

Tanto en el derivado de Ni como el de Pd, el grupo OMe parece evitar adoptar la disposición perpendicular al plano de coordinación medio, que queda definido por el átomo central y los de P, C y O que se le unen de manera directa. En el primero de estos complejos, este ángulo es similar en ambas moléculas (41.7 y 46.3°), pero en el de paladio es más variable ya que, debido al desorden del grupo OMe, toma dos valores distintos en cada una de las moléculas. En la primera de ellas, estos ángulos valen 23.5 y 41.7° (70:30), y en la segunda 14.7 y 58.8° (50:50). Esta tendencia resulta llamativa porque la orientación

perpendicular del OMe es la que hace mínimas las repulsiones estéricas en la molécula. La conformación que se observa puede ser atribuida a la existencia de interacciones repulsivas de tipo π entre los pares de electrones no compartidos¹⁷ que se asientan en el átomo de oxígeno y los orbitales ocupados d_{xy} y d_{xz} . Cabe mencionar, no obstante, que en el complejo $({}^t\text{BuPCP})\text{Pd}-\text{OMe}$ ¹⁸ (que contiene un ligando PCP en el que los átomos de P están sustituidos con grupos ${}^t\text{Bu}$ en lugar de ${}^i\text{Pr}$), el grupo OMe se orienta perpendicular al plano de coordinación, probablemente debido a que en este complejo las repulsiones estéricas dominan sobre las electrónicas. La rotación del enlace Pd-O introduce algún grado de distorsión en la molécula de $[\text{Pd}]-\text{OMe}$, que se manifiesta en variaciones de su longitud entre 2.025 y 2.125 Å, así como en desviaciones de la planaridad del fragmento metálico evidenciadas por la reducción del enlace *trans* C-Pd-O, que llega a ser de 160.8° en una de las moléculas. Por otra parte, se observa que la distancia de enlace O-CH₃, 1.277(7) Å, es más corta que la normal en este tipo de enlaces (1.40 Å). Aunque el desorden del grupo metóxido invita a tomar este dato con precaución, la diferencia es significativa. Las distancias C-O en los complejos $[\text{Ni}]-\text{OMe}$ ^{8a} y $({}^t\text{BuPCP})\text{Pd}-\text{OMe}$ ¹⁸ son también algo más cortas de lo normal (1.307(5) y 1.381(6) Å, respectivamente), si bien la contracción no es tan pronunciada en estas estructuras.

En la Figura II.7 se representan las estructuras cristalinas de los alcóxidos $[\text{Ni}]-\text{OR}$ con R = Et, ${}^n\text{Bu}$ e ${}^i\text{Pr}$. Como en las estructuras de los metóxidos de Ni y Pd, la del etóxido presenta dos moléculas cristalográficamente independientes en la celda unidad. Una de ellas presenta un desorden del grupo OEt similar al que se ha discutido en el caso anterior, mientras que la otra no, por lo que los datos que se recogen en la figura corresponden a esta última. La estructura del complejo isopropóxido contiene un único tipo de molécula, en la que el

¹⁷ a) Caulton, K. G. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25 – 41. b) Mayer, J. M. *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 125 – 135.

¹⁸ Fulmer, G. R.; Muller, R. P.; Kemp, R. A.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1346.

ligando isopropóxido se encuentra desordenado entre dos disposiciones alternativas con idéntica probabilidad. Ambas conformaciones son prácticamente imágenes especulares la una de la otra, por lo que en la Figura se ha optado por reproducir los parámetros de uno de ellos, y no sus promedios. En el caso del butóxido, la celda unidad contiene un solo tipo de molécula, que no presenta desorden alguno

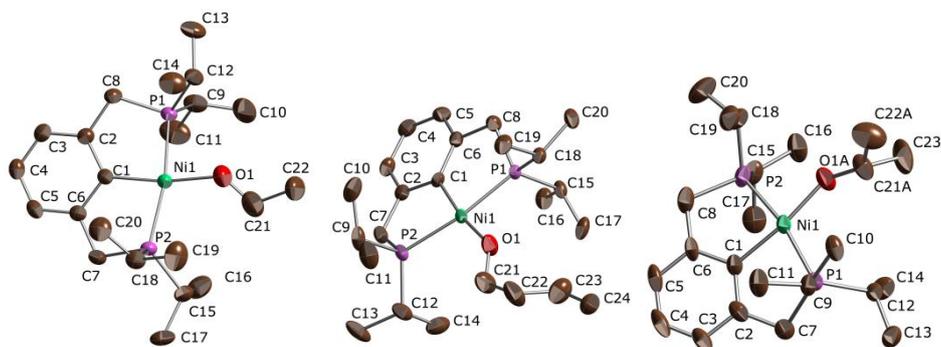


Figura II.7. Diagramas ORTEP de los complejos [Ni]-OR (R = Et, ⁿBu e ⁱPr).

Tabla II.2. Principales distancias y ángulos de enlaces de los complejos [Ni]-OR (R = Et, ⁿBu e ⁱPr).

Distancias de enlace (Å)	[Ni]-OEt	[Ni]-OⁿBu	[Ni]-OⁱPr
Ni-P1	2.1566(5)	2.1562(8)	2.164(2)
Ni-P2	2.1824(5)	2.1764(7)	2.173(2)
Ni-C1	1.9264(18)	1.920(3)	1.921(7)
Ni-O1	1.8975(17)	1.887(3)	1.853(11)
O1-C21	1.273(3)	1.281(6)	1.336(15)
Ángulos de enlace (°)	[Ni]-OEt	[Ni]-OⁿBu	[Ni]-OⁱPr
O1-Ni-P1	87.04(6)	87.59(9)	82.6(4)
O1-Ni-P2	103.18(6)	103.79(10)	104.8(5)
C1-Ni-O1	170.56(8)	171.51(14)	171.15(5)
Ni-O1-C21	129.65(19)	133.0(3)	142.1(16)
P ₂ CONi [^] NiO1C21	31.79	17.44	16.85

Los alcóxidos superiores de los metales de transición de la parte derecha de la Tabla Periódica son poco frecuentes, y son aún menos los ejemplos que se han caracterizado por difracción de rayos X. La base de datos estructural de Cambridge (Nov. 2011) contiene sólo tres ejemplos

de complejos isopropóxidos de elementos de Ir¹⁹ u Os,²⁰ y ninguno de los elementos del 10.

Las estructuras de estos tres alcóxidos se asemejan a la del metóxido de níquel. Las distancias de los enlaces M-P, M-C y M-O presenta escasas diferencias respecto a este último, y el enlace C-O presenta una cierta contracción respecto a la longitud normal de los enlaces carbono-oxígeno, aunque su magnitud es menor que en los metóxidos de Ni y Pd. La contracción es algo más acusada en los alcóxidos primarios (etóxido, n-butóxido) que en el secundario (isopropóxido), en el cual el enlace C-O es prácticamente normal. También se asemejan en la tendencia del grupo alcóxido a evitar la posición perpendicular al plano de coordinación. En el complejo de etóxido, el ángulo que forma el enlace C-O con el plano de coordinación es de 31.8°, y éste se reduce hasta 16 – 17° en los derivados de isopropóxido y butóxido, a pesar de que el impedimento estérico del grupo R es aún mayor en estos compuestos. Como las moléculas son prácticamente planas, el confinamiento del ligando alcóxido en las proximidades del plano de coordinación genera un considerable impedimento estérico que tiene su reflejo en algunos de los parámetros de la molécula. Así, el ángulo Ni-O-C tiende a abrirse al aumentar el tamaño de R, es decir, aumenta en el orden Et < ⁿBu < ⁱPr. Como cabría esperar, el ángulo del derivado metóxido (125.9(3)°) es algo menor que el del etóxido. Probablemente también por la misma causa, el enlace níquel-oxígeno se desvía ligeramente hacia un lado para evitar el contacto con los sustituyentes de uno de los átomos de fósforo. Esto hace que los dos ángulos P-M-O sean marcadamente distintos.

¹⁹ Glueck, D. S.; Newnman Winslow, L. J.; Bergman, R. G. *Organometallics*, **1991**, *10*, 1462.

²⁰ a) Cheng, W. K.; Wong, K. Y.; Tong, W. F.; Lai, T. F.; Che, C. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 91.

b) Che, C. M.; Huang, J. S.; Li, Z. Y.; Poon, C. K.; Tong, W. F.; Lai, T. F.; Cheng, M. C.; Wang, C. C.; Wang, Y. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 5220.

La estructura cristalina del complejo glicóxido presenta características que la distinguen de los alcóxidos anteriores. Como se puede comprobar en la Figura II.8, las moléculas se asocian en pares por medio de puentes de hidrógeno entre el grupo hidroxilo terminal de una de ellas y el oxígeno del alcóxido unido directamente al metal de la otra. Sin embargo, no se observan puentes de hidrógeno intramoleculares, cuya existencia en disolución sugieren los datos de RMN.

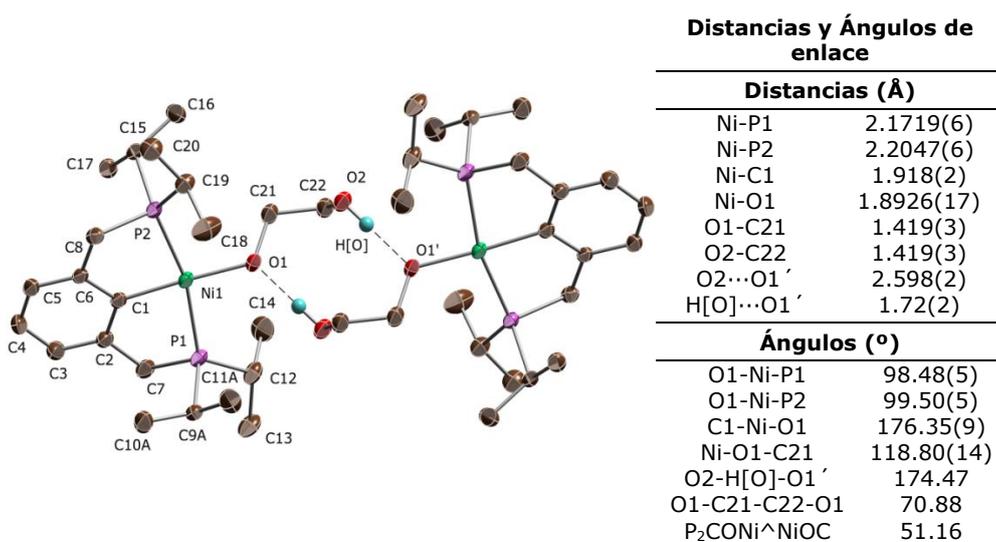


Figura II.8. Representación ORTEP de la estructura cristalina del complejo [Ni]-OCH₂CH₂OH.

La estabilización de la molécula del complejo [Ni]-OCH₂CH₂OH por medio de puentes de hidrógeno tiene otros efectos sobre sus características que merece la pena discutir brevemente. Entre ellos, se encuentra la relajación del enlace C21-O1, cuya longitud es la normal e idéntica a la del enlace C22-O2. La desaparición de la característica contracción que se observa en el enlace análogo de los restantes complejos alcóxido puede ser atribuida al efecto estabilizador de la interacción O...H sobre exceso de carga negativa en el enlace alcóxido. También es revelador a este respecto el que en este complejo el

fragmento alcóxido se encuentre más próximo a la perpendicularidad respecto al plano medio de coordinación que en ninguno de los restantes complejos de alcóxido (51.2°).

La estructura cristalina del complejo glicóxido presenta algunas dudas sobre la existencia de puentes de hidrógeno intramoleculares en disolución, ya que si los dímeros que se observan en el estado sólido se mantuvieran intactos al disolver el complejo, se podrían explicar también las características del espectro de RMN. Con el fin de aclarar este punto, se ha llevado a cabo un experimento DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy), el cual es una técnica de RMN que permite comparar los coeficientes de difusión, y por tanto, el tamaño de las moléculas en disolución. En la Figura II.9 se muestra el espectro bidimensional DOSY registrado para el complejo $[\text{Ni}]\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, superpuesto al correspondiente al complejo binuclear $[\text{Ni}]_2(\text{CO})_3$, que se toma como referencia.

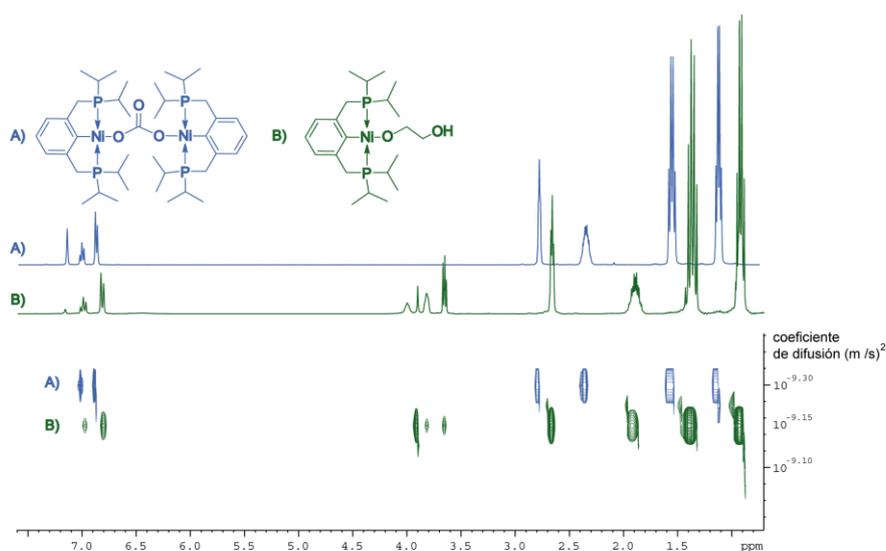


Figura II.9. Espectros DOSY de los complejos $[\text{Ni}]\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$.

Como se puede ver, el coeficiente de difusión del complejo glicóxido es mayor que el del carbonato. Por tanto, este experimento

confirma que este complejo existe en disolución como una especie monómera, y que por tanto las interacciones por puente de hidrógeno ocurren a nivel intramolecular.

II.3) PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS ALCÓXIDOS.

II.3.1. Reacciones de intercambio ácido-base.

Los hidróxidos y alcóxidos metálicos experimentan con facilidad reacciones de intercambio ácido-base que conducen a la formación de otros complejos de alcóxido. Aunque este tipo de reacciones son útiles en algunos casos como método para la preparación de alcóxidos, en general conducen a la formación de mezclas en equilibrio químico a partir de las cuales es difícil aislar especies puras. En cambio tienen más interés en catálisis, ya que a través de ellas se generan especies reactivas que son intermedios clave en diversos procesos. El ciclo catalítico para la carboxilación de alcoholes que describimos al comienzo de esta sección sería un ejemplo de ello. La primera etapa de este proceso consistiría en la reacción de los complejos de hidróxido con los correspondientes alcoholes, para dar los alcóxidos oportunos. Con objeto de establecer la extensión con que se desarrolla esta reacción de intercambio, la hemos investigado empleando un procedimiento de valoración en el que muestras que contienen cantidades conocidas de los hidróxidos [Ni]-OH o [Pd]-OH en C₆D₆ se tratan con cantidades crecientes del alcohol correspondiente, analizando a continuación la proporción del alcóxido formado por espectroscopia de RMN de ³¹P{¹H} (Ec. II.6 y Tabla II.2).

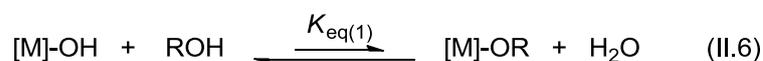


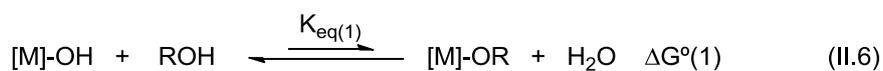
Tabla II.2 Constantes de Equilibrio, $K_{eq(1)}$.

<i>Alcohol</i>	$K_{eq(1)}$		
	Me	Et	CH₂CH₂OMe
Ni	0.016(2)	0.0014(2)	0.0057(2)
Pd	0.06(1)	0.018(2)	0.08(1)

Conviene tener en cuenta que la medida de las constantes de equilibrio por el procedimiento que se ha descrito no es trivial porque tanto el alcohol como el agua interaccionan a través de puentes de hidrógeno con los complejos hidróxido y alcóxido. En un estudio anterior, se determinó que la adición de cantidades crecientes de agua a una muestra de [Ni]-OH en C₆D₆ induce una deriva de la resonancia de ³¹P hacia campo bajo, hasta alcanzar la relación [Ni]/H₂O = 2, a la cual no se observan más cambios, lo que sugiere la formación de un dihidrato. Sin embargo, las medidas que hemos llevado a cabo muestran que las constantes de equilibrio se mantienen dentro de unos límites razonables tras las sucesivas adiciones del alcohol. Así pues, se puede considerar que los valores medios de K_{eq} dentro de este intervalo proporcionan una buena indicación de la extensión en que tienen lugar dichos procesos. Éstos indican que la formación de los alcóxidos a partir de los hidróxidos es, en general, un proceso poco favorable, y se hace cada vez más difícil a medida que se pasa del metanol al etanol, y de aquí al isopropanol. Al tratar los hidróxidos con níquel o paladio con hasta 100 equiv. de isopropanol no se detectó la formación del isopropóxido, lo que indica que la constante de equilibrio es demasiado pequeña para ser determinada de forma directa. La formación del isopropóxido de Ni se puede detectar cuando se añade isopropanol a complejo [Ni]-OMe, pero la interpretación del resultado es más compleja en este caso, porque resulta muy difícil evitar la introducción de trazas de agua que participan en el equilibrio contribuyendo a aumentar la concentración de [Ni]-OH. No obstante, asumiendo que las pequeñas cantidades de agua se consumen por completo en neutralizar el

metóxido, se puede estimar que la constante de equilibrio para esta reacción es aproximadamente 0.02. La constante de equilibrio correspondiente a la reacción del isopropanol con [Ni]-OH se puede estimar como el producto del valor anterior por el de la constante correspondiente la reacción II.6 para el metanol, es decir, $0.016 \times 0.02 \approx 3 \times 10^{-4}$, suponiendo de nuevo que la presencia de distintos alcoholes no perturba en lo esencial las constantes de equilibrio. La introducción de un grupo OMe en la posición β del alcohol favorece la formación del alcóxido, y de este modo la formación de los complejos [M]-OCH₂CH₂OMe es más favorable que la de los correspondientes etóxidos, a los que se asemejan.

La tendencia de las constantes de equilibrio a disminuir en la secuencia MeOH > EtOH > ⁱPrOH es razonable e intuitiva porque coincide con el orden de acidez de los alcoholes (Tabla II.3). Sin embargo, la acidez del agua, medida en un disolvente no prático como el DMSO, no es muy diferente de la que exhibe el metanol lo que plantea la cuestión de cuál es la razón de la elevada estabilidad relativa de los complejos de hidróxido en comparación con los correspondientes alcóxido. Para tratar de responder a esta pregunta, resulta conveniente descomponer el equilibrio II.6 en los subprocesos descritos por las ecuaciones II.7-II.10, como se muestra a continuación.



$$(II.6) = (II.7) - (II.8) + (II.9) - (II.10)$$

$$\Delta G^\circ(1) = -RTLnK_{eq(1)} = (\Delta G^\circ(1a) - \Delta G^\circ(1b)) + (\Delta G^\circ(1c) - \Delta G^\circ(1d)) \quad (II.11)$$

Como se puede ver, la descomposición permite expresar la energía libre correspondiente al equilibrio II.6 en función de dos términos (Ec. II.11), uno de los cuales, $\Delta G^{\circ}(1c) - \Delta G^{\circ}(1d)$, corresponde a la basicidad de los alcóxidos OR^{-} respecto a la del agua, la cual se puede calcular a partir de las respectivas constantes de acidez del alcohol $K_{a(ROH)}$ y del agua $K_{a(H_2O)}$. El otro término, $(\Delta G^{\circ}(1a) - \Delta G^{\circ}(1b))$ representa la variación de energía libre para el equilibrio II.12, que mide la diferencia entre las afinidades del fragmento metálico [M] por los aniones OH^{-} y OR^{-} y se puede calcular a partir de las constantes de equilibrio de los diferentes alcoholes ($\Delta G^{\circ}(1)$). Estas constantes dependen en buena medida del disolvente y, desafortunadamente, no se han determinado en el disolvente que hemos empleado, el benceno. No obstante, se conocen los valores de pK_a en dmsó. Parece razonable asumir que los valores de $\Delta G^{\circ}(1c) - \Delta G^{\circ}(1d)$ no serán muy diferentes en benceno y dmsó, pues ambos son disolventes no próticos. Por tanto, podemos asumir el valor de $\Delta G^{\circ}(2)$ se puede estimar como se indica en la Ec. II.13. Los valores así determinados se recogen en la Tabla II.3.



$$\Delta G^{\circ}(2) = \Delta G^{\circ}(1a) - \Delta G^{\circ}(1b) = \Delta G^{\circ}(1) - (\Delta G^{\circ}(1c) - \Delta G^{\circ}(1d)) \quad (II.13)$$

Tabla II.3. Estimación de $\Delta G^{\circ}(2)$ para diferentes alcoholes ROH.^{a,b}

ROH	pK_a	$\Delta G^{\circ}(1c) - \Delta G^{\circ}(1d)$	$\Delta G^{\circ}(1)$ (M = Ni)	$\Delta G^{\circ}(1)$ (M = Pd)	$\Delta G^{\circ}(2)$ (M = Ni)	$\Delta G^{\circ}(2)$ (M = Pd)
H ₂ O	7.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MeOH	7.9	5.5	24.5	16.6	19.0	11.2
EtOH	8.2	9.5	38.9	23.8	29.3	14.2
ⁱ PrOH	9.3	24.5	~47	--	~23	--
MeOEtOH	6.5	-13.6	30.6	14.9	44.2	28.6

(a) en Kcal/mol. (b) valores de pK_a determinados en dmsó: Arnett, E. M.; Small, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 95, 808.

Los valores de $\Delta G^0(2)$ encierran información muy valiosa, ya que permiten comparar la fuerza de los enlaces M-O con independencia de la acidez del alcohol del cual provienen. Este parámetro confirma, en primer lugar, que el desplazamiento del anión hidróxido por el alcóxido es en general un proceso desfavorable, y que por tanto el hidróxido se enlaza más fuertemente que los alcóxidos a ambos centros metálicos. También se comprueba que, tanto en los complejos de Ni como en los de Pd, el desplazamiento de OH^- resulta más difícil para el etóxido que para el metóxido. Por otra parte, aunque el valor de $\Delta G^0(2)$ que se consigna para el isopropóxido de níquel es comparable con el del etóxido, lo que sugiere que la estabilidad del enlace M-O decrece en el orden $\text{M-OH} \gg \text{M-OMe} > \text{M-OEt} \geq \text{M-O}^i\text{Pr}$. Aunque desde un punto de vista cualitativo el comportamiento de los complejos de Ni y Pd es parejo, las diferencias son más marcadas en el caso del primero. Una posible interpretación de estos resultados, es que reflejan el creciente impedimento estérico de los ligandos OR. El mayor tamaño del átomo de paladio podría explicar también que las diferencias de energía sean menos pronunciadas en los complejos de este elemento, ya que la congestión estérica sería menor que en los de níquel. Sin embargo, los datos correspondiente al alcóxido derivado del 2-metoxietanol no encajan bien en este esquema, ya que indican que este ligando se enlaza con menor fuerza al centro metálico que el etóxido, a pesar de que el impedimento estérico de este último no es muy diferente. Se podría plantear por tanto la existencia de efectos electrónicos que influyen sobre la estabilidad la interacción metal-alcóxido. Sin embargo, hay que recordar aquí que los datos de RMN de ^{13}C indican que la capacidad donadora de electrones del hidróxido y de los diferentes ligandos alcóxido es muy similar, tanto en los complejos de Ni como en los de Pd, lo que sugiere que probablemente la contribución covalente al enlace M-O también es similar en estos complejos. Estas consideraciones sugieren que ni los efectos estéricos ni los puramente electrónicos bastan para explicar por sí solos las estabilidades relativas

de los diferentes enlaces M-O. No obstante, es posible interpretar los datos a un nivel cualitativo, si se tiene en cuenta que la naturaleza del enlace M-O, y por tanto la contribución electrostática a la fuerza del enlace no es despreciable. Como se muestra en la Figura II.10, los efectos electrostáticos serán algo menos pronunciados en los complejos de Pd, debido a que el radio de este átomo es mayor que el de Ni. Por la misma razón, la atracción electrostática entre el catión y el anión será más intensa en el caso del enlace metal-hidróxido que en el metal-alcóxido, ya que el ión OH^- concentra su carga negativa en un espacio más pequeño. Por el contrario, la polarización de la nube electrónica del ligando alcóxido genera zonas de carga parcial positiva,²¹ que cancelan parcialmente la atracción electrostática metal ligando. La dispersión de la carga será aún más efectiva en el caso del ligando 2-metoxietanol, debido a que el segundo átomo de oxígeno contribuirá a generar zonas de carga parcial positiva al atraer sobre sí una parte de la densidad electrónica disponible en el ligando. Este razonamiento proporciona una explicación al hecho, un tanto paradójico, de que las constantes de equilibrio para la reacción de los hidróxidos y el 2-metoxietanol son comparables a las del metanol, aun cuando el primero de estos alcoholes es considerablemente más ácido.

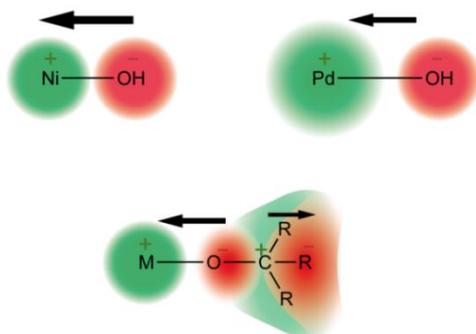


Figura II.10. Efecto del tamaño del ión central y de la polarización del ligando sobre el enlace iónico M-OH/OR. La flecha dirigida desde el anión al catión representa la fuerza atractiva.

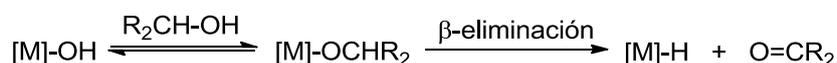
²¹ Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3379.

Para concluir el análisis de las constantes de equilibrio en los procesos ácido-base, es importante resaltar que, aunque los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones II.6 son pequeños, es lo suficientemente elevado para permitir la formación de cantidades significativas de alcóxidos, que podrían participar en el proceso catalítico. Esto será especialmente cierto si se emplean los propios alcoholes como disolventes. Así, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de disoluciones de $[\text{Ni}]\text{-OH}$ en metanol indica que la mayor parte del complejo se convierte en el metóxido, y la conversión es cuantitativa en el caso del hidróxido de paladio. En isopropanol, se observa la conversión de aproximadamente un 5 % del hidróxido de paladio en el correspondiente alcóxido. Los intentos de aislar los alcóxidos a partir de estas disoluciones no tuvieron éxito, ya que al eliminar el disolvente la mezcla revierte hacia el hidróxido de partida.

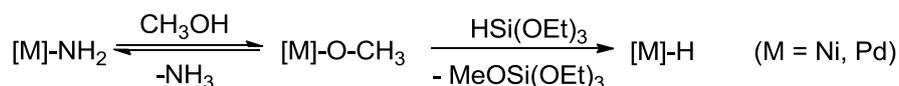
II.3.2. Estabilidad térmica de los alcóxidos.

Como se indicó al comienzo de este capítulo, los ensayos realizados para verificar la capacidad de los hidróxidos de Ni y Pd para catalizar la carboxilación del metanol mostraron diferencias en cuanto a su comportamiento bajo las condiciones de catálisis. En estos experimentos, se calentaron las disoluciones de los complejos $[\text{M}]\text{-OH}$ en metanol bajo atmósfera de CO_2 . La mezcla de reacción que se obtiene con los complejos de Ni mantiene su color anaranjado, y su análisis por espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indica la formación de productos en los que se mantiene el fragmento metalacíclico. Sin embargo, el derivado de paladio produce suspensiones de color oscuro en las que no se detecta la presencia de especies ciclometaladas. La causa más probable de este comportamiento es la descomposición del intermedio metóxido de paladio a través de un proceso de eliminación de hidrógeno β , para el cual existen diversos precedentes

bibliográficos.²² Como se indica en el Esquema II.7, dicho proceso conduciría a la formación del correspondiente hidruro [M]-H, con eliminación de un equivalente de formaldehído. Aunque los complejos hidruro de níquel y paladio son en general especies muy sensibles que se descomponen con facilidad, los derivados que contienen ligandos *pinza* son por lo general mucho más estables. Hace algunos años se prepararon en nuestro grupo de investigación los hidruros [M]-H de níquel y paladio haciendo reaccionar los correspondientes hidróxidos con silanos.²³ Como parte de este trabajo, se ha mejorado esta síntesis, empleando para ello los correspondientes metóxidos como producto de partida (Esquema II.8). Como se ha indicado ya, estos metóxidos se pueden generar *in situ* a través de los respectivos derivados [M]-NH₂, lo cual simplifica de manera notable el acceso a los derivados hidruro.^{8d}



Esquema II.7



Esquema II.8

Ambos complejos [M]-H son muy robustos, y sus disoluciones en C₆D₆ se pueden calentar a temperaturas de 50 °C (M = Pd) o 100 °C (M = Ni) por períodos de tiempo prolongados sin que se observen signos de descomposición. En particular, la estabilidad del complejo de paladio implica que la eliminación de hidrógeno en β que se describe en el Esquema II.7 no basta por sí sola para explicar la descomposición de los complejos de paladio que tiene lugar en los ensayos catalíticos. Con

²² a) A. V. Vorogushin, X. H. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *127*, 8146. b) R. M. Trend, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4482. c) C. M. Farfard, O. V. Ozerov, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 286. d) R. M. Trend, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 15957.

²³ Diego del Río, Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, 2003.

objeto de investigar la ruta de descomposición del hidróxido de paladio, se calentó una disolución de este compuesto en metanol a 50 °C, bajo atmósfera de Ar. Teniendo en cuenta la secuencia de reacciones del esquema II.7, cabría esperar que esta operación condujese a la formación de de [Pd]-H. Sin embargo, al cabo de dos horas se observó la formación de un precipitado microcristalino de un nuevo producto, insoluble en metanol pero soluble en disolventes apolares. Este mismo producto cristaliza formando grandes prismas incoloros, cuando la disolución de [Pd]-OH en metanol se deja reposar durante dos días a la temperatura ambiente. Sus espectros de RMN de ^{13}C y ^1H indican que contiene un ligando *pinza* protonado en el átomo de carbono central (PCHP). La señal de este protón se desplaza a campo inusualmente bajo, δ 9.82 ppm. Tanto los grupos isopropilo como las parejas de grupos CH aromáticos *o,o'* y *m,m'* mantienen su equivalencia, de lo que cabe deducir que en la estructura de este producto mantiene un plano de simetría. En su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una única resonancia a δ 41.1 ppm. Ni en los espectros de RMN, ni en el infrarrojo se observan señales que se puedan atribuir a otros ligandos, además del ligando *pinza* PCHP.

La estructura cristalina del nuevo compuesto se muestra en la Figura II.11. Como se puede ver, se trata de un dímero de composición $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_2$. La molécula contiene dos centros de Pd(0) dicoordinados, cada uno de los cuales se enlaza a un átomo de fósforo de cada ligando PCHP, que actúan como puente. La molécula presenta una simetría propia e independiente de la del cristal, que se puede asimilar aproximadamente al grupo puntual D_2 . Las unidades PdP_2 son lineales (ángulo P-Pd-P = 174.249°), y ortogonales entre sí. Las distancias Pd-P son similares a las que se encuentran en los complejos $\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ monómeros.²⁴ La molécula se pliega sobre si de tal forma que los

²⁴ La base de datos estructural de Cambridge contiene (CSD version 5.31, Nov. 2009) contiene 18 estructuras de este tipo. La distancia Pd-P promedio es 2.27 ± 0.04 Å.

átomos de hidrógeno enlazados al átomo de carbono central del ligando *pinza* se encuentran flanqueados por los átomos de paladio, lo cual podría explicar el desapantallamiento de su señal de RMN. Ello sugiere que la configuración de la molécula se mantiene en disolución. Muy recientemente, Goldberg ha descrito una reacción análoga a la que hemos descrito, empleando en este caso el ligando *pinza* que contiene sustituyentes *t*-Bu en los átomos de fósforo.²⁵

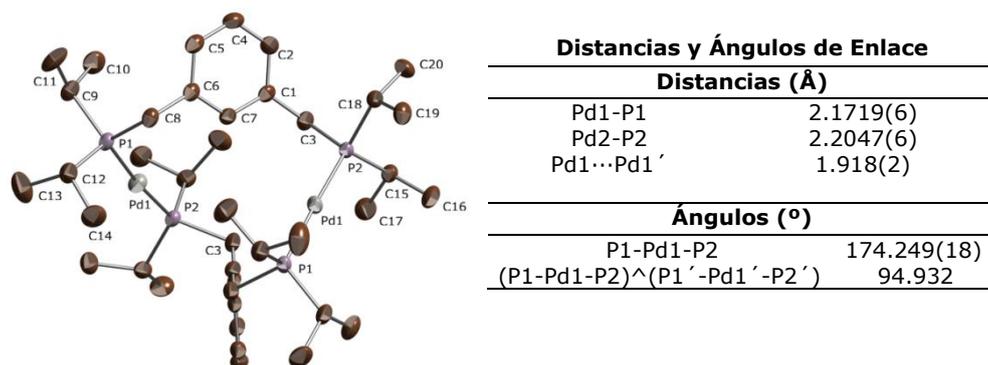


Figura II.11. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_2$.

El metanol no es el único alcohol capaz de reducir al $[\text{Pd}]\text{-OH}$, ya que se observa una reacción similar cuando este compuesto se calienta en isopropanol. En este caso la reacción transcurre con mayor lentitud, pero después de calentar durante una semana a 50 °C, se obtuvieron cristales de color amarillo pálido, que a diferencia de los anteriores, son prácticamente insolubles en los disolventes orgánicos comunes. El análisis de la disolución sobrenadante indica la formación de un equivalente de acetona por átomo de paladio. La estructura cristalina de este compuesto (Figura II.12) corresponde al polímero de coordinación $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_\infty$. Las cadenas polímeras son planas y muestran unidades PdP_2 lineales que se orientan en zig-zag.

²⁵ G. R. Fulmert, A. N. Rendón, W. Kaminsky, R. A. Kemp, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17713.

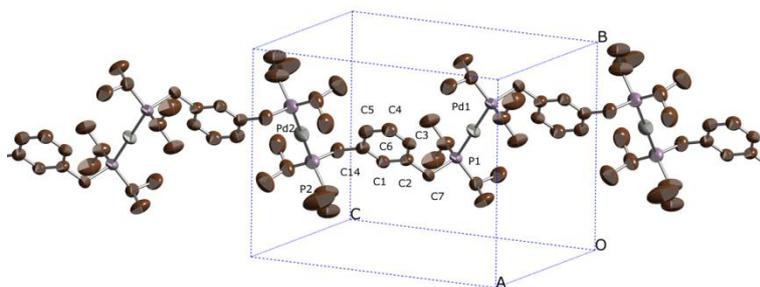
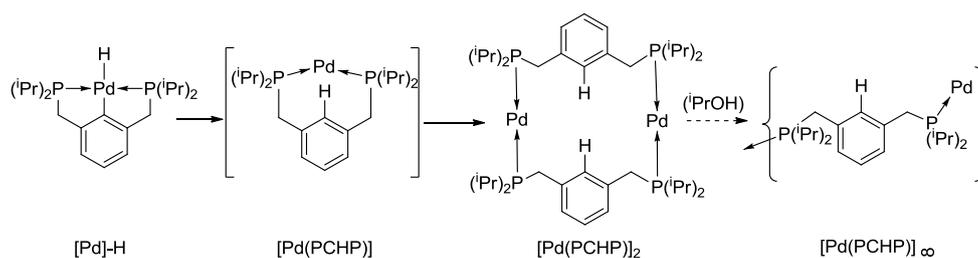


Figura II.10. Estructura cristalina del complejo $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_{\infty}$.

El seguimiento de las reacciones del complejo $[\text{Pd}]\text{-OH}$ con metanol o isopropanol por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirma que la formación de las especies reducidas implica la descomposición de los correspondientes alcóxidos a través del hidruro $[\text{Pd}]\text{-H}$, cuya señal característica a 72 ppm es fácil de detectar por encontrarse más desapantallada que la del resto de los complejos. Como se ha discutido en la sección anterior, cuando el hidróxido se disuelve en metanol o isopropanol se equilibra con los alcóxidos correspondientes de manera instantánea. El metóxido es la especie predominante en metanol mientras que lo contrario ocurre en isopropanol, en el cual sólo se detecta un 10 % del complejo $[\text{Pd}]\text{-O}^i\text{Pr}$. Al calentar estas disoluciones a 50 °C, la señal de ^{31}P característica del dímero $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_2$ a 41.1 ppm se hace visible al cabo de poco tiempo. La señal del intermedio $[\text{Pd}]\text{-H}$ apenas supera el límite de detectabilidad (aprox. 5 %) cuando la reacción se lleva a cabo en metanol. En cambio, en isopropanol la concentración de este intermedio aumenta gradualmente hasta alcanzar el 65 % del total al cabo de 12 h. A partir de este momento, la intensidad de su señal comienza a decrecer en favor de la del complejo $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_2$. La concentración de éste continúa aumentando hasta que comienza a precipitar el polímero $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_{\infty}$, sin que se observen otras señales de ^{31}P que pudiesen corresponder a oligómeros de peso molecular intermedio. Muy probablemente, tanto la especie dímica $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_2$ como el polímero $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_{\infty}$ se forman a partir del intermedio monómero $[\text{Pd}(\text{PCHP})]$, que es inestable y no ha

podido ser detectado (Esquema II.9). Un cálculo DFT de las energías correspondientes a estas tres especies (B3LYP/LACVP*) indica que la transformación del monómero en los productos dímero o polímero es favorable por una 14 kcal/mol de Pd. y que estos últimos presentan energías similares. Esta conclusión se ve apoyada por la despolimerización parcial del sólido, que se observa cuando éste se agita con benceno deuterado, en el cual se liberan pequeñas cantidades del dímero fácilmente detectables por RMN.



Esquema II.9

La escasa concentración que alcanza el hidruro en metanol indica que su descomposición es más rápida en este disolvente, lo cual ha sido confirmado en experimentos independientes realizados con muestras de $[Pd]-H$ puro. La transformación completa de una muestra de este compuesto en metanol toma menos de 20 minutos a 50 °C, mientras que en isopropanol se transforma sólo un 50 % al cabo de 24 h. Como se ha indicado ya, el hidruro es estable en benceno a esta misma temperatura. Conviene destacar aquí que la rígida disposición *trans* que impone el ligando *pinza* tiende a dificultar el proceso de eliminación reductora responsable de la formación del complejo de Pd(0). Así pues, cabe deducir que el carácter ácido de Brönsted del disolvente es esencial para que tenga lugar la formación del complejo de Pd(0). De acuerdo con esta conclusión, se observa que al añadir CD_3OD a una disolución de $[Pd]-H$ en benceno deuterado ocurre primero un intercambio rápido del ligando hidruro por deuterio, y a continuación se forma el producto

deuterado, $[\text{Pd}(\text{PCDP})]_2$. Es posible que la acción catalítica del alcohol se deba a su capacidad para protonar el átomo metálico, lo que conduciría a la formación de un intermedio inestable de Pd(IV) cuya geometría octaédrica facilitaría el proceso de acoplamiento C-H. Sin embargo, se pueden proponer otros mecanismos que evitarían la necesidad de dicho intermedio. Por ejemplo, sería suficiente con la asociación transitoria del alcohol al complejo de hidruro a través de un puente hidrógeno-hidruro,²⁶ seguido de la transferencia directa de uno de los átomos de hidrógeno al ligando *pinza*, como se indica en la Figura II.13.

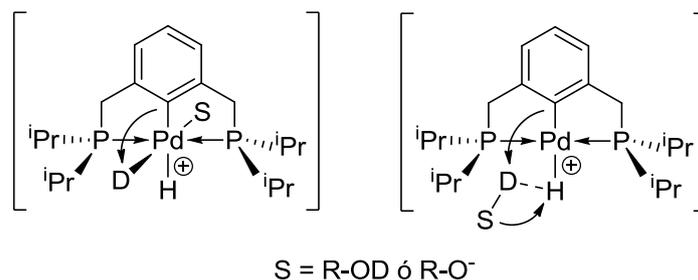


Figura II.13. Posibles intermedios para la eliminación reductora del hidruro de paladio catalizada por alcohol. A la izquierda, intermedio de Pd(IV). Derecha, intermedio de Pd(II) estabilizado por puente de hidrógeno H-H.

La disponibilidad de los complejos metóxido de Ni y Pd en forma pura ha permitido comparar sus estabilidades en un disolvente apolar (C_6D_6), e investigar la influencia que ejerce sobre el proceso de descomposición la presencia pequeñas cantidades de alcohol libre. Estas reacciones se han investigado usando tubos de muestra provistos de válvulas de PTFE que permiten un cierre hermético, siguiendo su curso mediante espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Conviene recordar aquí que, debido a la extrema sensibilidad hidrolítica de los alcóxidos de paladio, sus disoluciones siempre contienen trazas alcohol e hidróxido.

²⁶ R. Gerber, T. Fox, C. M. Frech, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6771.

La descomposición del metóxido de paladio es considerablemente más lenta en C_6D_6 que en metanol. A 25 °C, la descomposición del [Pd]-OMe en metanol alcanza el 50 % en unas dos horas ($k \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). En C_6D_6 la descomposición sólo es significativa al cabo de varios días y su producto principal es el hidruro [Pd]-H, con un tiempo de vida media estimado de unas 95 h. Como se mencionó con anterioridad, el [Pd]-H es muy estable en C_6D_6 hasta 50 °C, por lo solo que se forma una cantidad mínima de $[Pd(PCHP)]_2$. Sin embargo, a 65 °C, dicho producto representa aproximadamente una tercera parte del total.

El seguimiento de la descomposición del complejo [Pd]-OMe en C_6D_6 por RMN de $^{31}P\{^1H\}$ indica que la velocidad de este proceso se desvía de la ley cinética de primer orden. Como se puede ver en la Figura II.14 (izquierda), gráfico de primer orden (logaritmo de la concentración de [Pd]-OMe frente al tiempo) muestra una curva cuya pendiente decrece en los primeros momentos de la reacción. En el gráfico de la derecha se representa directamente la concentración de las distintas especies implicadas en el proceso. Como se puede ver, a medida que la concentración del metóxido decrece, aumenta la del producto final, $[Pd(PCHP)]_2$. Sin embargo, mientras la concentración del metóxido disminuye de manera aproximadamente exponencial, el aumento del complejo de Pd(0) es lineal. La concentración del complejo de hidruro, que es un intermedio en la reacción, aumenta al principio, pero después de unas dos horas alcanza un valor constante y solo comienza a declinar cuando la reacción se aproxima a su término. Esto implica que las velocidades de formación y de desaparición de este intermedio se iguala. La forma más sencilla de explicar que las concentraciones del metóxido y el complejo de Pd(0) evolucionen con ritmos diferentes y que al mismo tiempo la concentración del hidruro se mantenga estacionaria, es que la descomposición del metóxido en hidruro y formaldehído se reversible, y que este equilibrio se va desplazando hacia la izquierda a medida que el formaldehído se acumula

en el medio de reacción, como se muestra en el Esquema II.10. La integración analítica de las ecuaciones diferenciales que describen este modelo conduce a soluciones complicadas, pero los datos experimentales se han ajustado por métodos numéricos²⁷ logrando un buen acuerdo. Los valores de las constantes de equilibrio y velocidad que se deducen de este modo se muestran en la parte inferior del Esquema. Nótese que, a la temperatura ambiente, el hidruro es prácticamente estable en benceno, por lo que sólo se observa la primera fase del proceso. Aunque el intervalo de temperaturas accesible es demasiado estrecho para obtener valores fiables de los parámetros de activación partir del valor de la constante de velocidad para la etapa de eliminación de hidrógeno β , k_1 , éstos permiten al menos obtener el valor preciso la energía libre de activación, ΔG^\ddagger , que es de 25.2(1) Kcal/mol a 25 °C.

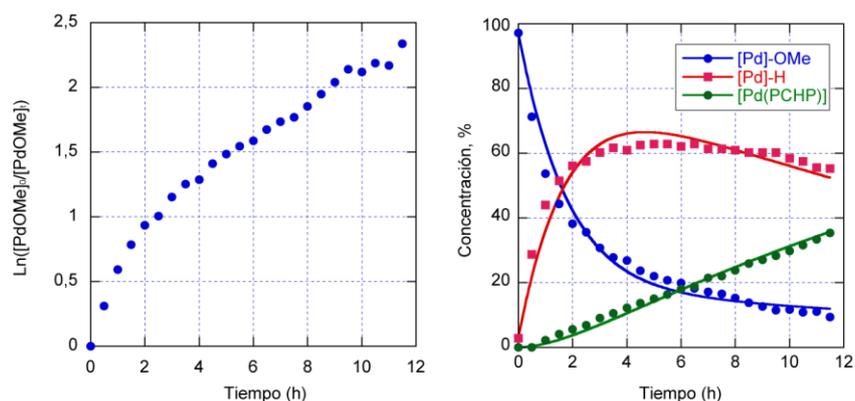
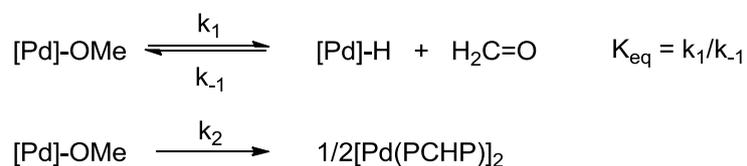


Figura II.14. Seguimiento de la descomposición del compuesto [Pd]-OMe a 65 °C. Izquierda, variación del logaritmo de la concentración de [Pd]-OMe (gráfico de 1^{er} orden). Derecha, variación de las concentraciones de [Pd]-OMe, [Pd]-H y [Pd(PCHP)₂]. Las líneas continuas representan el ajuste de los puntos experimentales por métodos numéricos.

²⁷ Par ello se ha empleado el siguiente software de dominio público: a) Tenua v. 2.1, kinetics simulator for java, <http://bililite.com/tenua/>. b) MacKinetics v. 0.9.1b, <http://members.dca.net/leipold/mk/mk091.html>.

La reversibilidad del proceso de eliminación de hidrógeno β se ha confirmado de manera independiente, tratando una disolución del complejo [Pd]-H con un exceso de paraformaldehído. A la temperatura ambiente, esta reacción conduce de manera inmediata a la formación del complejo de metóxido, [Pd-OMe].



T (K)	k_1 (s^{-1})	K_{eq} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_2 (s^{-1})
298	2.02×10^{-6}		
323	4.06×10^{-5}	27.8	2.87×10^{-6}
338	1.22×10^{-4}	102.6	1.53×10^{-5}

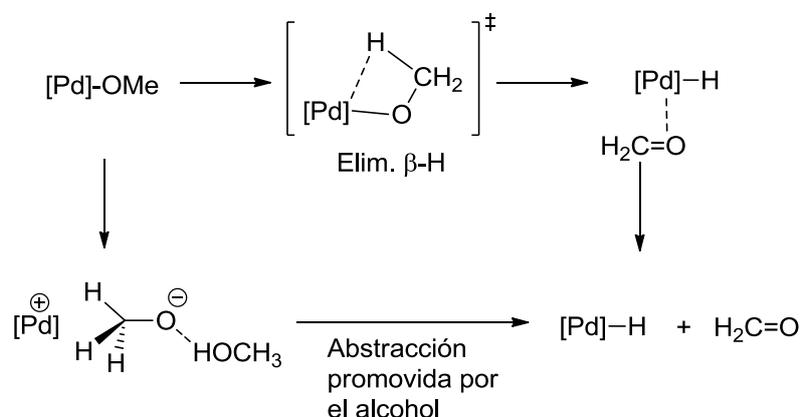
Esquema II.10.

Se ha mencionado con anterioridad que la descomposición del metóxido es apreciablemente más rápida en metanol puro que en benceno. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de metanol a las disoluciones de [Pd]-OMe en benceno (1, 5 o 10 equiv/[Pd]-OMe) apenas acelera la velocidad del proceso. Como el metanol favorece la transformación del hidruro [Pd]-H en [Pd(PCHP)]₂, se observa que a medida que aumenta la concentración de metanol la concentración de hidruro alcanza cotas cada vez menores. Aunque, en conjunto, la velocidad de formación de [Pd(PCHP)]₂ aumenta, solo puede hacerlo, como máximo, hasta igualar la etapa directa del equilibrio inicial, k_1 . Por tanto, la celeridad de la transformación del [Pd]-OMe en [Pd(PCHP)]₂ en metanol a 25° C, que es casi dos órdenes de magnitud mayor que el de valor de k_1 determinado en C₆D₆ a la misma

temperatura ($9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ frente a $2.02 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), no puede ser atribuida a la conversión irreversible del hidruro en el producto de Pd(0). Una posible explicación para estas observaciones es que la descomposición del metóxido de paladio puede tener lugar a través de dos mecanismos diferentes, uno de los cuales prevalece en benceno, y el otro en metanol (Esquema II.11). En un disolvente apolar como el benceno, el mecanismo es probablemente de naturaleza apolar, e implicaría la ruta clásica de eliminación de hidrógeno β del ligando alcóxido. Este mecanismo exige que el centro metálico disponga de una posición de coordinación vacante, que permita la interacción con el átomo de hidrógeno. Para ello, el metal podría interaccionar directamente con dicho átomo de hidrógeno a través del orbital vacío p_z , cuya energía es muy alta, o bien generando una vacante de coordinación a través de la disociación reversible de uno de los "brazos" P^iPr_2 del ligando *pinza*. Ambos procesos son relativamente desfavorables, lo que podría explicar la dificultad que presenta la descomposición del complejo en benceno. Sin embargo, un disolvente polar como el metanol podría favorecer un mecanismo diferente, que implica la disociación heterolítica del enlace Pd-OMe. El uso de metanol como disolvente favorece este proceso, por su elevada polaridad y su capacidad de estabilizar al anión OMe^- con puentes de hidrógeno. El fragmento catiónico se encuentra coordinativamente insaturado, por lo que puede abstraer un átomo de hidrógeno desde una molécula de metanol cercana. Este mecanismo, conocido como "abstracción disociativa promovida por alcoholes" fue originalmente propuesto por Milstein²⁸ para explicar la capacidad de los alcoholes para promover la descomposición de alcóxidos de iridio de manera catalítica, y más tarde se han encontrado evidencias de su

²⁸ a) O. Blum, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4582. b) O. Blum, D. Milstein, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 479.

participación en la descomposición de alcóxidos de paladio^{25,29} y platino.³⁰



Esquema II.11. Mecanismos alternativos para la descomposición de alcóxidos.

Aunque se ha indicado con anterioridad que las disoluciones del hidróxido de níquel en metanol son muy estables, incluso a temperatura elevada, las muestras puras de $[Ni]-OMe$ se descomponen apreciablemente por encima de $50\text{ }^\circ\text{C}$, si bien a un ritmo más lento que el metóxido de paladio (Ec II.14). De manera paralela se estudió la descomposición del derivado $[Ni]-O^iPr$, pero éste es estable en dicho disolvente hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$. El seguimiento del curso de la termólisis del $[Ni]-OMe$ en C_6D_6 a 50°C por RMN de $^{31}P\{^1H\}$ permite determinar que el principal producto es el hidruro $[Ni]-H$ (con selectividad del 64 %), que se forma junto con cantidades menores de ligando libre y de otros complejos no identificados. La desaparición del metóxido sigue una ley de primer orden respecto al alcóxido (Ec. II.15). Esta dependencia cinética se mantiene al elevar la temperatura, pero al mismo tiempo se observa que decrece el rendimiento del hidruro y aumenta la proporción de ligando libre y otros productos secundarios, entre los cuales destaca

²⁹ C. M. Farfard, O. V. Ozerov, *Inorg. Chimica Acta*, **2007**, 360, 286.

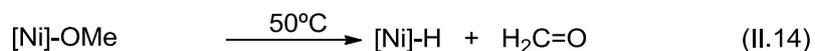
³⁰ N. A. Smythe, K. A. Grice, B. S. Williams, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2009**, 28, 277.

uno caracterizado por un singlete a δ 38.6 ppm. El rendimiento óptimo de este nuevo producto se obtiene entre 90 y 100° C. A esta temperatura, la intensidad de su señal característica alcanza aproximadamente un 20 - 30 % de la intensidad total de las señales de ^{31}P . La posición de esta señal recuerda la del complejo de paladio $[\text{Pd}(\text{PHCP})]_2$ (41.1 ppm), lo que sugiere que podría tratarse del compuesto análogo del de níquel(0).

Si el nuevo complejo es, en efecto, análogo al $[\text{Pd}(\text{PHCP})]_2$, cabría esperar que se pudiera obtener con facilidad a partir del complejo $[\text{Ni}]\text{-H}$. Por esta razón se investigó la termólisis del hidruro en benceno deuterado a 100 °C. Sin embargo éste es muy estable en estas condiciones, y al cabo de 48 h el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra solo una ligera descomposición, sin que se perciba la señal a 38.6 ppm. Aunque esta observación parece indicar que el $[\text{Ni}]\text{-H}$ no es un intermedio en la formación del producto que origina la señal de 38.6 ppm, conviene tener en cuenta la ausencia total de metanol, que podría catalizar la descomposición del hidruro como lo hace con el derivado de Pd, y que siempre está presente a nivel de trazas en las disoluciones del metóxido. Con el fin de esclarecer este punto, investigamos la influencia del metanol sobre la descomposición del hidruro, calentando a 60 °C una disolución de $[\text{Ni}]\text{-H}$ en una mezcla $\text{C}_6\text{D}_6/\text{metanol}$ 6:1. Sin embargo, el seguimiento por $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra que el hidruro reacciona con metanol en unas 5 h, produciendo el complejo $[\text{Ni}]\text{-OMe}$ y H_2 con rendimiento prácticamente cuantitativo (Ec. II.16). La formación de hidrógeno se ve confirmada por la observación de la señal característica del H_2 δ 4.52 ppm³¹ en los espectros de ^1H . Esta nueva observación, unida a la anterior, permite descartar definitivamente que el $[\text{Ni}]\text{-H}$ sea el precursor inmediato del producto responsable de la señal a 38.6 ppm. Resulta interesante mencionar aquí que Goldberg ha informado

³¹ G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2176.

recientemente de que los alcóxidos de paladio [(^tBuPCP)Pd]-OR experimentan la reacción contraria, es decir, reaccionan con hidrógeno para dar lugar al hidruro [(^tBuPCP)Pd]-H, junto con el alcohol correspondiente.²⁵



A pesar que el rendimiento con el que se forma el producto desconocido a partir del complejo metóxido es bajo, su aislamiento en forma pura resultó relativamente sencillo. Razonando que este compuesto es probablemente similar al derivado dímero [Pd(PCHP)]₂, y que éste es prácticamente insoluble en metanol, se procedió a extraer con dicho disolvente la mezcla generada al calentar el [Ni]-OMe a 100 °C en tolueno. Se obtiene así un residuo insoluble, cuya recristalización desde una mezcla tolueno/metanol proporciona cristales de color rojo oscuro, con rendimientos del 10-30 %. Partiendo de uno de estos cristales, se determinó la estructura de difracción de rayos X que se muestra en la Figura II.15. En ella se muestra un complejo binuclear de tipo carbonilo, en el que dos ligandos PCHP actúan como puente entre los átomos de níquel. Cada átomo de níquel porta dos ligandos CO, por lo que el compuesto se puede representar como [Ni(CO)₂(PCHP)]₂. Ambos centros de Ni presentan geometrías aproximadamente tetraédricas. La molécula no es simétrica, ya que en uno de los centros tetraédricos los ligandos carbonilo se orientan hacia el exterior de ésta, mientras que los del segundo se dirigen hacia el interior. Las distancias Ni-P, Ni-C y C-O son similares en ambos centros y típicas de los complejos del tipo [Ni(CO)₂(PR₃)₂]. Sin embargo, el ángulo P2-Ni2-P4, 124.7°, se aleja mucho del que se encuentra en dichos complejos, que casi invariablemente se aproxima al ángulo tetraédrico ideal (109°).

Esta distorsión refleja un cierto grado de tensión estructural en la molécula.

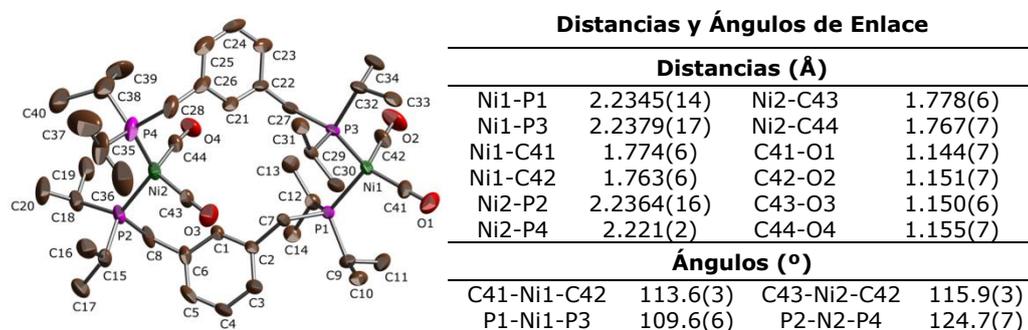


Figura II.15. Estructura cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PCHP})]_2$.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura II.16) e IR (Figura II.17) del complejo confirman la presencia del ligando PCHP, así como de ligandos carbonilo en el producto, pero de manera sorprendente, no todas las características espectroscópicas de este compuesto se muestran conformes con la estructura cristalina anteriormente comentada. De acuerdo con la misma está el hecho de que el ligando PCHP origina una única serie de señales en los espectros de ^{13}C y ^1H , así como equivalencia de los átomos de fósforo, ya que esta molécula debe ser flexible en disolución. Esta flexibilidad podría justificar también que, a diferencia de lo que ocurre en el derivado $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_2$, el protón aromático PCHP no experimente un desapantallamiento especial, ya que se observa a 7.02 ppm, no muy lejos de la posición que ocupa en el espectro del ligando libre. Sin embargo, la resonancia de ^{13}C de los ligandos CO, que aparece como un singlete δ 242.9 ppm, se encuentra muy desplazada a campo bajo respecto a su posición típica de los compuestos del tipo $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$, en torno a 200 ppm. Tampoco presenta dicha señal la escisión de algunos Hz debida al acoplamiento

con los núcleos de ^{31}P que se observa en los espectros de los carbonilos mononucleares.

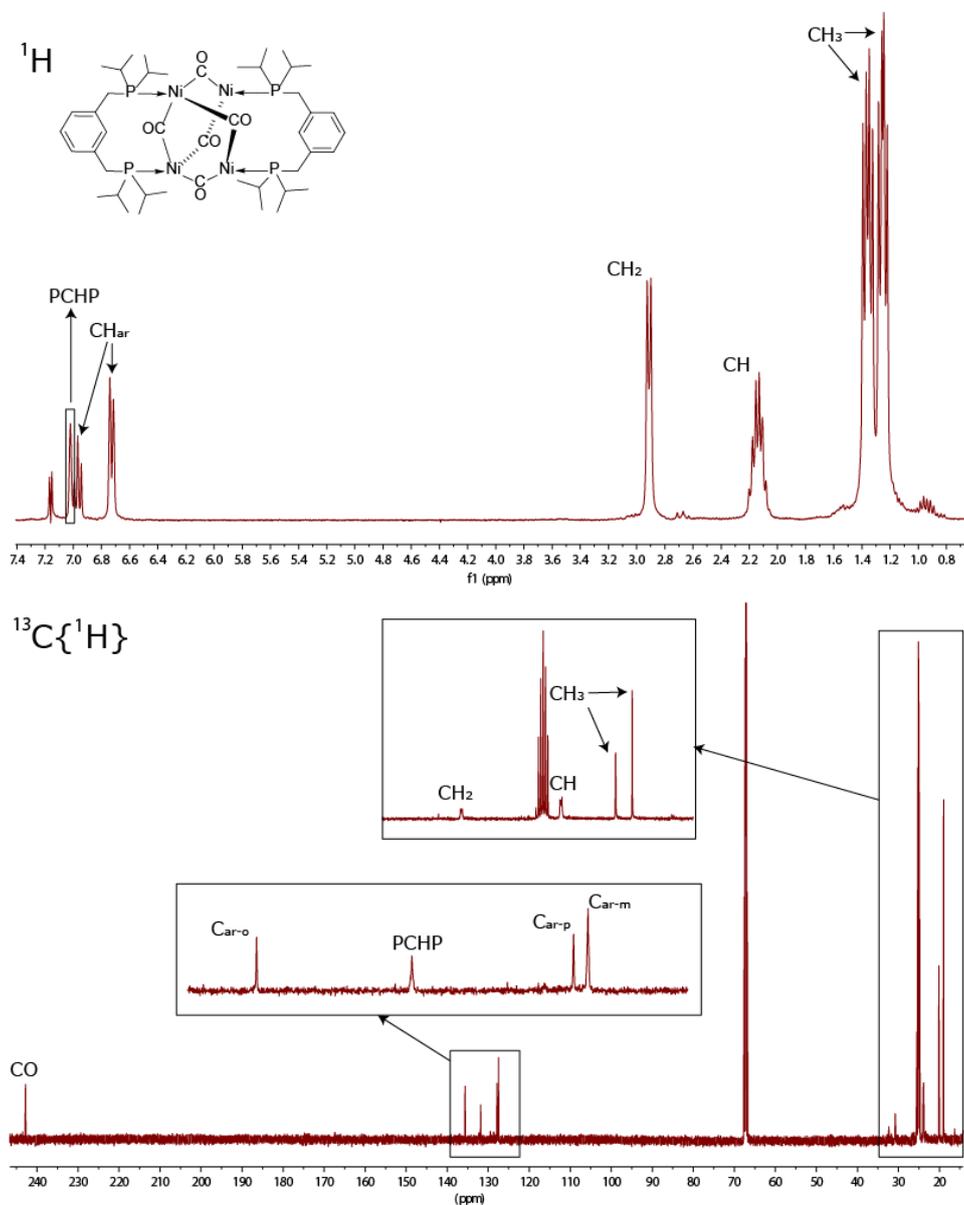


Figura II.16. Espectros de ^1H en C_6D_6 y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en $\text{THF}(d^8)$ del complejo carbonilo que resulta de la descomposición de $[\text{Ni}]\text{-OMe}$.

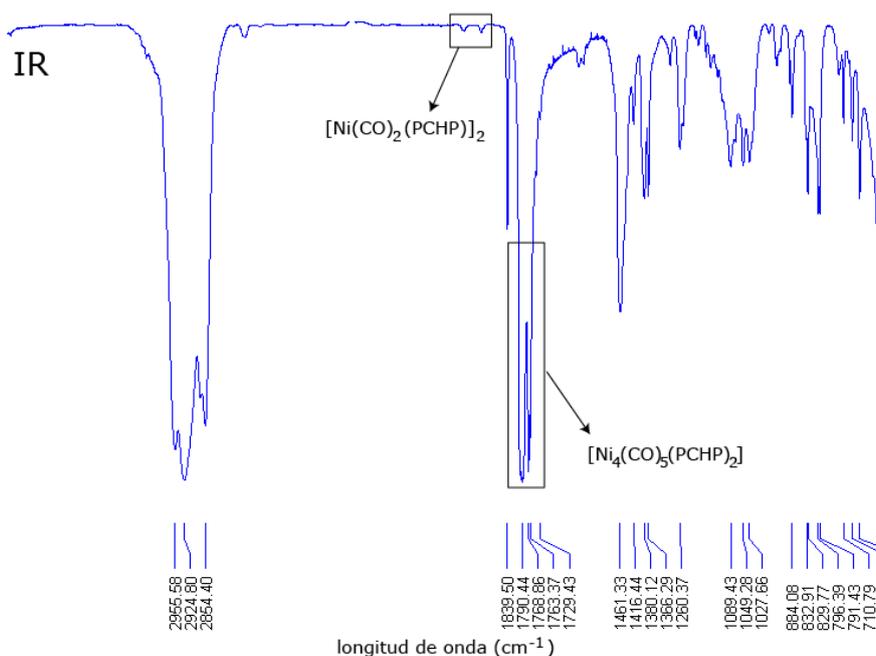


Figura II.17. Espectro de IR de $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHP})_2]$ con una pequeña impureza de $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PCHP})_2]$.

A su vez, las bandas IR correspondientes al grupo carbonilo aparecen en la región comprendida entre 1839 y 1768 cm^{-1} , mientras que los espectros IR complejos $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ presentan dos bandas intensas y muy características en las proximidades de 2000 y 1850 cm^{-1} debidas a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica. La baja frecuencia de las bandas IR y el desapantallamiento de la resonancia de ^{13}C del carbonilo a campo bajo están más de acuerdo con la presencia de carbonilos de tipo puente que terminales. Estas discrepancias indican que el cristal elegido para el estudio de difracción de rayos X era un ejemplar excepcional, correspondiente a una impureza presente en la muestra en pequeñas cantidades. Esta conclusión encuentra un apoyo en la observación de dos pequeñas absorciones en el espectro IR de la muestra a 1990 y 1929 cm^{-1} , que corresponderían a las bandas esperadas para esa impureza.

Con objeto de obtener cristales representativos del producto principal de la descomposición del metóxido de níquel, se decidió llevar a cabo la termólisis de este complejo en metanol ya que, como se recordará, este producto es insoluble en dicho disolvente. Al calentar a 100 °C una disolución de [Ni]-OMe en MeOH en una ampolla cerrada herméticamente 5 días, se deposita sobre las paredes del mismo una pequeña cantidad de un sólido incoloro y unos cristales de color rojo. casi insoluble en los disolventes orgánicos usuales, mientras que los cristales rojos lo hacen con facilidad en C₆D₆. Los espectros de RMN de estos cristales rojos se corresponden con los del material obtenido en tolueno. El espectro de ³¹P{¹H} de esta muestra presenta, además la señal característica a δ 38.6 ppm, otras de menor intensidad, en las proximidades de 40 ppm, que probablemente corresponden al material incoloro.

En la Figura II.18 se muestra la estructura cristalina que se determinó a partir de los cristales de color rojo. Se trata de un complejo carbonilo tipo "cluster" cuya composición responde a la fórmula [Ni₄(CO)₅(PCHP)₂]. Esta fórmula contiene solo una molécula de ligando PCHP por cada dos átomos de níquel, lo cual está de acuerdo con la formación de ligando libre que se detecta durante su formación. De acuerdo con los datos espectroscópicos, todos los ligandos carbonilo se coordinan en modo puente. La disposición del núcleo Ni₄ central asemeja la de un tetraedro al que falta una de sus aristas, lo que se suele describir como "formación en mariposa". Cada uno de los cinco enlaces Ni-Ni está flanqueado por un puente de carbonilo. Las longitudes de estos enlaces se encuentran comprendidas entre 2.3737 (Ni1-Ni3) y 2.5674 Å (Ni3-Ni4), mientras que la distancia que separa los átomos Ni1-Ni2 (2.8955 Å) resulta demasiado amplia para que exista alguna interacción entre ellos. En aparente contraste con lo que sugieren los espectros de RMN, la molécula no es simétrica, ya que uno de los ligandos PCHP se coordina a los átomos de níquel 3 y 4, que se encuentran enlazados,

mientras que los átomos de fósforo del otro ligando conectan a los átomos Ni1 y Ni2, que están en las "puntas de las alas" de la formación en mariposa. Sin duda, la aparente simetría de los espectros de RMN se debe al comportamiento fluxional característico de los complejos de tipo "cluster". Esta fluxionalidad explica también la ausencia acoplamiento con los núcleos de ^{31}P en las señales de los carbonos carbonílicos.

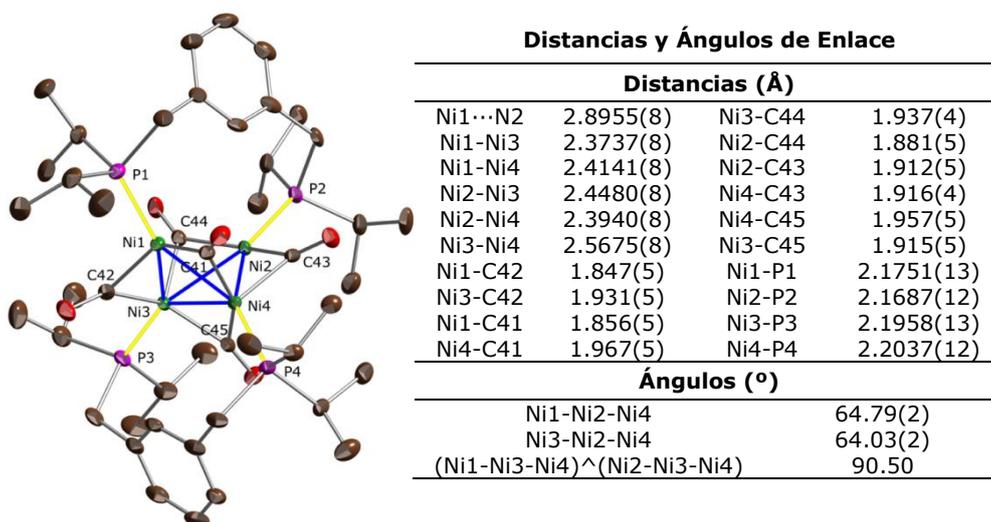
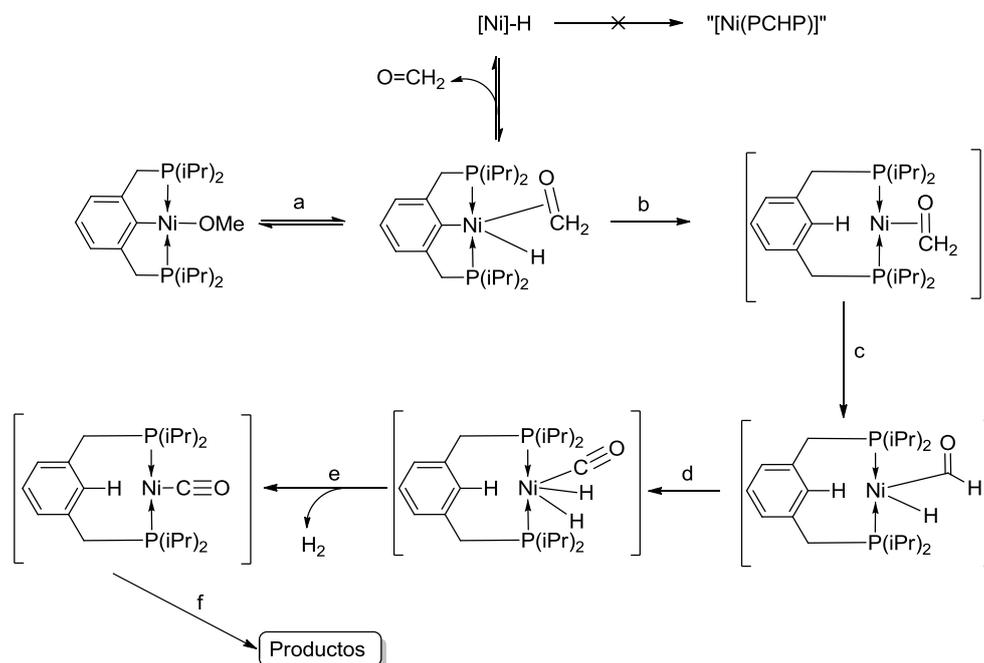


Figura II.18. Estructura de difracción de rayos X del complejo carbonilo $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHP})_2]$, que resulta de la descomposición del metóxido $[\text{Ni}]\text{-OMe}$.

La deshidrogenación del ligando OMe hasta CO no es un proceso insólito en química organometálica.³² En el Esquema II.12 se muestra el mecanismo que comúnmente se acepta para dicho proceso, adaptado al caso presente. Al revisar los espectros de ^1H registrados durante el seguimiento de la descomposición del $[\text{Ni}]\text{-OMe}$, se ha confirmado la presencia de la señal de H_2 , aunque la intensidad de ésta es menor de la esperada. Probablemente esto es debido a que el gas se concentra en

³² Algunos ejemplos: a) M. B. Dinger, J. C. Mol, *Organometallics*, **2003**, 22, 2089. b) S. M. Kloek, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2006**, 25, 3007. c) D. Morales-Morales, R. Redon, Z. H. Wang, D. W. Lee, C. Yung, K. Magnuson, C. M. Jensen. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 823. d) N. J. Beach, J. A. M. Lummiss, J. M. Bates, D. E. Fogg. *Organometallics*, **2012**, 31, 2349.

el espacio vacío del tubo de muestra, debido a su escasa solubilidad en el disolvente.



Esquema II.12. Mecanismo propuesto para la deshidrogenación del complejo $[\text{Ni}]\text{-OMe}$.

El mecanismo consta de cinco etapas básicas. La primera de ellas (a), consiste en la eliminación de hidrógeno β , que conduce a la formación de un ligando hidruro y de formaldehído. La eliminación de $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ de la esfera de coordinación es responsable de la formación de $[\text{Ni}]\text{-H}$ que se detecta durante el proceso de descomposición, sobre todo a baja temperatura. Sin embargo, la gran estabilidad de las muestras puras del complejo $[\text{Ni}]\text{-H}$ demuestra que éste no experimenta acoplamiento del hidruro con el carbono *ipso* del ligando *pinza*. Probablemente, esto ocurre en el intermedio pentacoordinado que contiene el hidruro y el formaldehído (etapa b). La etapa siguiente (c) consiste en la adición oxidante de uno de los enlaces C-H del formaldehído, para dar un complejo hidruro-formilo. Los complejos formilo son en general inestables, y experimentan un proceso inverso de

inserción migratoria de CO ("desinserción") (d). A continuación, la presencia de dos ligandos hidruro en la esfera de coordinación del Ni se resuelve con la eliminación de H₂, lo que consume el proceso de deshidrogenación (e). La formación de especies polinucleares (f) podría tener lugar a partir de este punto, pero nada excluye que pudiese ocurrir en cualquier otro momento tras la etapa b.

Se han descrito en la bibliografía algunos complejos de Pd y Pt cuya configuración es análoga a la del complejo [Ni₄(CO)₅(PCHP)₂]. Sin embargo, este tipo de estructura es inusual entre los carbonilos de Ni. Entre los numerosos carbonilos polinucleares de este elemento, los que más se le asemejan son los complejos del tipo [Ni₄(CO)₆(PR₃)₄], los cuales pertenecen a un amplio grupo de "clusters" que presentan un núcleo central M₄ tetraédrico con seis enlaces metal-metal y configuración electrónica de capa cerrada de 60 electrones. La cuenta de electrones para molécula de [Ni₄(CO)₅(PCHP)₂] es de 58 (= 4 x 10 + 5 x 2 + 2 x 4). De acuerdo con la regla NAE, esta configuración es insaturada, ya que la configuración de capa cerrada para una estructura que consta de 4 centros metálicos con 5 enlaces metal-metal requiere un total de 4 x 18 - 5 x 2 = 62 electrones. Es posible que la peculiar estructura del complejo [Ni₄(CO)₅(PCHP)₂] sea favorecida por las particulares restricciones que impone el amplio "ángulo de bocado" del ligando PCHP. No obstante, la formación de este compuesto podría quedar determinada bajo control cinético por el mecanismo que conduce a su formación y por el rigor de las condiciones experimentales que se requieren para su formación. De hecho, y a pesar de los múltiples intentos que hemos realizado, no nos ha sido posible encontrar una ruta de síntesis alternativa para este compuesto. La reacción del carbonilo [Ni(CO)₄] y fosfinas con la estequiometría adecuada es un método general para la preparación de compuestos similares. Sin embargo, el ligando PCHP produce, a la temperatura ambiental o a 100 °C, una mezcla compleja de productos en cuyo espectro de RMN de ³¹P{¹H} no

se aprecia la señal característica de 38.6 ppm. Tampoco se observó esta señal cuando se hizo reaccionar el complejo hidruro [Ni]-H con CO en un tubo de RMN, bien en proporciones controladas o bien empleando un exceso del reactivo gaseoso.

Del mismo modo que su análogo de Pd, el hidruro [Ni]-H reacciona con un exceso de paraformaldehído a la temperatura ambiente formando [Ni]-OMe, lo cual indica que la reacción de eliminación de hidrógeno en beta es también reversible en el caso del níquel. Sin embargo, la cinética de la descomposición del metóxido [Ni]-OMe se ajusta bien a una ley de primer orden, lo que quiere decir que la concentración de [Ni]-H en equilibrio no es demasiado elevada y se puede ignorar sin cometer un error significativo en el cálculo de la constante de velocidad.³³ Partiendo de esta base, se ha realizado un estudio de la variación de la velocidad de descomposición del complejo [Ni]-OMe con la temperatura, cuyos resultados se muestran en la Figura II.19.

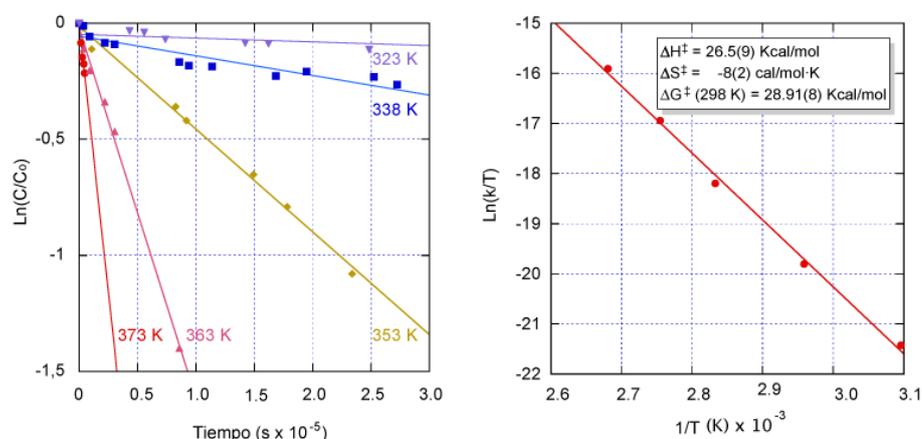


Figura II.19. Izquierda, gráficos de primer orden para la descomposición de [Ni]-OMe en C_6D_6 a varias temperaturas. Derecha, gráfico de Eyring, y parámetros de activación para la reacción de descomposición.

³³ La curva correspondiente a 65 °C presenta una ligera desviación en sus momentos iniciales, pero el valor de la constante de velocidad que se ha determinado por métodos numéricos apenas difiere del que se deduce directamente del gráfico de primer orden cinético.

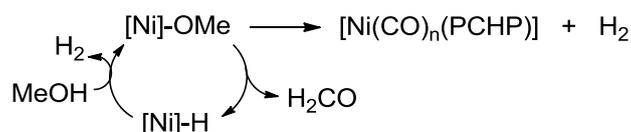
El ajuste de los datos cinéticos de la descomposición del complejo [Ni]-OMe a una ley primer orden es satisfactorio en todos los casos, y la representación de Eyring de las constantes de velocidad presenta una excelente correlación lineal en el intervalo de temperaturas estudiado. En la figura se indican también los parámetros de activación (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , y ΔG^\ddagger) que se deducen. Resulta interesante destacar que la entropía de activación presenta un valor ligeramente negativo, lo cual estaría de acuerdo con un estado de transición más ordenado que el estado inicial de la molécula, como el que corresponde a un proceso de migración concertada del átomo de hidrógeno desde el carbono hacia el metal. Aunque la interpretación de este dato no es sencilla,³⁴ cabría esperar que el mecanismo alternativo, que implica la generación previa de una vacante de coordinación por disociación de uno de los grupos donadores P^iPr_2 , supusiese una entropía de activación marcadamente positiva. Esta situación ha sido observada con anterioridad en nuestro grupo de investigación, al estudiar la descomposición de amiduros de níquel del tipo $[Ni(NR-CH_2R')(P-P)]$ (P-P = difosfina quelatante), la cual presenta una entropía de activación del orden de +19 cal/mol·K.³⁵

La barrera de energía para la descomposición del metóxido de níquel es 3-4 Kcal/mol más elevada que para el complejo de Pd. Esta diferencia se torna aún mayor cuando se emplea metanol como disolvente, ya que éste promueve la descomposición del metóxido de paladio, mientras que la ralentiza en el caso del derivado níquel. Para estudiar la influencia del metanol, se comparó el ritmo de descomposición del [Ni]-OMe a 100 °C en C_6D_6 y en una mezcla $C_6D_6/MeOH$ 6:1. En tanto que la primera tarda unas 6 h en descomponerse en C_6D_6 , la segunda necesitó más de 6 días. Es muy probable que esta diferencia sea debida a que el mecanismo de

³⁴ J. Cámpora, M. A. Cartes, A. Rodríguez-Delgado, A. M. Naz, P. Palma, C. M. Pérez, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3679.

³⁵ I. Matas, J. Cámpora, P. Palma, E. Álvarez, *Inorg. Chem.*, **2009**, *28*, 6515.

transferencia de hidrógeno asistida por alcohol no es operativo en el caso del metóxido de níquel. Por el contrario, el metanol podría estabilizar al alcóxido por medio de la formación de puentes de hidrógeno, aumentando así la barrera de energía para el proceso de eliminación de hidrógeno β . Sin embargo, resulta interesante mencionar que, debido a que el hidruro de níquel reacciona con metanol regenerando el metóxido, la formación del complejo carbonilo resulta mucho más eficiente en esta mezcla de disolventes, alcanzando conversiones próximas al 50 % del metóxido inicial (Esquema II.13).



Esquema II.13.

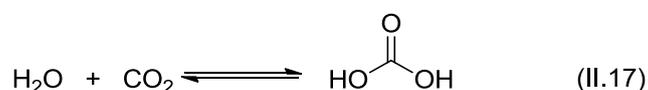
II.4) REACCIONES DE INSERCIÓN DE CO₂ EN LOS ENLACES M-O DE LOS COMPLEJOS HIDRÓXIDO Y ALCÓXIDO.

La reactividad de los complejos alcóxido e hidróxido con CO₂ constituye un tema de investigación clásico en Química de la Coordinación.³⁶ Además de su interés en relación con diversos procesos catalíticos, la inserción de CO₂ en enlaces M-O desempeña un papel crucial en importantes procesos biológicos. Durante los últimos años, los estudios en este campo han adquirido una nueva dimensión con el uso de los ligandos de tipo *pinza*, debido a la posibilidad que estos ofrecen de aislar el centro metálico y simplificar el estudio de su reactividad.³⁷

³⁶ a) D. A. Palmer, R. von Eldik, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 651. b) X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27. c) G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699. H. Vahrenkamp, *Dalton Trans.* **2007**, 4751. e) D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10765.

³⁷ a) D. W. Lee, C. M. Jensen, D. Morales-Morales, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4744. b) R. Johansson, O. F. Wendt, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2426. c) G. R. Fulmert, W. Kaminsky, R. A. Kemp, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1627. d) D. Huang, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4693. e) D. Huang, O. V. Makhlynets, L. L. Tan, E. V. Rivak- Akimova, R. H. Holm. *Proc. Nat. Acad. Sci.*

Aparte de nuestro interés inmediato en el proceso de carboxilación de alcoholes, los resultados que se describen en esta sección son relevantes dentro de esta tendencia. En particular, el estudio de la carboxilación de los complejos hidróxido ha recibido una atención muy especial debido a su relación con el mecanismo de acción del enzima anhidrasa carbónica, que cataliza la hidratación de CO₂ a ácido carbónico (Ec. II.17), y por tanto desempeña un papel central en el mantenimiento del pH en los organismos vivos. Además, la reacción de hidratación de CO₂ presenta una relación evidente con la reacción de carboxilación de alcoholes (Ec. II.2), como se expone al comienzo de este capítulo.



La reacción de los complejos hidróxido *pinza* de Ni y Pd con CO₂ presenta un interés particular en este estudio. Por una parte, los hidróxidos son precursores de los correspondientes alcóxidos. Por otro lado, cuando el proceso catalítico progresa se van produciendo cantidades crecientes de agua, como se muestra en la Ec. II.2, con lo que se incrementa la tendencia del sistema a formar estos compuestos. Por estas razones, comenzamos nuestro estudio de la reactividad de los enlaces Ni-O y Pd-O frente al CO₂ investigando la carboxilación de los correspondientes hidróxidos [M]-OH.

II.4.1 Reacción de los hidróxidos [Ni]-OH y [Pd]-OH con CO₂.

Tanto el hidróxido de níquel como el de paladio reaccionan de manera inmediata con CO₂ a la temperatura ambiente (Esquema II.14). Cuando se burbujea CO₂ a través de las disoluciones de estos

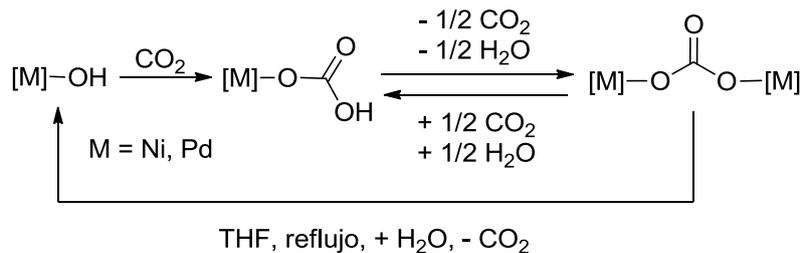
2011, 108, 1222. f) D. Huang, O. V. Makhlynets, L. L. Tan, E. V. Rivak- Akimova, R. H. Holm., *Inorg. Chem.* 2011, 50, 10070.

compuestos en C_6D_6 , y se registran a continuación sus espectros de RMN, se constata su conversión cuantitativa y selectiva. Las resonancias originales de ^{31}P (Ni, δ 55.2; Pd, δ 56.8 ppm) son limpiamente sustituidas por nuevas señales a 56.5 (M = Ni) y 59.5 ppm (M = Pd), y los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ muestran con nitidez las señales correspondientes a los nuevos productos. La incorporación de CO_2 se refleja en la aparición de una nueva resonancia de ^{13}C en las proximidades de 162 ppm, en tanto que en los espectros de 1H se presenta una señal ancha a campo bajo (aprox. 13 ppm), que indica la presencia de un protón con carácter ácido que se intercambia con facilidad. Estas características son consistentes con la formación de complejos bicarbonato, $[M]-OCOOH$, como resultado de la inserción de CO_2 en el enlace metal-hidróxido.

Cuando se concentran las disoluciones de los bicarbonatos bajo presión reducida tiene lugar un cambio en sus espectros de RMN, que muestran la formación de un segundo tipo de producto. Los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de estas disoluciones muestran dos señales muy próximas, una de ellas correspondiente al bicarbonato inicial, y otra nueva a campo ligeramente más bajo, δ 55.4 para el derivado de Ni y 57.8 ppm la del de Pd. La conversión de ambos bicarbonatos se completa después de someter a las muestras a varios ciclos de evaporación y disolución en tolueno. En los espectros de RMN de 1H de los nuevos productos no se observa la señal debida al protón ácido del bicarbonato, pero en los de ^{13}C se mantienen las resonancias del carbono carboxílico a 165.5 (Ni) o 162.8 ppm (Pd), muy próximas a las que ocupaban en los espectros de los bicarbonatos. Además, en los espectros IR de ambos compuestos presentan bandas a 1530 y 1315 cm^{-1} , que son características de la función carbonato. Estas características indican que los nuevos complejos son carbonatos de composición $[M]_2CO_3$. Los espectros de RMN de estos compuestos muestran una única serie de señales, lo que indica que ambos

fragmentos [M] se enlazan al fragmento carbonato del mismo modo, o se intercambian muy rápidamente en la escala de tiempo de RMN. Las señales de ^{13}C del carbono *ipso*, cuya posición permite comparar la fuerza donadora de los ligandos que se enlazan al fragmento [M], se desplazan unas tres ppm a campo más bajo que en los de los correspondientes bicarbonatos y son similares a los que presentan los derivados de acetato. Esto está de acuerdo con el carácter más básico y donador del carbonato en comparación con el bicarbonato. Una característica destacable del espectro de RMN de ^1H de los carbonatos es que la señal debida a los grupos CH isopropílicos se desplazan unas 0.4 ppm a campo más bajo que en los derivados bicarbonato. Esta diferencia resulta muy útil para distinguir ambos tipos de complejos en sus mezclas, ya que las demás señales se solapan. En general esta señal es poco sensible a la naturaleza del grupo que se enlaza al metal, por lo que dicho desplazamiento podría ser consecuencia de la proximidad espacial de los dos fragmentos [M].

La formación de los complejos carbonato binucleares supone un proceso de descarboxilación parcial en el que se pierde un equivalente de CO_2 por cada dos del bicarbonato. Este proceso es reversible, por lo que al añadir CO_2 a las disoluciones húmedas de los carbonatos, se regeneran los complejos de bicarbonato de manera cuantitativa. Cuando se calientan bajo reflujo las disoluciones de los carbonatos en THF húmedo mientras se hace circular una corriente de Ar o N_2 a la salida de condensador para eliminar el CO_2 se completa el proceso de descarboxilación, regenerándose los hidróxidos. La descarboxilación del carbonato de níquel se completa al cabo de unas 10 h bajo estas condiciones, y es algo más difícil en el caso de los complejos de paladio, que solo lo hacen de forma parcial al cabo de este mismo tiempo, pero se descomponen parcialmente al extender el tiempo de reflujo. Estas propiedades recuerdan el comportamiento de los bicarbonatos inorgánicos.

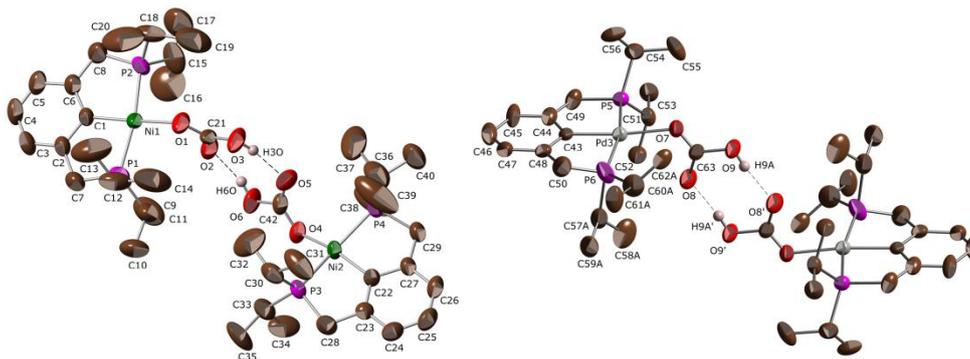
**Esquema II.14.**

A pesar de la inestabilidad de los complejos de bicarbonato, ha sido posible aislarlos en estado sólido sacando partido para ello de su baja solubilidad en hexano. Si la reacción de carboxilación de los hidróxidos de Ni o Pd se lleva a cabo en este disolvente, ambos complejos precipitan como un sólido, amarillo el de níquel, e incoloro el de paladio. Esta misma propiedad ha permitido también obtener cristales de calidad de ambos compuestos, y de este modo ha sido posible determinar sus estructuras. Para ello, las disoluciones de los hidróxidos en hexano se cubrieron con una capa del disolvente puro, y a continuación se expusieron a una atmósfera de CO_2 , permitiendo a éste difundir lentamente a través de la capa superficial de disolvente.

Los espectros IR de ambos sólidos presentan, como los complejos carbonato, bandas características en torno a 1605 y 1360 cm^{-1} , pero no se observan absorciones correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{O-H})$ que cabría esperar en la zona $3200\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$. La ausencia de estas bandas sugiere que las moléculas de los complejos bicarbonato se asocian en el estado sólido a través de puentes de hidrógeno. Las estructuras cristalinas de ambos complejos confirman esta conclusión (Figura II.20). Ambos complejos se asocian por pares a través de puentes de hidrógeno, de manera similar a como lo hacen los ácidos carboxílicos. En la bibliografía se han descrito otros complejos bicarbonato estabilizados por ligandos *pinza*,³⁶ algunos de los cuales se asocian de manera semejante en el estado sólido.^{36a-c}

Los cristales de [Ni]-OCOOH y [Pd]-OCOOH son isomorfos, y por tanto las moléculas se organizan exactamente de la misma manera. Los pares moleculares se sitúan en dos posiciones cristalográficas independientes, en una de las cuales los elementos de simetría del cristal fuerzan la equivalencia de las unidades [M]-OCOOH, que por tanto son idénticas entre sí, mientras en la otra no se dan estas restricciones. Sin embargo, las moléculas individuales que integran ambos pares no presentan diferencias significativas. Los fragmentos [M] se orientan en planos prácticamente paralelos entre sí (estrictamente paralelos en el par simétrico), que a su vez son aproximadamente perpendiculares al ligando bicarbonato.

En la Figura II.20 se ha representado el par simétrico en el caso del derivado de paladio (a la derecha) y el no simétrico en el de níquel (izquierda), y se muestran los parámetros estructurales más relevantes. Como las diferencias que presentan las distancias y ángulos de enlace en los pares simétrico y no simétrico no son significativas desde el punto de vista químico, los valores que se recogen son promedios de ambos. La separación entre los átomos de oxígeno enlazados por puente de hidrógeno ($O\cdots(H)\cdots O$), que indica la fuerza del puente de hidrógeno, son idénticas en los derivados de Ni y de Pd, 2.611 Å. Esta distancia es intermedia entre la que encuentra Wendt en el complejo análogo [$(^{tBu}PCP)Pd$]-OCOOH (2.684(9) Å),^{36b} y la que ha observado Goldberg en otro derivado bicarbonato de paladio, en este caso con un ligando *pinza* de tipo híbrido PCO (2.584(12) Å).^{36c} Las distancias de enlace C-O son muy semejantes en ambos compuestos. Las longitudes de enlaces "sencillos" [M]O-C y C-OH difieren entre sí casi en aproximadamente 0.1 Å. El enlace [M]O-C es el más corto de ellos, y es sólo ligeramente más largo que el enlace doble C=O. Esto indica que la densidad electrónica n de este último se deslocaliza en el enlace [M]O-C, mientras que el enlace C-OH es en esencia un enlace σ localizado.



Distancias de Enlace (Å)					
	M = Ni	M = Pd		M = Ni	M = Pd
C=O	1.222(8)	1.217(12)	M-O	1.917(7)	2.118(7)
[M]O-CO	1.260(8)	1.234(12)	M-C	1.907(6)	2.008(9)
OC-OH	1.341(8)	1.369(12)	M-P	2.188(1)	2.278(2)
O⋯(H)⋯O	2.610(5)	2.611(6)			

Ángulos de Enlace (°)					
M-C-O	122.1(8)	115,8(11)	OH⋯O	168.9(2)	166.0(2)
MO-C=O	125.9(6)	124.0(9)	P-M-P	167.7(1)	164.8(1)
MO-C-OH	114.0(6)	116.3(9)	C-M-O	171.6(3)	174.0(3)

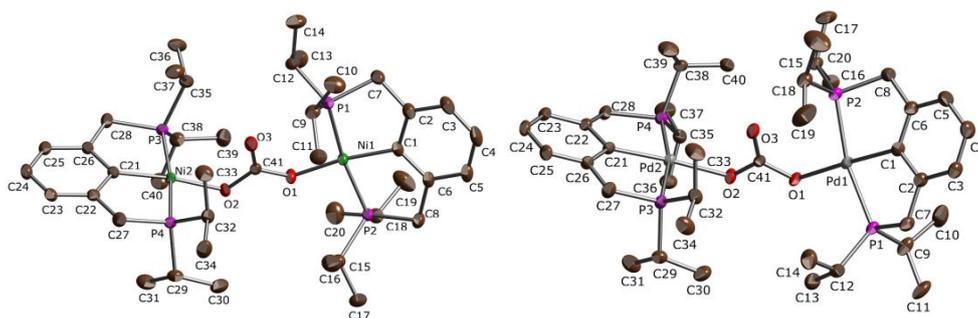
Ángulos entre Planos (°)					
CMP ₂ O [^] CO ₃	71(7)	83(4)	CMP ₂ O [^] CM'P ₂ O	5.9	9.0

Figura II.20. Estructuras cristalinas de los complejos bicarbonato [M]-OCOOH. Las distancias y ángulos de enlaces que se consignan en la tabla son promedios calculados sobre las independientes que se encuentran en la celda cristalina.

Las estructuras cristalinas de los derivados carbonato se muestran en la Figura II.21. Éstas confirman las conclusiones que se deducen de los datos espectroscópicos, ya que ambos compuestos son especies binucleares, en las que los fragmentos [M] se enlazan de manera terminal al ligando carbonato. En general, este modo de coordinación no es infrecuente entre los complejos de carbonato de los elementos de transición, pero tan sólo se encuentra en algunos compuestos de níquel³⁸ o paladio.³⁹ A diferencia de lo que se observa en

³⁸ a) Y. Dussert, C. Harding, P. Dalgaard, C. McKenzie, V. McKee, J. Nelson. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1704. b) R. Newell, A. Appel, D. L. DuBois, M. R. DuBois, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 365.

los pares moléculas de los complejos bicarbonato, las unidades [M] se disponen en planos aproximadamente ortogonales entre sí, lo cual permite reducir las repulsiones estéricas entre ellas. Una consecuencia de esta disposición es que la unidad plana CO₃ se dispone paralela al plano de coordinación de una de las unidades metálicas y perpendicular respecto a la otra. Aunque esta configuración debe traducirse en ciertas diferencias en la estructura electrónica del enlace metal-ligando, su efecto sobre las distancias y ángulos de enlace es mínimo.



Distancias de Enlace (Å)

	M = Ni	M = Pd		M = Ni	M = Pd
M1-O1 (//)	1.8916(10)	2.1005(17)	C=O	1.2517(17)	1.248(3)
M2-O2 (⊥)	1.9095(14)	2.0972(16)	O1-C41 (//)	1.3037(17)	1.308(3)
M-P (<i>prom.</i>)	2.1686(3)	2.8880(5)	O2-C41 (⊥)	1.3066(16)	1.307(3)
M-C (<i>prom.</i>)	1.911(2)	2.112(4)			

Ángulos de Enlace (°)

M1-O1-C41(//)	126.35(9)	123.65(15)	P-M-P (<i>prom.</i>)	170.9(15)	165.55(4)
M2-O2-C41(⊥)	119.20(9)	119.05(15)	C-M-C (<i>prom.</i>)	171.34(7)	176.8(11)
[M]O-C(O)-O[M]	114.41(6)	114.9(2)			

Ángulos entre Planos (°)

[M1]-CO ₃	26.0	31.8	[M1]-[M2]	80.1	76.5
[M1]-CO ₃	89.8	83.0			

Figura II.21. Estructuras cristalinas de los carbonatos [M]₂(CO₃) (M = Ni, Pd). Donde se indica, los valores consignados son el promedio de longitudes o ángulos análogos.

³⁹ a) B. Siggelkow, M. B. Meder, C. H. Galka, L. H. Gade, *Eur J. Inorg. Chem.* **2004**, 3424. b) J. Ruiz, M. T. Martínez, F. Florenciano, V. Rodríguez, G. López, J. Pérez, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3650.

Las distancias M-O correspondientes a la orientación perpendicular y paralela (ver tabla adjunta en la Figura II.21) presentan pequeñas diferencias entre sí, pero el sentido de la variación es opuesto en los complejos de Ni y Pd. Por otra parte, el fragmento carbonato es muy simétrico y ambos enlaces O-C son iguales entre sí (dentro del error experimental), a diferencia de lo que ocurre en los bicarbonatos. Las longitudes de los enlaces carbono-oxígeno del fragmento carbonato apenas presentan diferencias en los derivados de Ni y el de Pd.

II.4.2 Descomposición de los complejos bicarbonato y carbonato.

Como se indicó con anterioridad, los complejos carbonato y bicarbonato se interconvierten con facilidad, absorbiendo o cediendo CO₂ y agua. Esto presenta interés desde el punto de vista del posible uso de los complejos *pinza* como catalizadores de carboxilación, ya que si los complejos carbonato resultasen ser demasiado estables, podrían constituir un pozo termodinámico en el que el sistema podría quedar atrapado, en especial cuando se empleasen concentraciones muy elevadas de CO₂.

La carboxilación reversible de los complejos hidróxido se asemeja a la bien conocida reactividad de los carbonatos inorgánicos. Como estos últimos, ambos complejos de bicarbonato se descomponen en estado sólido al calentar moderadamente, lo cual sugirió la posibilidad de analizar la termodinámica de esta reacción mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) combinada con espectrometría de masas. La técnica DSC permite determinar el flujo de calor a través de una muestra material a medida que se varía la temperatura de la misma, poniendo de manifiesto los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar y permite cuantificar la cantidad de calor (entalpía) que se les asocia. El análisis simultáneo de los productos volátiles que emite la muestra en el curso del experimento DSC permite identificar los

procesos químicos que tienen lugar. En el gráfico que se muestra en la Figura II.22, se presenta en azul la traza DSC correspondiente a la calefacción bajo vacío de una muestra del complejo bicarbonato de níquel desde la temperatura ambiental hasta 300 °C. Superpuestas a la anterior se muestran también las trazas correspondientes a las intensidades con que se registran varios iones significativos en el espectro de masas. Se puede observar que el proceso comienza con una señal intensa correspondiente a un proceso endotérmico, el cual da comienzo prácticamente desde el inicio del experimento (30 °C) y alcanza su máximo a unos 120 °C. Este proceso está asociado a la producción de los iones con masa 44 (CO_2^+) y 28 (CO^+), característicos del dióxido de carbono, y 18, que corresponde al agua. Por tanto corresponde a la descarboxilación del bicarbonato a carbonato. Al continuar el barrido de temperatura se registran dos señales agudas, correspondientes también a procesos endotérmicos. Estas señales no se asocian a la producción de iones y por tanto corresponden a transiciones de fase. La segunda tiene su máximo a unos 180 °C, que coincide aproximadamente con el punto de fusión del carbonato binuclear determinado en un aparato convencional a la presión atmosférica (182 °C).

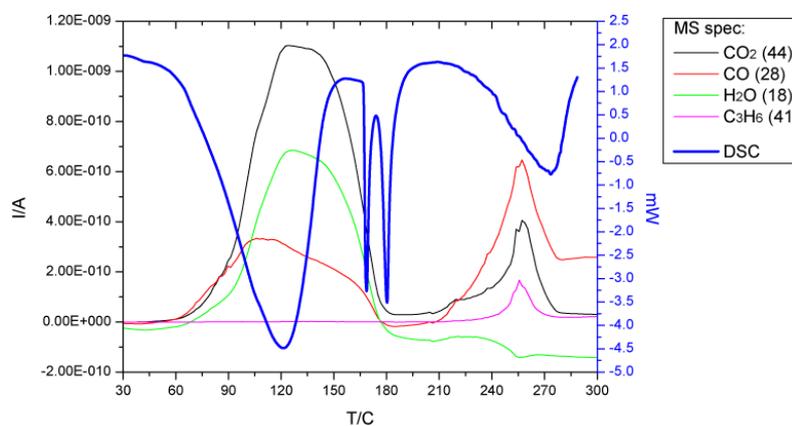


Figura II.22. Gráfico DSC/MS correspondiente a la calefacción del complejo $[\text{Ni}]\text{OCCOOH}$ entre 30 y 300 °C. Azul, traza DSC. Otros colores representan las intensidades de distintos iones detectados por espectrometría de masas.

Por encima de 210 °C, comienza otro proceso químico, asociado a la producción de los iones CO_2^+ y CO^+ . Este proceso podría corresponder, al menos en parte, a un segundo proceso de descarboxilación, en este caso del carbonato. La observación, además de estos iones, del de masa 41, (C_3H_5^+ , un fragmento del ligando *pinza*), sugiere que el producto formado (complejo "óxido" u oxo) es inestable.

En la Figura II.23 se comparan las curvas DSC correspondientes a los bicarbonatos de níquel y de paladio. Como se puede ver, ambos compuestos se descarboxilan a baja temperatura. La integración de esta región de la curva permite estimar la entalpía de este proceso, que se encuentra en torno a 15 Kcal/mol para ambos derivados. Se observan asimismo picos correspondientes a transiciones de fase, aunque a temperaturas más bajas que en el derivado de níquel. Sin embargo, la curva del complejo de paladio sugiere que el carbonato es menos proclive a la descarboxilación, ya que no se observa ningún otro proceso a temperaturas más elevadas.

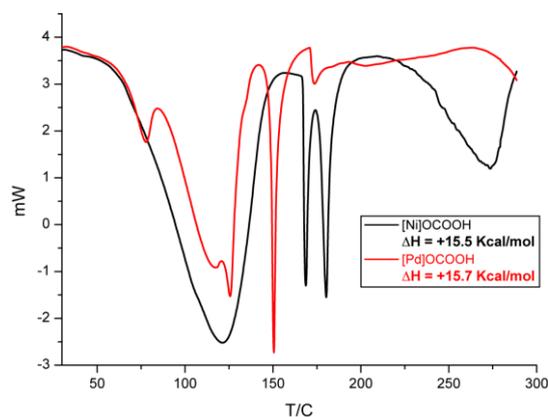


Figura II.23. Superposición de las curvas de DSC correspondientes a los bicarbonatos de níquel y de paladio.

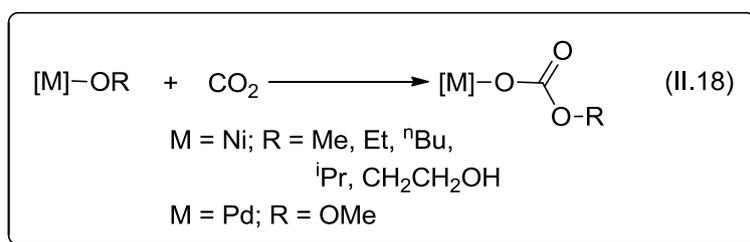
Para concluir esta sección, conviene indicar que el comportamiento de otros complejos de bicarbonato que se describen en la bibliografía depende en buena medida de la naturaleza de los

coligandos presentes en el complejo. Así, por ejemplo, el complejo bicarbonato de paladio estabilizado por ligandos *pinza* PCO que describe Goldberg se comporta de manera análoga a la que se ha descrito aquí, descarboxilándose con facilidad para dar un carbonato binuclear.^{36c} Por contra, el complejo [(^tBuPCP)Pd]-OCOOH parece ser más estable, ya que no se ha observado su descarboxilación, ni se describe el correspondiente carbonato.^{36b} Más recientemente, Holm ha estudiado la carboxilación de hidróxidos de níquel estabilizados con ligandos *pinza* tridentados NNN de tipo 2,6-piridinbis(carboxamidato). En este sistema no se observa la formación de carbonatos binucleares, ya que los complejos bicarbonato simplemente pierden CO₂ regenerando los correspondientes hidróxidos.^{36d-f}

II.4.3 Reacciones de los alcóxidos de níquel y paladio con CO₂ y PhNCO.

Al igual que los complejos hidróxido, los alcóxidos [M]-OR reaccionan con CO₂ con gran facilidad, formando los correspondientes derivados alquilcarbonato, [M]-OCOOOR (Ecuación II.18). La formación de estos productos se detecta de manera inmediata en el espectro de RMN de ³¹P, en los que la señal original de los alcóxidos es reemplazada por otra nueva que se sitúa unas 3 ppm a campo más bajo. No ha sido posible aislarlos en estado puro, ya que se transforman parcialmente en los correspondientes complejos de carbonato al tratar de concentrar sus disoluciones, como se describe más adelante. Por esta razón, han sido caracterizados por RMN empleando muestras generadas *in situ*, haciendo pasar una corriente de CO₂ a través de las disoluciones de los complejos de alcóxido en C₆D₆. En el caso de los complejos de níquel, esta operación va acompañada de un cambio de color de naranja a amarillo claro que no se aprecia con los de paladio, ya que éstos que son incoloros. Es una reacción sumamente limpia y solo se forma como subproducto una pequeña cantidad de los correspondientes complejos

de bicarbonato, debido a que los alcóxidos casi siempre están impurificados con algo de hidróxido.



Los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos de alquilcarbonato muestran la señal característica de la función carboxilato en torno a 157 ppm. La resonancia correspondiente al átomo de carbono *ipso* se sitúa en una posición casi idéntica a la de los complejos de bicarbonato (152-153 ppm en los derivados de Ni, y 154.5 para el complejo [Pd]-OCOOMe), ya que ambos ligandos se asemejan mucho en su capacidad donadora. La inserción de CO_2 causa tan sólo cambios moderados en el desplazamiento químico o la apariencia de las señales del grupo alcóxido. Estos cambios son más notables en el complejo que deriva de la carboxilación del etilenglicóxido de níquel, [Ni]-OCOOCH₂CH₂OH. En la Figura II.24 se muestra el espectro del 1H correspondiente a este complejo. La característica más destacable de este espectro es la forma de las señales del grupo etilenglicóxido, el cual origina dos multipletes situados a δ 3.69 y 4.05 ppm. Como se discutió al comentar el espectro del complejo etilenglicóxido precursor (Figura II.4, pg 22), la forma de estas señales indica que la rotación del enlace CH₂-CH₂ se encuentra restringida, debido a la formación de puentes de hidrógeno. Sin embargo, al comparar los espectros de ambos complejos se observan cambios significativos, tanto en la forma de los como en la resolución de estas señales. La señal correspondiente al grupo metileno terminal (CH₂OH) apenas modifica su posición, mientras que el multiplete correspondiente al grupo CH₂O que se enlazaba al níquel en el alcóxido se desplaza unas 0.5 ppm a campo más bajo tras la inserción de CO_2 .

Las señales del grupo CH_2OH , que son anchas en el espectro del alcóxido, se resuelven bien en el producto de inserción. En concreto, la señal del hidroxilo ha perdido en este último la estructura de triplete ancho que se aprecia en el alcóxido, lo cual indica que la velocidad de intercambio de este protón ha aumentado, probablemente porque el puente de hidrógeno se ha debilitado. La simulación de la forma de las señales permite calcular los valores de las constantes J_{ax} y $J_{ax'}$, 6.5 y 2.3 Hz, respectivamente. La variación respecto a las constantes del alcóxido (5.8 y 3.8 Hz), no es muy grande, y por tanto cabe concluir que la cadena $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ adopta también en este compuesto una conformación alternada *syn*. Los valores de las constantes de acoplamiento del alquilcarbonato corresponden casi exactamente a los que se pueden calcular para la configuración alternada con un ángulo diedro $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ de 60° usando las relaciones de Karplus mejoradas que se incluyen en el programa MestreC, 6.3 y 3.0 Hz.^{15,16,40}

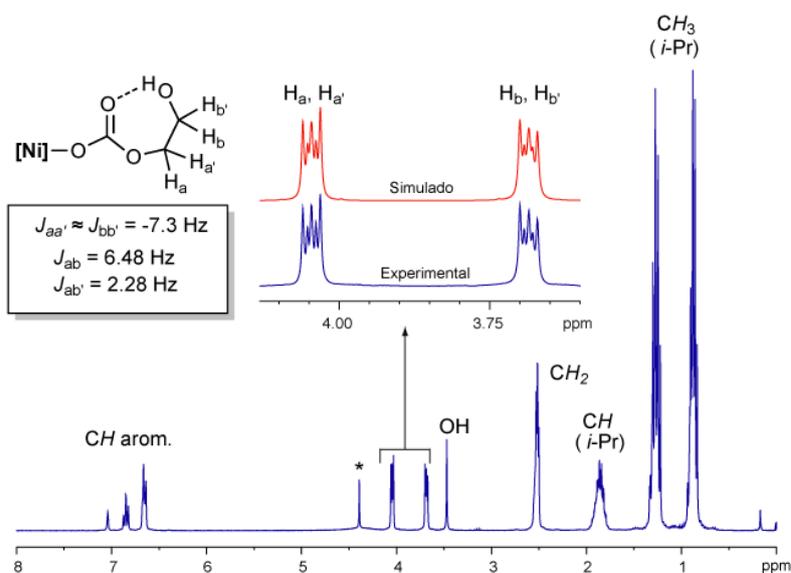


Figura II.21. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ni}]\text{-OCOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. En la ampliación se muestra la simulación de las señales de los grupos $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$. La señal marcada con asterisco es debida a una pequeña cantidad de agua.

⁴⁰ Para el cálculo se ha utilizado el método DAD, con los sustituyentes OH y OCOOR.

En lo que respecta a la estructura del puente de hidrógeno intramolecular, existen en principio tres posibilidades (A, B y C, Figura II.25), ya que cualquiera de los átomos de oxígeno puede actuar como aceptor. La estabilidad relativa de estas estructuras se ha evaluado por medio cálculos DFT (B3LYP, 6-31+G*), que indica que la estructura más estable es la C, en la que actúa como aceptor el oxígeno carbonílico. En la misma figura, se muestran los parámetros más importantes de las estructuras A-C, y se comparan con los correspondientes al complejo de glicóxido. El cálculo indica que la configuración más estable del puente de hidrógeno es la C, cuya energía de estabilización es muy similar a la que se da en el alcóxido de partida. La interacción más débil se da en la estructura A, lo cual se refleja también en la distancia entre los átomos de oxígeno, que es la mayor de todas. Sin embargo, el valor del ángulo diedro en este conformero es el que mejor se ajusta al que se deduce a partir de las constantes de acoplamiento.

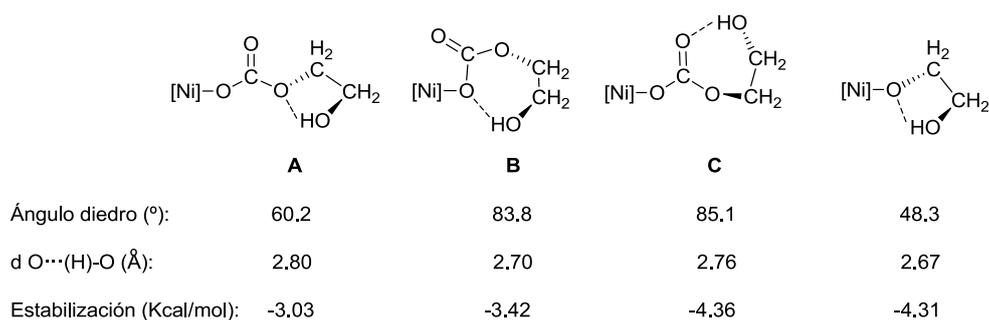


Figura II.25. A-C: Diferentes puentes de hidrógeno intramoleculares que pueden darse en el complejo [Ni]-OCOCH₂CH₂OH, y configuración del complejo precursor [Ni]-OCH₂CH₂OH. Se muestran los parámetros estructurales más importantes y la energía de estabilización por puente de hidrógeno (DFT, B3LYP/6-31+G*).

Así pues, resulta difícil decidir a partir de estos datos cuál es la configuración exacta de esta molécula en disolución. Conviene recordar aquí que ambos métodos tienen sus limitaciones. Por una parte, los

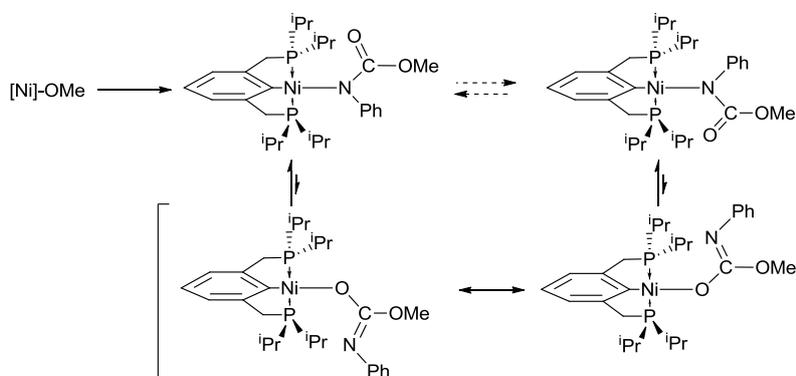
parámetros en los que se basan las correlaciones de Karplus provienen de datos empíricos determinados sobre compuestos orgánicos modelo, y por tanto hay que tomar sus conclusiones como resultados aproximados. Por otro lado, los cálculos DFT muy probablemente tienen una mayor exactitud, aunque se han realizado en fase gaseosa. Aun así, y dado que el disolvente empleado en la práctica es poco polar (C_6D_6), parece razonable concluir que la configuración más favorable del puente de hidrógeno es probablemente la que corresponde a la estructura C.

Además de la inserción de CO_2 , en este trabajo se ha investigado la reacción del complejo [Ni]-OMe con fenilisocianato, $Ph-N=C=O$. El seguimiento de esta reacción por RMN de ^{31}P muestra que es prácticamente instantánea, y origina un único producto caracterizado por una señal a δ 52.6 ppm. Las pequeñas cantidades del complejo hidróxido presentes en la muestra reaccionan también, originando una señal secundaria a δ 56.5 ppm. El origen de esta última ha sido confirmado haciendo reaccionar una muestra pura de [Ni]-OH con PhNCO en un tubo de RMN.

El producto de la inserción de PhNCO es más estable que los complejos alquilcarbonato y se mantiene estable al concentrar sus disoluciones, lo cual permite purificarlo por recristalización. A la temperatura ambiental, el espectro de RMN de 1H de este compuesto presenta varias señales anchas, en especial las que corresponden a los grupos isopropilo del ligando *pinza*, y también la señal de los protones *orto* del grupo fenilo que procede del isocianato. Esta señal, que ha sido identificada por medio del espectro bidimensional COSY, aparece a campo bajo (δ 8.79 ppm). La inserción del PhNCO en los enlaces Ni-O puede, en principio, originar dos tipos de productos, según el metal quede enlazado al ligando a través del átomo de nitrógeno (estructura *k-N*, [Ni]-N(Ph)COOMe,) o de uno de los átomos de oxígeno (*k-O*, [Ni]-OC(=NPh)OMe). Tanto el desapantallamiento de los átomos de hidrógeno *orto* del grupo N-Ph, como su implicación en el proceso

fluxional apuntan a que el fragmento metálico se enlaza al átomo de nitrógeno.

El proceso fluxional que se manifiesta en los espectros de RMN de este compuesto es muy probablemente ocasionado por las restricciones que opone el sustituyente Ph al giro del ligando en torno al enlace Ni-N. Al registrar el espectro a temperatura más elevada (55 °C), las señales anchas se resuelven mejor y se observa un único juego de señales para los grupo isopropilo. Es probable que el giro del ligando se vea facilitado por el cambio de coordinación previo desde *k-N* a *k-O*, como se muestra en el Esquema II.15, ya que de este modo se evita el considerable impedimento entre el grupo NPh y los sustituyentes isopropilo.

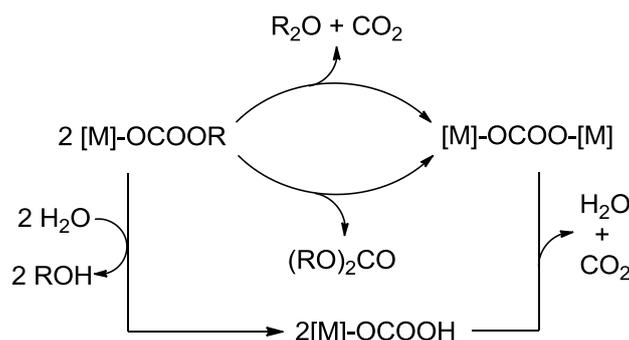


Esquema II.15 Reacción del complejo [Ni]-OMe y PhNCO, y mecanismo propuesto para explicar la fluxionalidad del producto.

II.4.4 Estabilidad térmica de los complejos alquilcarbonato, $[M]-OCOR$.

La acusada tendencia de los complejos alquilcarbonato a evolucionar hacia los correspondientes carbonatos plantea la cuestión del destino final de los grupos alcóxido. La analogía de este proceso con la descomposición de los bicarbonatos, que eliminan agua y CO_2 , sugiere que éstos podrían acabar en forma de éter, R_2O , y CO_2 o bien de carbonato de alquilo $(RO)_2CO$, que sería similar al ácido carbónico,

(HO)₂CO. Sin embargo, este proceso se podría deber a que los complejos de alquilcarbonato reaccionan de manera reversible con trazas de agua para dar lugar a los correspondientes bicarbonatos, que se descompondrían emitiendo CO₂ a medida que se elimina el disolvente bajo presión reducida (Esquema II.16). Con objeto de detectar e identificar los productos que se forman de este proceso, se estudió el comportamiento de los derivados alquilcarbonato de níquel [Ni]-OCOOR (R = Me, *i*Pr, CH₂CH₂OH) en disolución en C₆D₆. No se observaron cambios tras calentar a 100 °C durante más de 12 h las disoluciones del metóxido o del isopropóxido en tubos de RMN herméticamente cerrados con llaves de PTFE, lo que indica que la liberación de los productos volátiles es una condición necesaria para que tenga lugar la transformación de estos compuestos en el carbonato binuclear. No obstante, el complejo [Ni]-OCOOCH₂CH₂OH exhibe un comportamiento diferente, que se describe al término de esta sección.



Esquema II.16. Posibles rutas para la transformación de alquilcarbonatos en carbonatos. Sólo la ruta hidrolítica (parte inferior) es operativa en este sistema.

Para demostrar el papel de las especies volátiles, y tratar de reducir al mismo tiempo en lo posible la influencia de las trazas de agua en el sistema, se diseñó el experimento que se muestra en la Figura II.26. En este caso, la muestra del complejo Ni-OCOOR (0.025 mmol), disuelta en 0.6 ml de tolueno-*d*₈, se coloca en un tubo de RMN cerrado

con un septum, perforado con una aguja subcutánea muy fina, con objeto de permitir el intercambio de gases. El tubo de muestra se colocó en el interior de un tubo Schlenk cerrado con un septum perforado a su vez con una aguja hipodérmica, a través del cual se hace pasar un flujo débil de gas inerte. El sistema se calienta en un baño de aceite termostatzado a 100 °C durante varias horas, extrayendo la muestra del tubo a intervalos regulares para tomar espectros de RMN.

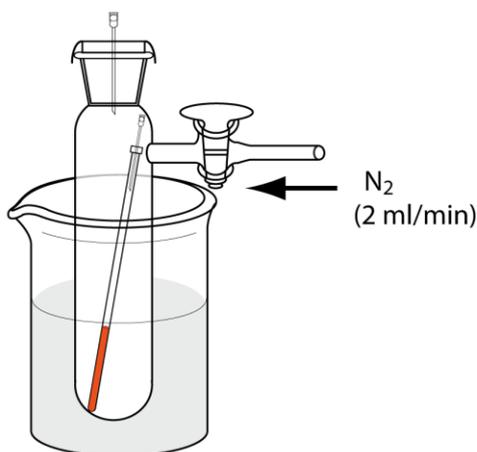


Figura II.26.

Bajo las condiciones anteriores, la transformación $[\text{Ni}]\text{-OCOOMe}$ en $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$ comienza a ser evidente al cabo de 2.5 h, y se completa en 15 h, pero no se pudo detectar la formación de éter dimetílico o de carbonato de metilo. Puesto que estas sustancias son volátiles y podrían escapar del sistema, se decidió estudiar el comportamiento de otros complejos alquilcarbonato ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$ o $\text{}^n\text{Bu}$). Sin embargo, tampoco en estos experimentos se detectaron los correspondientes éteres, carbonatos o alcoholes en las muestras de RMN. Una hipótesis que permitiría explicar estos resultados negativos es que, al permitir el intercambio de gases de la muestra con el exterior, tiene lugar la descarboxilación parcial del alquilcarbonato para dar el correspondiente

alcóxido, el cual podría reaccionar con el alquilcarbonato de partida. Esta reacción conduciría al carbonato binuclear, y a una mezcla de diversos productos volátiles que escaparían a la detección. Esta posibilidad ha sido descartada también, puesto que al calentar en tubo cerrado una disolución de [Ni]-OCOOME y [Ni]-OMe en proporción 1:1, no se observó la formación de $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$ sino tan sólo la descomposición del metóxido, que tiene lugar tal y como se ha descrito en la Sección II.3.2.

A la vista de los resultados, cabe concluir que la causa más probable de la transformación de los complejos alquilcarbonato en carbonato es la presencia de pequeñas cantidades de agua que se encuentran en las paredes del material de vidrio, en el disolvente o en la corriente gaseosa. El agua reacciona con el alquilcarbonato formando el correspondiente derivado bicarbonato y alcohol, como se muestra en la parte inferior del Esquema II.16. Esta reacción se describe con mayor detalle en la Sección II.4. El complejo de bicarbonato no es estable a la temperatura del experimento, descarboxilándose parcialmente para formar el complejo carbonato, y el CO_2 es eliminado por la corriente de gas inerte. Aunque esto puede resultar un tanto sorprendente en el caso de los alcoholes más pesados, por ejemplo el *n*-butanol (punto de ebullición 117 °C, similar al del tolueno), en un experimento de control se pudo constatar que esta sustancia escapa por completo del sistema al cabo de algunas horas bajo las condiciones del experimento.

Para confirmar que el único subproducto de la descarboxilación de los alquilcarbonatos es el alcohol, y que por tanto este proceso requiere la presencia de agua, se realizó otro experimento, consistente en evaporar bajo presión reducida una disolución de 12 mg (0.025 mmol) complejo [Ni]-OCOOME en C_6D_6 , recogiendo el disolvente en una trampa pequeña a la temperatura del nitrógeno líquido, como se muestra en la Figura II.27. Tras determinar que el residuo sólido contenía una mezcla 5:1 de [Ni]-OCOOME y $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$, se analizó el disolvente por RMN, observándose únicamente la presencia de MeOH.

Así pues, la descomposición del complejo de metilcarbonato se puede expresar como se muestra en la Ec. II.19.

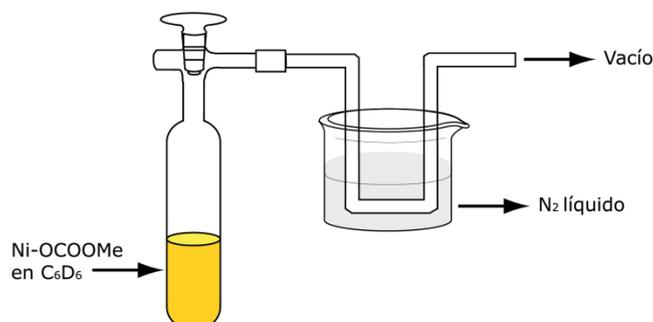
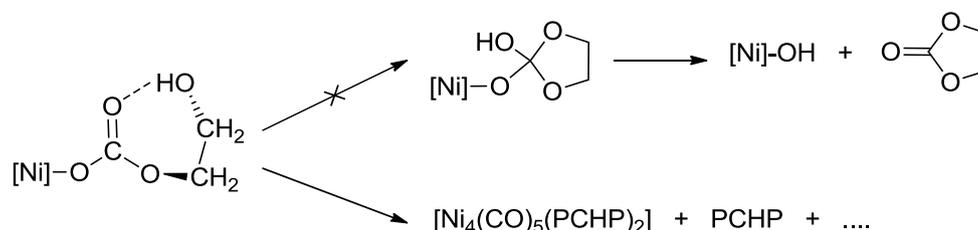


Figura II.27.

Como se ha mencionado con anterioridad, el complejo $[\text{Ni}]-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ presenta un comportamiento térmico excepcional, ya que éste complejo es el único de los alquilcarbonatos que se descompone al ser calentado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en C_6D_6 en un tubo de RMN cerrado. El proceso es lento y toma 4 días para completarse (Esquema II.17). La descomposición de este complejo reviste un interés especial, ya que la eliminación del carbonato de alquilo cíclico (carbonato de etileno) podría ser favorable por tratarse de un proceso intramolecular. Sin embargo, el análisis por RMN de los productos formados tras la descomposición de la muestra no permitió identificar ningún producto orgánico conocido. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indica la formación de una cantidad sustancial del producto $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHP})_2]$, junto con PCHP libre y cantidades menores de especies desconocidas. Al calentar el complejo en el dispositivo de la Figura II.26, se observaron las mismas señales en el espectro de RMN de ^{31}P , salvo que en este caso no se formó el complejo carbonilo, probablemente debido a que el sistema permite la eliminación de CO. Estos resultados sugieren que el complejo $[\text{Ni}]-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ se descompone a través de una ruta específica,

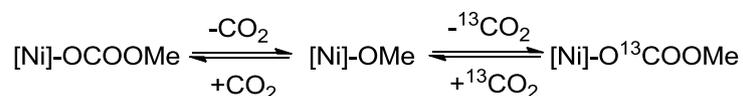
que aparentemente no requiere la eliminación previa de CO₂ e implica en último término la rotura y deshidrogenación del fragmento etilenglicólico hasta CO, si bien los datos de que disponemos no permiten establecer con mayor precisión la naturaleza de esta transformación.



Esquema II.17

II.4.5 Reversibilidad de la inserción de CO₂ en los enlaces M-O.

Aunque la descarboxilación total o parcial de los complejos de bicarbonato constituye una firme evidencia de que la inserción de CO₂ en los enlaces [M]-OH es un proceso reversible, en lo que antecede no se han presentado pruebas directas que demuestren que los [M]-OR se comporten de la misma manera, debido a la complicación que supone la sensibilidad de estos últimos a las trazas de humedad. Con el fin de establecer con seguridad la reversibilidad de dicho proceso de inserción, se investigó la reacción de intercambio del complejo [Ni]-OCOOME con ¹³CO₂. El mecanismo más sencillo a través del cual se puede producir el intercambio de CO₂ implica la eliminación reversible de CO₂, como se indica en el Esquema II.18.



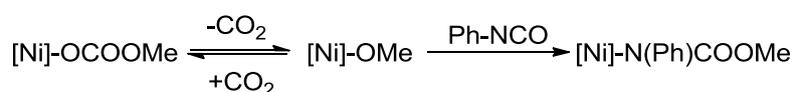
Esquema II.18

Cuando se burbujean unos 2 ml de este gas a través de una disolución de dicho complejo en C_6D_6 , y a continuación se registra su espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, se observa que la señal correspondiente al grupo carbonilo de este complejo, (δ 158.1 ppm), incrementa su intensidad de manera notable. Como cabría esperar, adiciones sucesivas de $^{13}CO_2$ hacen aumentar más aún la intensidad de la señal. Empleando la señal de uno de los grupos Me isopropílicos como referencia interna (δ 18.0 ppm), se determinó que la primera adición de $^{13}CO_2$ conduce a un enriquecimiento del 10 %, aproximadamente. Aunque el resultado parece confirmar el mecanismo que se describe en Esquema II.18, se llevó a cabo un experimento de control que arroja dudas sobre la validez de esta conclusión. Si el mecanismo de inserción reversible fuese responsable del intercambio de $^{13}CO_2$, este sería mucho más difícil o no tendría lugar al tratar el $[Ni]_2(CO)_3$ con $^{13}CO_2$, ya que aquí la eliminación de CO_2 exigiría la formación de una especie oxo $[Ni]_2O$, de la cual no existen precedentes. Sin embargo, al pasar una corriente de $^{13}CO_2$ a través de una disolución de dicho compuesto en C_6D_6 se produce un incremento similar de la intensidad de la resonancia de ^{13}C del carbonilo del carbonato. En estos experimentos se observó también la formación de pequeñas cantidades del complejo $[Ni]-OCOOH$, a pesar de que se trató de secar rigurosamente el $^{13}CO_2$.⁴¹ En cualquier caso, la presencia de $[Ni]-OCOOH$ parece proporcionar una ruta alternativa para el intercambio de CO_2 que parece ser sumamente eficaz. Esta ruta podría explicar por sí sola el comportamiento del complejo $[Ni]-OCOOMe$, ya que las muestras de este compuesto siempre contienen pequeña cantidad de bicarbonato.

Finalmente, la inserción reversible de CO_2 pudo ser constatada por medio de otro experimento. Como se recordará, el $PhNCO$ reacciona con los alcóxidos e hidróxidos de manera semejante al CO_2 , pero de

⁴¹ Las muestras de $^{13}CO_2$ se almacenaron durante más de dos meses sobre H_2SO_4 concentrado o P_2O_5 , pero en ningún caso dejó de producirse algo de $[Ni]OCOOH$.

manera irreversible. La adición de un equivalente este heterocumuleno a una disolución de [Ni]-OCOOME en C₆D₆ conduce al desplazamiento del CO₂ insertado, y a la transformación de este compuesto en el correspondiente derivado de la inserción, [Ni]-N(Ph)COOME, alcanzando un 40 % en los primeros instantes después de la mezcla de los reactivos.⁴² El mecanismo de esta reacción sería el que se muestra en el Esquema II.19. En este caso se puede descartar que la formación del producto tenga lugar a través de las pequeñas cantidades de [Ni]-OCOOH presentes en la muestra, ya que la reacción de este último con CO₂ conduce a un producto diferente, de manera también irreversible.



Esquema II.19.

II.4.6 Estudio computacional del mecanismo de la inserción de CO₂ en los enlaces [M]-OR

Para completar nuestros estudios acerca de la inserción de CO₂ en los complejos de tipo *pinza*, se ha desarrollado un modelo computacional de dicho proceso mediante técnicas DFT al nivel B3LYP/6-31+G*, en el cual se ha simplificado la estructura de los complejos sustituyendo los grupos ⁱPr por Me. Este estudio se ha llevado a cabo de manera independiente al resto del trabajo experimental de esta Memoria, por lo que aquí solo se expondrán los resultados más relevantes. Muy recientemente, Holm ha publicado un estudio combinado teórico y experimental sobre el mecanismo de inserción de

⁴² El proceso de desplazamiento de CO₂ por PhNCO se ve probablemente ralentizado al quedar CO₂ libre en el medio de reacción, y no porque se alcance una situación de equilibrio químico. Se ha comprobado que la reacción inversa no tiene lugar cuando una muestra pura de [Ni]-NPhOCOOME se trata con CO₂.

CO₂ en complejos hidróxido de níquel aniónicos que contienen ligandos *pinza* 2,6-piridindicarboxamido.^{36d,f} Nuestras conclusiones y las de ese estudio son plenamente consistentes.

El proceso de inserción de CO₂ se ha modelado siguiendo las grandes líneas trazadas por Darensbourg quien, sobre la base de datos experimentales y por analogía con la reacción de inserción de CO₂ en enlaces M-H, propuso que los alcóxidos reaccionan con CO₂ a través de un mecanismo concertado, que implica el estado de transición cíclico que se muestra en la Figura II.28.⁴³ En este estado de transición, la formación de los nuevos enlaces RO-CO₂ y M-OCO es simultánea con la rotura del enlace M-OR. Este mecanismo es cualitativamente distinto de la inserción migratoria, ya que el CO₂ no se coordina previamente al metal. Así pues, la diferencia clave entre ambos mecanismos es que la inserción concertada de CO₂ no precisa la existencia de una vacante de coordinación previa en el centro metálico.

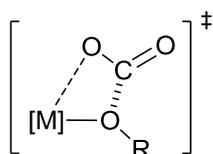
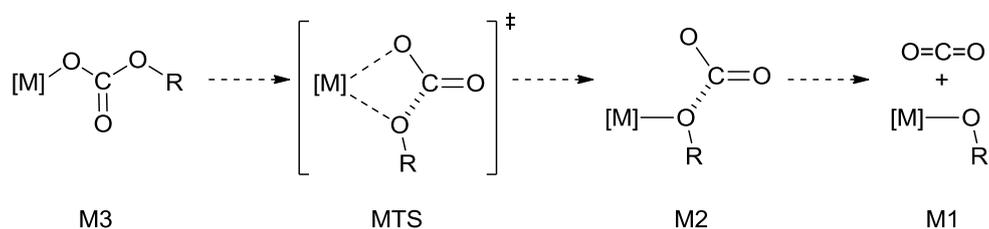


Figura II.28. Estado de transición propuesto para la inserción de CO₂ en enlaces M-OR.

Partiendo de estas ideas, investigamos el proceso siguiendo la secuencia inversa (Esquema II.20), es decir, partiendo de la geometría del producto final de inserción (M3), calculamos una serie de estructuras a las que se impuso la distancia entre el átomo de oxígeno sustituido OR al átomo metálico, forzando la aproximación gradual de ambos centros.

⁴³ a) D. J. Darensbourg, K. M. Sánchez, J. H. Ribenspies, A. L. Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7904. b) D. J. Darensbourg, B. L. Mueller, C. J. Bischoff, S. S. Chojnacki, J. H. Ribenspies, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2418. c) D. J. Darensbourg, W.-Z. Lee, A. L. Phelps, E. Guidry, *Organometallics*, **2003**, *22*, 5585.

A medida que éstos se acercan, la distancia de enlace entre el oxígeno del grupo OR y el carbono carbonílico aumenta. De forma paralela, la energía del sistema aumenta, pasa por un máximo y vuelve a disminuir. La geometría en este punto corresponde aproximadamente a la del estado de transición (MTS), cuya estructura se optimizó sin restricciones. Al continuar el proceso de acercamiento del grupo OR al metal al metal se observó que la energía del sistema pasa por un suave mínimo local, antes de que las moléculas de alcóxido y del CO₂ se disocien por completo. En ese punto la distancia C-O aún corresponde a una situación de enlace, pero la interacción del oxígeno terminal del fragmento CO₂ con el metal desaparece por completo. Al optimizar la estructura sin restricciones de la geometría se identificó una nuevo punto estacionario (M2) que corresponde a un complejo en el que el CO₂ acepta densidad electrónica desde el oxígeno del grupo alcóxido o hidróxido. Las estructuras de los complejos de alcóxido y del CO₂ (M1) se optimizaron de manera independiente. Por último, se llevaron a cabo cálculos de frecuencias de vibración de las estructuras M1, M2, M3 y MTS, los cuales permitieron verificar que todas ellas corresponden a puntos estacionarios en la superficie de energía potencial.



Esquema II.20 Secuencia de pasos investigada en el cálculo DFT. De izquierda a derecha disminuye la distancia M-OR. El proceso real corresponde a la inversa de esta secuencia (M1 a M3).

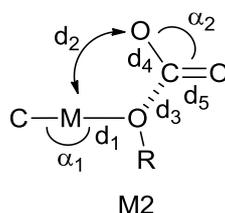
Los estados de transición se caracterizan por poseer un único modo normal de vibración, cuya frecuencia es imaginaria, y que

representa el movimiento del sistema a lo largo de la coordenada de reacción. Este cálculo permitió asimismo determinar las correcciones correspondientes a la energía del punto cero, térmica y entrópica, a partir de las cuales se calculan las energías libres de reacción en fase gaseosa.

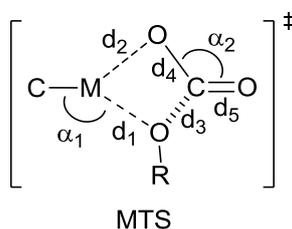
En la Figura II.29 se representan algunos parámetros métricos y los órdenes de enlace (de Löwdin) más relevantes de los intermedios M2 y de los estados de transición MTS. La interacción entre el CO₂ y el átomo de oxígeno del hidróxido o alcóxido que se da en M2 corresponde a la donación de uno de los pares de electrones del átomo de oxígeno hacia uno de los orbitales π^* vacíos de la molécula de CO₂. La interacción es débil (los órdenes de enlace son fraccionarios) pero significativa, como indica la desviación de la linealidad del fragmento O=C=O ($\alpha_1 \approx 140^\circ$). Ambos enlaces C-O son similares entre sí, y son algo más largos que en la molécula de CO₂ libre (1.17 Å). Tanto las distancias d_3 como los ordenes de enlace correspondientes indican que la interacción del grupo OR con el CO₂ incrementa su intensidad en el orden Ni-OH < Ni-OMe < Pd-OH < Pd-OMe, lo que sugiere que los derivados de paladio son más nucleófilos que los de níquel, y que los metóxidos lo son más que los hidróxidos.

En el estado de transición MTS la intensidad de la donación electrónica hacia el fragmento CO₂ es mayor que en M2, hasta el punto que se puede considerar que el enlace C-O se encuentra ya completamente formado. Al mismo tiempo, uno de los átomos de oxígeno del CO₂ interacciona con el centro metálico. Este nuevo enlace se forma a expensas del enlace original M-OR. El movimiento del sistema desde M2 a M3 implica el paso del átomo de oxígeno procedente del CO₂ desde una posición axial hacia el plano principal de la molécula, mientras que el enlace M-OR sale de dicho plano en dirección a la posición axial contraria. Por tanto, la geometría del centro metálico es aproximadamente bipiramidal trigonal, con ambos enlaces M-O situados

en el plano ecuatorial de ésta. Esto se refleja, por ejemplo, en el ángulo α_1 , que pasa de casi 180° en M2 a unos 160° en MTS. Comparando las distancias d_1 y d_2 , o los órdenes de enlace correspondientes, se puede ver que el nuevo enlace M-O que se está formando presenta un grado de formación algo menor que el enlace M-OR que se rompe, lo que indica que, como corresponde a un proceso exotérmico (la inserción de CO_2 en el enlace M-O) y de acuerdo con el postulado de Hammond, el estado de transición se asemeja más M2 que a M3, es decir, se trata de un estado de transición temprano.



M-OR	α_1	α_2	$d_1/\text{O.E.}$	d_2	$d_3/\text{O.E.}$	$d_4/\text{O.E.}$	$d_5/\text{O.E.}$
Ni-OH	178.0	143.1	1.93/0.6	3.35	1.66/0.7	1.22/2.0	1.21/2.1
Ni-OMe	178.7	141.0	1.96/0.5	2.80	1.60/0.7	1.23/2.0	1.21/2.1
Pd-OH	177.9	138.9	2.18/0.5	3.36	1.56/0.9	1.23/2.0	1.22/2.0
Pd-OMe	179.9	138.1	2.20/0.5	3.13	1.57/0.8	1.23/1.9	1.22/2.0



M-OR	α_1	α_2	$d_1/\text{O.E.}$	$d_2/\text{O.E.}$	$d_3/\text{O.E.}$	$d_4/\text{O.E.}$	$d_5/\text{O.E.}$
Ni-OH	165.7	136.9	2.14/0.4	2.37/0.3	1.48/1.0	1.25/1.8	1.22/2.0
Ni-OMe	162.8	136.1	2.15/0.4	2.32/0.3	1.48/1.0	1.26/1.8	1.22/2.0
Pd-OH	164.7	134.8	2.43/0.3	2.62/0.2	1.46/1.0	1.25/1.8	1.23/2.0
Pd-OMe	164.7	134.7	2.41/0.3	2.59/0.2	1.47/1.0	1.26/1.8	1.23/2.0

Figura II.29 Distancias (\AA), ángulos ($^\circ$) y órdenes de enlace (Löwdin) en los aductos intermedios (M2) y estados de transición (MTS) para la inserción de CO_2 en los complejos hidróxido y alcóxido.

La Figura II.30 muestra los perfiles de energía calculados para la inserción de CO₂ en los enlaces M-OH y M-OMe. Se incluyen los datos correspondientes a la energía electrónica total del sistema (ΔE), así como las variaciones de energía libre (ΔG). Los cálculos confirman que la inserción de CO₂ en los enlaces M-OR es exotérmica en los cuatro procesos estudiados. Los balances de energía neta del proceso de inserción indican que el proceso resulta más exotérmico para los complejos de paladio que para los de níquel, y más para los metóxidos que para los hidróxidos. Esto confirma la nucleofilia se incrementa en el orden Ni-OH < Ni-OMe < Pd-OH < Pd-OMe y es consistente con las conclusiones que se extraen del análisis de las estructuras de M2 y MTS. En términos de energía electrónica, la formación de M2 es muy favorable respecto a los reactivos iniciales (unas 5-6 Kcal/mol para los compuestos de Ni y 8-10 Kcal/mol los de Pd). La estabilización de M2 respecto a M1 es algo mayor que la barrera de energía que conduce a MTS, por lo que estos datos indicarían que el paso de M1 a M3 apenas tendría barrera de energía. Sin embargo, esta situación cambia de manera sustancial al considerar el factor entrópico, ya que este hace que la formación de M2 sea endotérmica ($\Delta G > 0$). Las restantes etapas del proceso son unimoleculares y se ven poco afectadas por este factor, por lo que la barrera de energía (ΔG^\ddagger) respecto a los estados iniciales es sustancial, de 7 a 11 Kcal/mol. Aun así, éstas resultan lo suficientemente pequeñas para que las reacciones de inserción tengan lugar de manera prácticamente instantánea a la temperatura ambiental, en buen acuerdo con las observaciones experimentales. Estas barreras de energía decrecen en el mismo orden que aumenta el carácter exotérmico de la reacción, confirmando el orden de nucleofilia anteriormente indicado. Se puede ver asimismo que las diferencias de energía entre hidróxidos y alcóxidos son algo más acusadas para los complejos de Ni y que para los de Pd.

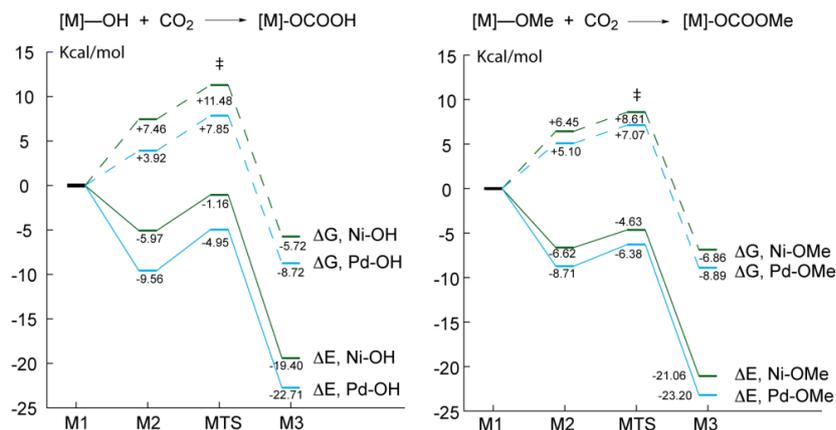
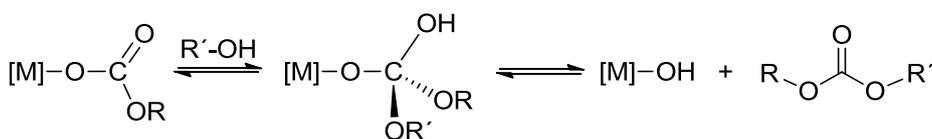


Figura II.30. Perfil de energías para la inserción de CO₂ en los enlaces M-OH (izquierda) y M-OMe (derecha). Las cifras representan el valor de la energía del sistema en cada estado de la reacción. Las líneas continuas se refieren a la energía electrónica, y las discontinuas a la variación de energía libre.

Los cálculos indican también que el proceso de inserción de CO₂ debe ser reversible en todos los casos. La magnitud de la barrera de energía para este proceso de desinserción se calcula como la diferencia entre la energía del estado de transición MTS y la energía del alquilcarbonato, M3. Por ejemplo, para el bicarbonato de níquel, ésta sería 11.5 - (-5.7) = 17.2 Kcal/mol, un valor suficientemente bajo para que la descarboxilación ocurra de manera espontánea a la temperatura ambiente, en buen acuerdo con los resultados experimentales. La barrera de energía para el bicarbonato de paladio es ligeramente menor 16.6 Kcal/mol, aunque el proceso resulta menos favorable desde el punto de vista termodinámico. La descarboxilación de los metóxidos presenta barreras de energía similares (Ni, 15.5; Pd, 16.0 Kcal/mol), por lo que también ocurren con facilidad a la temperatura ambiente.

II.5. REACCIONES DE LOS COMPLEJOS CARBONATO, BICARBONATO Y ALQUILCARBONATO CON ALCOHOLES.

En la etapa final del ciclo catalítico propuesto al comienzo de este capítulo, el complejo alquilcarbonato reacciona con el alcohol, liberando una molécula de carbonato de alquilo (producto final) y regenerando el complejo hidróxido. Esta etapa corresponde a un proceso de acilación, análogo a una reacción de transesterificación en la que el alcohol debe actuar como nucleófilo, atacando el carbono central de la función carbonato como se muestra en el Esquema II.21.



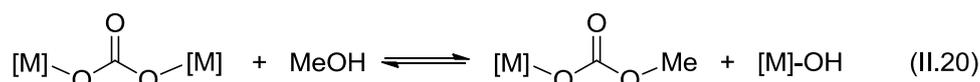
Esquema II.21

Como se ha adelantado ya, este proceso es el único que no tiene lugar de manera espontánea, por lo que lo que se puede afirmar con seguridad que es en esta etapa donde se encuentran las causas por las los alcóxidos monómeros que estamos estudiando no catalizan la reacción de carboxilación de alcoholes. Con objeto de esclarecer las causas por las que esta reacción no tiene lugar, se han investigado las reacciones de los distintos tipos de especies carboxiladas con CO₂, incluyendo no sólo los complejos de alquilcarbonato, sino también los carbonatos binucleares y los bicarbonatos.

II.5.1. Reacción de los complejos carbonato con metanol.

Cuando una muestra de 0.1 mmol del complejo [Ni]₂CO₃ en 0.6 ml de C₆D₆ se le añaden 2 equiv. de metanol a la temperatura ambiente, y a continuación se registra su espectro de RMN de ³¹P{¹H}, se observa

que a la señal original del complejo carbonato (δ 55.5 ppm) se le añaden dos nuevas resonancias a δ 55.9 y 56.5 ppm que corresponden, respectivamente, a los complejos [Ni]-OH y [Ni]-COOMe. La identidad de estas señales se confirma en el espectro de ^1H . La formación de estos productos en cantidades comparables sugiere que el proceso que tiene lugar es la rotura una de las funciones [M]-OCO- presentes en el complejo carbonato, y su sustitución por un grupo éster, como se indica en la Ec. II.20.



El resultado anterior presenta interés desde el punto de vista de la producción de carbonato de metilo, ya que ésta tendría lugar si fuese posible reproducir el mismo proceso en la unidad metal-carbonato restante. Sin embargo, no se ha obtenido ninguna evidencia de que esto sea posible. Como se indicó en la Sección II.1 (Esquema II.3), la formación de carbonato de metilo en estas condiciones, aunque sea a nivel de trazas, se ha descartado sobre la base de experimentos de marcaje isotópico. En la Figura II.31 se muestran los cambios que se producen en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla $[\text{Ni}]_2(\text{CO})_3/\text{MeOH}$ cuando se trata de impulsar la reacción entre ambos elevando la temperatura, o bien aumentando la proporción de metanol. Al aumentar la temperatura, el efecto más llamativo es el aumento de la intensidad relativa de la señal del complejo $[\text{Ni}]_2(\text{CO})_3$ a expensas de las demás, que casi desaparecen en el espectro registrado a 75 °C. Asimismo, se observa que las señales de los complejos [Ni]-OH y [Ni]-OCOOMe se ensanchan, y la primera de ellas se desplaza a campo alto progresivamente. En un experimento independiente se ha comprobado que la deriva de la señal de ^{31}P del hidróxido con la temperatura es una propiedad característica de este compuesto. Estos cambios son reversibles, y el espectro recupera su forma original cuando se registra

de nuevo a la temperatura ambiente. Ante todo, el aumento de la intensidad de la señal del carbonato indica que el equilibrio II.20 retrocede al elevar la temperatura. Sin embargo, el ensanchamiento de las señales de los complejos [Ni]-OCOOMe y [Ni]-OH es también muy significativo, y se entiende mejor cuando examinamos el espectro de la parte superior de la figura, que se obtiene al añadir un exceso de metanol (10:1) al carbonato a la temperatura ambiente. En estas condiciones, el equilibrio se desplaza consumiendo casi todo el complejo carbonato, pero además de las señales correspondientes a los complejos [Ni]-OCOOMe y [Ni]-OH, se observa con claridad en este espectro la del metóxido [Ni]-OMe. Este hecho no es sorprendente en sí mismo, ya que los complejos hidróxido y metóxido se equilibran entre sí en presencia de metanol. Sin embargo, la detección del metóxido permite constatar que este último forma parte también del sistema en equilibrio y, en efecto, su señal se observa también, aunque muy débilmente, en el espectro de la mezcla $[\text{Ni}]_2(\text{CO}_3) + \text{MeOH}$ 1:2 a la temperatura ambiente, pero al elevar la temperatura desaparece de la línea base, debido al aumento de la velocidad de intercambio. El complejo metilcarbonato [Ni]-OCOOMe se equilibra también con el [Ni]-OMe libre través de la eliminación reversible de CO_2 , y por tanto el ensanchamiento de las señales del espectro es debido al intercambio mutuo de todas las especies presentes en el sistema.

Al realizar el mismo experimento con el carbonato binuclear de paladio, $[\text{Pd}]_2\text{CO}_3$, se observan efectos similares, aunque con ligeras diferencias respecto al sistema análogo de Ni (Figura II.32). En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de una muestra $[\text{Pd}]_2\text{CO}_3$ a la que se han añadido 2 equivalentes de MeOH, se observan a 25 °C dos señales correspondientes a los complejos $[\text{Pd}]_2\text{CO}_3$ y [Pd]-OCOOMe, pero no la del hidróxido. Sin embargo, esta última se hace visible al enfriar la muestra, junto con la del [Pd]-OMe. Como se puede ver en la figura, los cambios de anchura y desplazamiento químico de estas señales

recuerdan el comportamiento del sistema de Ni, aunque aquí el proceso de intercambio es algo más rápido. Asimismo, se puede comprobar que la intensidad de las señal de [Pd]-OH y [Pd]-OCOOME no son iguales, sino que la primera es claramente menor. Esto constituye otra indicación de que ambos compuestos no se forman en partes iguales a partir del carbonato binuclear, sino que forman parte de un sistema en equilibrio en el cual participa también el complejo [Pd]-OMe. Si se observa con atención la Figura II.31 se puede apreciar que también en el sistema de Ni la señal del hidróxido es algo menor que la de [Ni]-COOME, aunque la disparidad es aquí menos llamativa porque la proporción de metóxido en el equilibrio es pequeña. Esto es debido a que el la el equilibrio entre metóxido e hidróxido favorece menos al primero en el sistema de Ni que en el de Pd (Sección II.2.1).

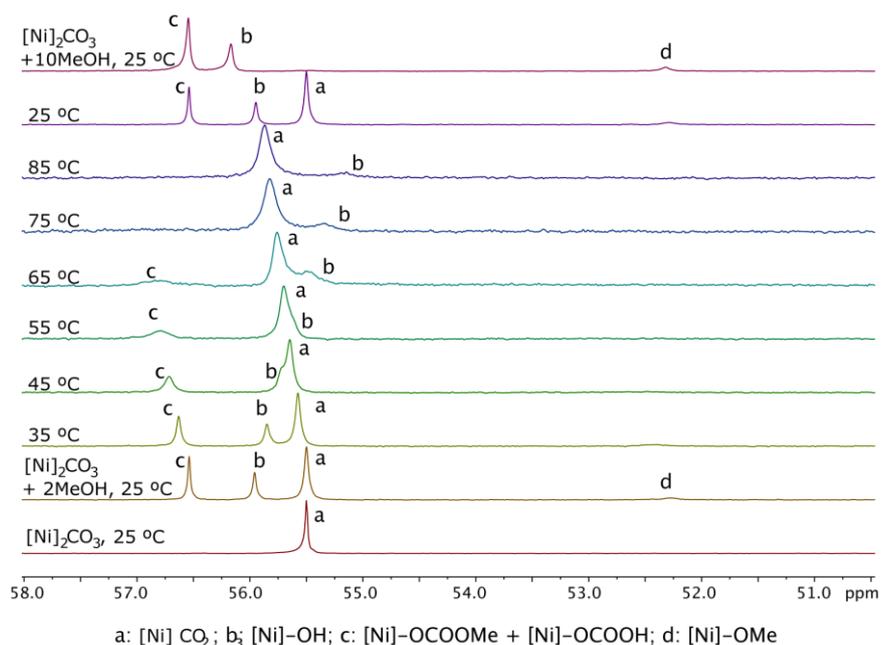


Figura II.28. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$ (inferior), y efecto de la adición de 2 equiv de MeOH a diferentes temperaturas. El espectro superior corresponde a la mezcla $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3 + \text{MeOH}$ 1:10 a 25 °C.

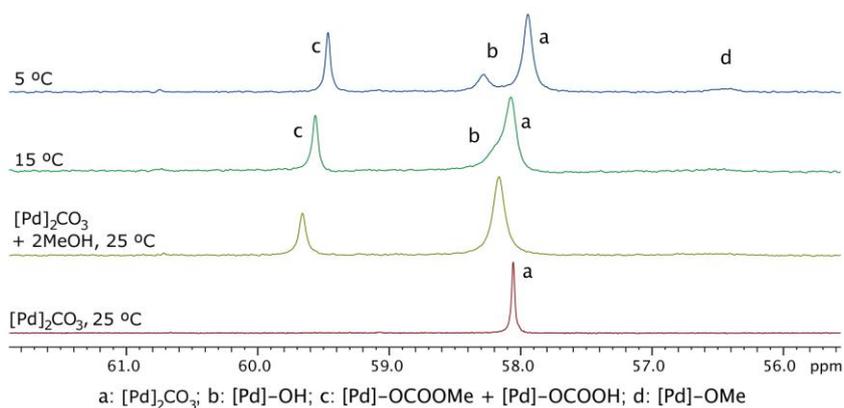
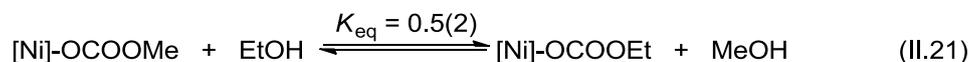


Figura II.29. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Pd}]_2\text{CO}_3$ (inferior), y efecto de la adición de 2 equiv de MeOH a diferentes temperaturas.

II.5.2. Reacciones de alquilcarbonatos y bicarbonatos con alcoholes.

Al discutir la estabilidad de los complejos alquilcarbonato de Ni y Pd, se mencionó que éstos reaccionan fácilmente con agua, produciendo los correspondientes bicarbonatos. El proceso es muy general, ya que estos complejos reaccionan también con alcoholes, originando mezclas en equilibrio de los correspondientes alquilcarbonatos. Por ejemplo, el complejo $[\text{Ni}]\text{-OCOOMe}$ intercambia de manera reversible el grupo OMe por OEt (Ec II.21). La constante de este equilibrio se determinó a partir de las intensidades de las señales de ^{31}P a medida que se adicionan sucesivas cantidades de EtOH a una disolución de concentración conocida de $[\text{Ni}]\text{-OCOOMe}$ en C_6D_6 . Su valor, 0.5(2), es próximo a la unidad e indica que el derivado $[\text{Ni}]\text{-COOME}$ es solo ligeramente más estable que su análogo de etilo. Desde un punto de vista formal, se puede considerar que este proceso es una reacción de transesterificación, pero llama la atención que el equilibrio entre $[\text{Ni}]\text{-OCOOMe}$ y $[\text{Ni}]\text{-OCOOEt}$ se alcance en pocos minutos a la temperatura ambiente, mientras que un éster orgánico apenas reaccionaría con alcoholes en ausencia de un catalizador adecuado. Desafortunadamente,

en ningún caso hemos observado que esta reacción de intercambio se complete con el intercambio del fragmento [M] por [OR], que llevaría a la formación de carbonatos de alquilo.



La determinación de las constantes de equilibrio para otras reacciones análogas a II.21 permitiría estudiar la influencia del grupo R sobre la estabilidad relativa de los complejos alquilcarbonato. Sin embargo, en la práctica resulta más sencillo obtener esta información estudiando las reacciones de intercambio de los complejos de bicarbonato (Ec. II.22 y Tabla II.4) con alcoholes, ya que estos compuestos se obtienen con relativa facilidad en forma pura, a diferencia de los alquilcarbonatos, que hay que generar en disolución. De nuevo es interesante destacar aquí que, aunque desde un punto de vista formal estas reacciones son esterificaciones, se trata de procesos muy rápidos, prácticamente instantáneos en comparación con la formación de ésteres orgánicos. La medida de K_{eq} para $M = \text{Ni}$ y $R = \text{Et}$, se ha visto dificultada por el solapamiento parcial de las señales de ^{31}P de los complejos bicarbonato y alquilcarbonato. En este caso, su valor se dedujo de manera indirecta, combinando las constantes de equilibrio para $R = \text{Me}$, y para la Ec. II.21.

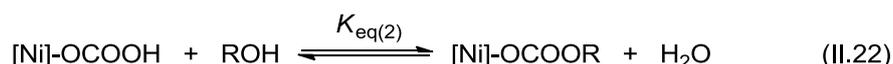
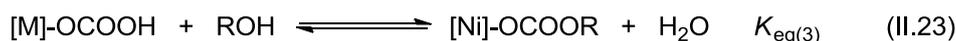
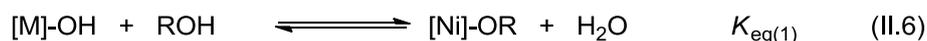
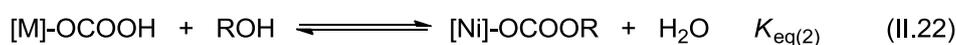


Tabla II.4 Constantes de Equilibrio, $K_{\text{eq}(2)}$.

<i>Alcohol</i>	$K_{\text{eq}(2)}$		
	Me	Et	CH₂CH₂OMe
Ni	2.6(5)	1.3(3)	0,23(4)
Pd	1.7(4)	0.5(1)	0,20(3)

Los datos de equilibrio indican que, en general, la influencia de los grupos R sobre las estabildades de estos compuestos es más bien pequeña y por tanto no existe una preferencia marcada a favor de los alquilcarbonatos o bicarbonatos. No obstante, resulta interesante considerar estos datos junto con las estabildades relativas de los alcóidos que se recogen en la Tabla II.2 (Sección II.2.1). Como se muestra a continuación, combinando las ecuaciones que describen los intercambios entre bicarbonatos y alquilcarbonatos (Ec. II.22) y las de los hidróxidos con alcoholes (Ec. II.6), se obtiene la Ec. II.23, la cual describe un proceso hipotético que permite comparar la tendencia del CO₂ a insertarse en los enlaces M-OH o M-OR a través de su constante de equilibrio, $K_{(3)eq}$.



$$K_{eq(3)} = \frac{K_{eq(2)}}{K_{eq(1)}} \quad (\text{II.24})$$

Tabla II.5 Constantes de Equilibrio, $K_{eq(3)}$.

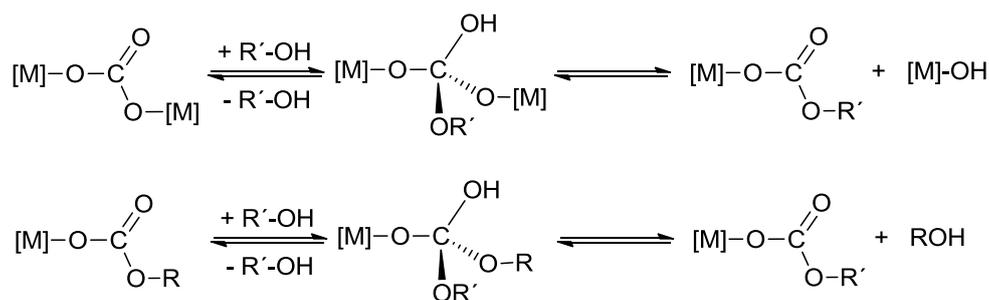
<i>Alcohol</i>	$K_{eq(2)}$		
	Me	Et	CH₂CH₂OMe
Ni	1.6(5) × 10 ²	9(3) × 10 ²	40(8)
Pd	25(9)	26(6)	2.5(9)

Debido que los valores de $K_{(3)eq}$ representan cociente de magnitudes muy dispares, llevan asociadas incertidumbres considerables. Aun así, tomando estos valores con las debidas precauciones, se pueden extraer de ellos algunas conclusiones. En primer lugar, las constantes de equilibrio $K_{(3)eq}$ son muy superiores a la unidad, lo que indica que la inserción de CO₂ es más favorable en los

alcóxidos que en los hidróxidos. Además, esta diferencia es más acusada en los derivados de níquel que en los de paladio. Por último, la introducción de grupos electronegativos en el grupo R (p. ej., el grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$) disminuye la reactividad del alcóxido frente al CO_2 . Como los valores de las constantes $K_{(2)\text{eq}}$ apenas varían con R, las tendencias de $K_{(3)\text{eq}}$ reflejan las de $K_{(1)\text{eq}}$, es decir, las estabilidades relativas de alcóxidos e hidróxidos. Como se discutió en la Sección II.2, esas estabilidades se pueden interpretar teniendo en cuenta el carácter altamente polar del enlace M-OR. Como vemos ahora, esta propiedad domina también la reactividad de dichos compuestos frente al dióxido de carbono, debido a que es reversible y por tanto se encuentra bajo control termodinámico.

II.5.3. Mecanismo de las reacciones de intercambio de los complejos alquilcarbonato, bicarbonato y carbonato.

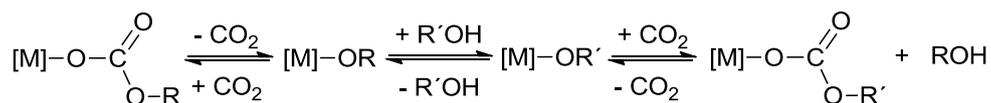
La facilidad con la que tienen lugar las reacciones de intercambio entre los complejos $[\text{M}]\text{-OCOOR}$ y $[\text{M}]\text{-OCOO-}[\text{M}]$ con alcoholes o agua es a primera vista sorprendente, sobre todo cuando se comparan con las reacciones de esterificación o transesterificación típicas. Es bien conocido que los ácidos carboxílicos y sus ésteres suelen reaccionar a través de un mecanismo de sustitución nucleófila sobre el átomo de carbono acílico, que implica la existencia de un intermedio de reacción en el que este átomo adquiere geometría tetraédrica. Si se admite que las reacciones de los complejos de bicarbonato o carbonato de intercambio proceden a través de este tipo de mecanismo, estas reacciones se podrían representar el Esquema II.22. Sin embargo, si esta hipótesis es correcta, resulta sorprendente que en ellas no se formen carbonatos orgánicos, como se sugería el Esquema II.21, ni siquiera a nivel de trazas.

**Esquema II.22.**

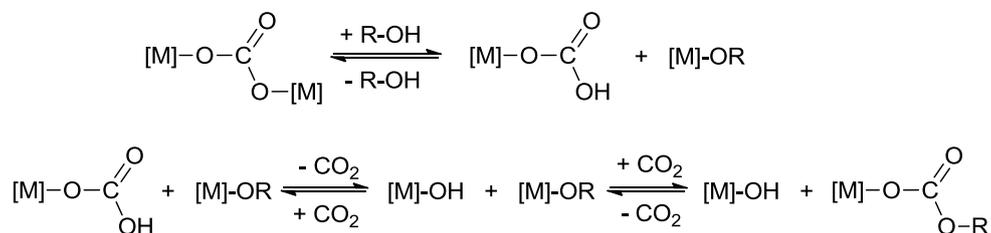
El elemento clave que permite explicar de manera natural la facilidad con la que transcurren estas reacciones y la ausencia de carbonatos orgánicos es la reversibilidad de la inserción de CO_2 . Como se ha indicado, las reacciones del complejo $[\text{Ni}]-\text{OCOOME}$ con $^{13}\text{CO}_2$ y PhNCO , que son también rápidas a la temperatura ambiente, exigen la eliminación de CO_2 y la formación de $[\text{Ni}]-\text{OMe}$ como especie reactiva. La eliminación reversible de CO_2 facilita también las reacciones de intercambio con alcoholes, que tendrían lugar se indica en Esquema II.23.

En el caso de los complejos carbonato (Esquema II.24), el proceso de intercambio comenzaría por el intercambio ácido-base de uno de los fragmentos $[\text{M}]-\text{O}$ con el alcohol, lo cual conduciría en primer término a la formación de bicarbonato y del alcóxido. Sin embargo, este proceso va seguido de manera inmediata por la transferencia de CO_2 desde el primero al segundo ya que, como se demostró en la sección anterior, el equilibrio termodinámico favorece más la inserción en el enlace $\text{M}-\text{OR}$ que en el enlace $\text{M}-\text{OH}$. La formación del complejo bicarbonato pasa desapercibida en los espectros de RMN ya que, debido a la proximidad de las resonancias de ^{31}P de este compuesto y las de los correspondientes alquilcarbonatos $[\text{M}]-\text{OCOOR}$, sus señales coalescen en una sola incluso cuando la velocidad del intercambio químico es moderada. Esta descripción de la reacción como un sistema en el que las distintas especies carboxiladas se intercambian a través de la

eliminación reversible de CO₂ es más precisa que la que se indica en la Ec II.20, cuya estequiometría sugería, de manera un tanto engañosa, la rotura del ligando carbonato por el alcohol. Otra importante conclusión que es conveniente destacar aquí es que las reacciones entre los complejos carbonato o alquilcarbonato y los alcoholes no son verdaderas reacciones de acilación, razón por la cual no conducen a la formación de carbonatos orgánicos.



Esquema II.23

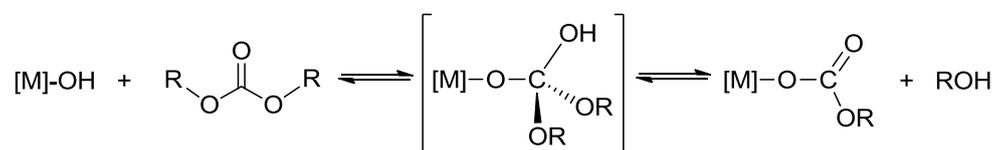


Esquema II.24

II.5.4. Estudio de las reacciones de los complejos hidróxido $[M]-OH$ con carbonato de metilo como modelo de la eliminación de carbonatos de alquilo en el proceso catalítico.

De acuerdo con el Principio de Reversibilidad Microscópica, si un proceso químico que avanza en una determinada dirección, desde reactivos a productos, ello implica la existencia del proceso inverso, aunque en ocasiones no resulte directamente observable. Por tanto, con objeto de lograr una mejor comprensión de las causas que impiden que la reacción de los complejos alquilcarbonato con alcoholes tengan lugar a través de un mecanismo de sustitución acílica, hemos estudiado la reversa del proceso, o lo que es lo mismo, de la reacción de los

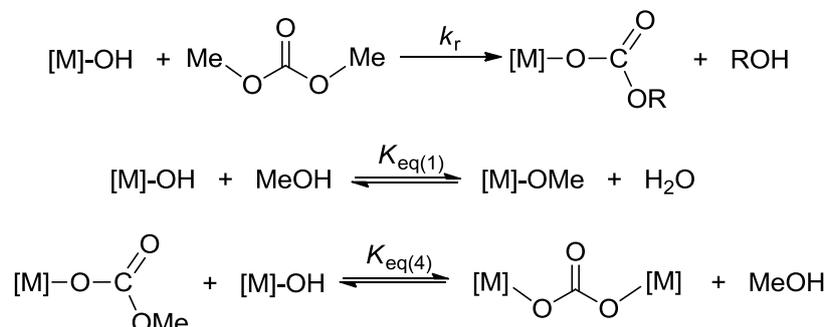
complejos de hidróxido con carbonatos de alquilo para formar los correspondientes complejos alquilcarbonato (Esquema II.25). Este estudio se ha centrado en la reacción de los hidróxidos con carbonato de metilo.



Esquema II.25

Las reacciones anteriores han sido estudiadas de manera directa en un tubo de muestras de RMN, siguiendo el proceso a través del espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$. En el caso del hidróxido de níquel, la reacción es muy lenta, por lo que se optó por emplear carbonato de metilo puro como disolvente para la reacción. A 50 °C, se observa que ésta no conduce al producto esperado, el metilcarbonato $[Ni]-OCOOMe$, sino el carbonato binuclear $[Ni]_2(CO)_3$ (Figura II.33, izquierda). También se detecta la formación de $[Ni]-OMe$, que está en equilibrio con el $[Ni]-OH$ y con el metanol que se genera en la reacción. A primera vista este resultado parece diferente del proceso que se muestra en el Esquema II.25. Sin embargo, el comportamiento del sistema es plenamente consistente con los que se han expuesto en las secciones precedentes. Como se expuso en la Sección II.5.1, los complejos $[Ni]-OCOOMe$ y $[Ni]_2CO_3$ se equilibran a través del proceso que se muestra en la Ec. II.20 (pg. 168), el cual implica la reacción del primero de éstos con el complejo de hidróxido. A temperaturas por encima de la ambiental, el equilibrio entre metilcarbonato y carbonato favorece a este último. Por tanto el $[Ni]-OCOOMe$, producto primario de la reacción, resulta indetectable mientras quede $[Ni]-OH$ sin reaccionar en el medio. En la misma figura se observa también el desplazamiento de la señal del hidróxido hacia campo bajo, que se debe a su interacción con las

cantidades crecientes de metanol que se van generando a medida que la reacción sigue su curso.⁴⁴ El conjunto de procesos responsable de estas observaciones se muestra en el Esquema II.26.



Esquema II.26.

Cuando se fuerza el consumo del complejo $[Ni]-OH$ con condiciones de reacción más enérgicas, el equilibrio responsable de la formación de carbonato binuclear retrocede. En la parte derecha de la Figura II.33 se muestra la secuencia de espectros que se obtienen cuando la reacción se lleva a cabo a 80 °C. Como se puede ver, a esta temperatura pronto dejan de ser visibles las señales de $[Ni]-OH$, y al cabo de unas horas aparece la del complejo $[Ni]-OCOOME$. Ésta gana intensidad de manera gradual a expensas de la señal del carbonato binuclear. Al cabo de un tiempo suficientemente largo (aprox. 24 h), el $[Ni]-OCOOME$ es el único producto que permanece.

El hidróxido de paladio reacciona con Me_2CO_3 del mismo modo que lo hace el derivado de Ni, produciendo, en primer término, carbonato binuclear. La reacción es apreciablemente más rápida en este caso, ya que progresa de manera significativa incluso a la temperatura

⁴⁴ Este fenómeno se ha observado también cuando las disoluciones del hidróxido $[Ni]-OH$ en C_6D_6 se tratan con cantidades crecientes de agua, y atribuye a la estabilización del ligando hidróxido a través de puentes de hidrógeno. J. Cámpora, P. Palma, D. del Río, E. Álvarez, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1652.

ambiental (25 °C), y se completa en algo menos de 24 h a 50 °C, dejando el metilcarbonato [Pd]-OCOOME como único producto.

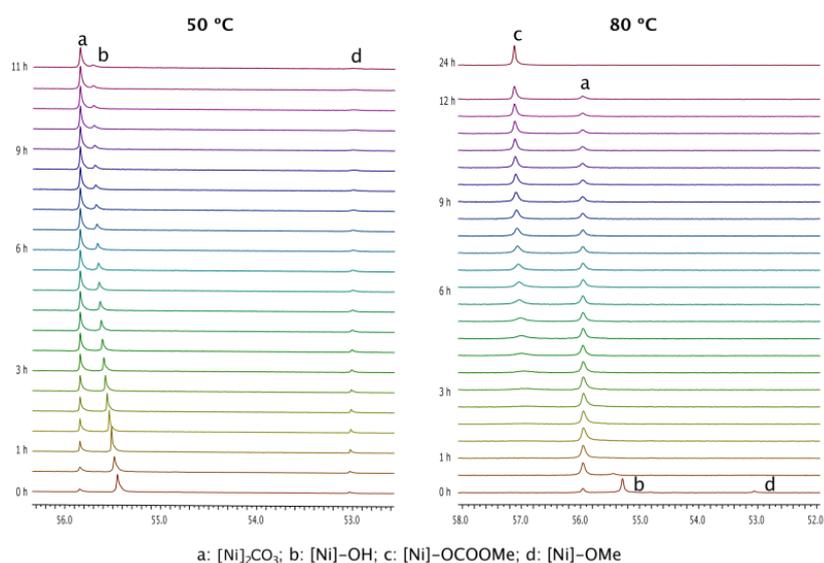


Figura II.33. Seguimiento de la reacción de $[\text{Ni}]\text{-OH}$ con carbonato de metilo puro por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. A la izquierda, reacción a 50 °C. Derecha, reacción a 80 °C.

En la Figura II.34 se representa la evolución de las concentraciones de las distintas especies implicadas en las reacciones con hidróxido de Ni (a 50 °C) y de Pd (25 °C). En el primer caso, la ventana de tiempo abarca las primeras etapas de reacción y se observa la caída de la concentración del hidróxido, y la formación del carbonato binuclear. En el caso del complejo de Pd, el gráfico muestra una secuencia de reacciones más completa, ya que el nivel del hidróxido cae a niveles indetectables por RMN de ^{31}P en los primeros instantes, y se aprecia cómo, a partir de ese momento, la concentración del carbonato pasa por un máximo, declinando poco después a favor de la del metilcarbonato. Los datos experimentales se han podido ajustar al modelo cinético del Esquema II.26 por métodos numéricos,²⁷ de manera satisfactoria en el caso del Ni, y algo menos en el del Pd debido a que las señales de ^{31}P de los complejos $[\text{Pd}]\text{-OH}$ y $[\text{Pd}]\text{-OMe}$ dejan pronto de

ser observables. Pese a estas incertidumbres, el tratamiento numérico permite estimar, aunque sea de manera aproximada, los principales parámetros cinéticos del modelo, en especial las constantes de velocidad k_r que corresponden al ataque de los hidróxidos sobre el carbonato de metilo, y de aquí se obtienen las correspondientes barreras de energía (ΔG^\ddagger). Como se puede ver, estas difieren en unas 5 Kcal/mol. Esta diferencia es sustancial e indica que el hidróxido de paladio es un nucleófilo apreciablemente más fuerte que el de níquel.

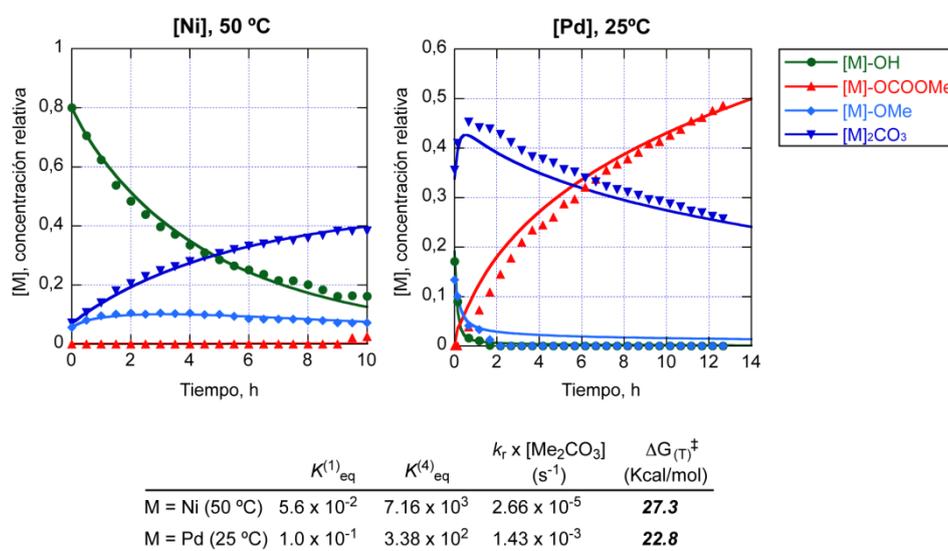
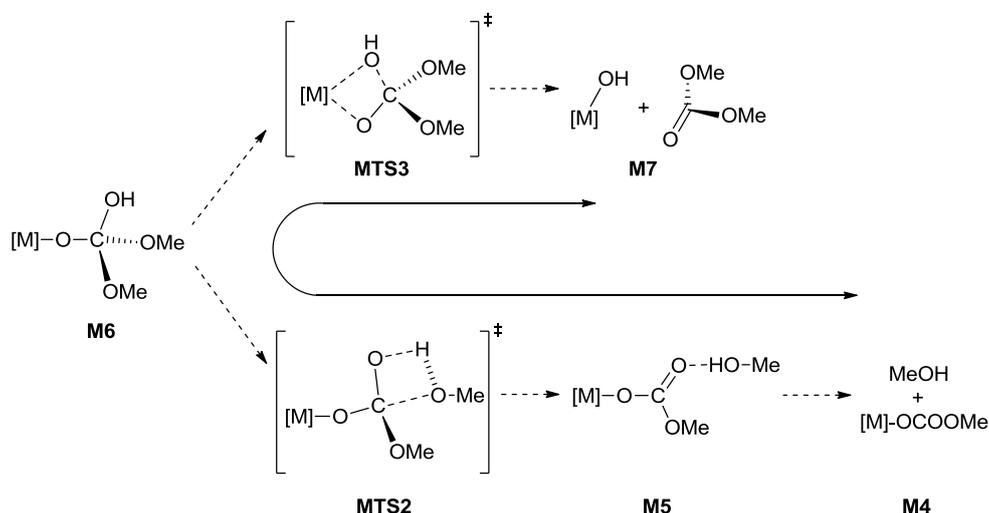


Figura II.34. Variación de las concentraciones de las especies implicadas en la reacción del Me_2CO_3 con $[\text{M}]\text{-OH}$ a 50 °C ($\text{M}=\text{Ni}$) o 25 °C ($\text{M}=\text{Pd}$). Las líneas continuas corresponden al ajuste de los datos por métodos numéricos al modelo cinético del Esquema II.14.

II.5.5. Modelización computacional de las reacciones de los complejos hidróxido $[\text{M}]\text{-OH}$ con carbonato de metilo.

Con el fin de completar el estudio de las reacciones del $[\text{Ni}]\text{-OH}$ y el $[\text{Pd}]\text{-OH}$ con carbonato de metilo, se han llevado a cabo cálculos DFT, siguiendo los métodos descritos en secciones anteriores. El objeto principal de este estudio ha sido confirmar el mecanismo propuesto para

esta reacción, comparando las barreras que predice el cálculo con los valores encontrados experimentalmente. La estrategia que se ha seguido en esta ocasión para llevar a cabo el cálculo es la que se muestra en el Esquema II.27.



Esquema II.27. Estrategia seguida en el cálculo DFT. La flecha de doble punta representa la secuencia de reacciones que tienen lugar durante la reacción de $[M]OH$ con Me_2CO_3 (secuencia $M7$ a $M4$), o la terminación del ciclo catalítico (secuencia inversa, $M4$ a $M7$).

Partiendo de la estructura optimizada $M6$, es decir, del intermedio resultante de la adición del complejo hidróxido al carbonato de metilo, se investigaron dos procesos diferentes: i) El acercamiento al metal del grupo hidroxilo originalmente enlazado al átomo de carbono, que conduce a la formación de hidróxido y carbonato de metilo ($M7$) pasando por el correspondiente estado de transición ($MTS3$); y ii) la aproximación del protón hidroxílico al átomo de oxígeno de uno de los sustituyentes OMe . Este último proceso lleva a la formación de un aducto asociado a través de un puente de hidrógeno ($M5$), a través del estado de transición $MTS2$, en el que se forma un nuevo enlace $O-H$ al tiempo que se rompe el $C-OMe$. La disociación del puente de hidrógeno de $M5$ lleva a la mezcla de metanol y complejo metilcarbonato ($M4$). El

proceso completo que describe el ataque del hidróxido sobre el carbonato de metilo corresponde, pues, a la secuencia $M7 \rightarrow MTS2 \rightarrow M6 \rightarrow MTS3 \rightarrow M5 \rightarrow M4$, mientras que la inversa describiría la etapa final del ciclo catalítico de carboxilación de alcoholes, es decir, la formación de carbonato de metilo a partir de $[M]-OCOOMe$ y metanol.

En la Figura II.35 se representan las energías relativas de las distintas especies implicadas en el proceso que nos ocupa. En buen acuerdo con las observaciones experimentales, las reacciones del carbonato de metilo con $[Ni]-OH$ o $[Pd]-OH$ para producir los correspondientes complejos metilcarbonato son procesos fuertemente exotérmicos, y el balance energético es algo más favorable para el derivado de paladio que para el de níquel. Una de las características más llamativas del diagrama es la presencia de dos barreras, correspondientes a los estados de transición $MTS3$ y $MTS2$. Como se pone claramente de manifiesto al comparar las energías libres (ΔG^\ddagger) con las puramente electrónicas (ΔE), la energía de $MTS3$ se incrementa de manera notable con la contribución de origen entrópico característico de un proceso bimolecular. En cambio, el estado de transición $MTS2$ corresponde a un proceso unimolecular, por lo que su energía respecto al intermedio $M6$ apenas se ve afectada por los efectos termodinámicos. Así pues, es el paso por el estado de transición $MTS3$ el que controla la velocidad total del proceso de adición de hidróxido sobre carbonato de metilo, siendo todas las etapas posteriores más rápidas en comparación. En consecuencia, y como se observa en la práctica, el intermedio $M6$ es una especie transitoria que no se puede observar directamente. Las energías calculadas para $MTS3$ son 29.4 y 25.7 Kcal/mol a 25 °C para el níquel y el paladio. Estos valores se encuentran muy alejados de los valores determinados experimentalmente (27.3 y 22.8 Kcal/mol, respectivamente). En el caso del Ni, es necesario corregir el resultado para tener en cuenta que el dato experimental se refiere a una temperatura de 50 °C. Teniendo esto en cuenta, el valor de ΔG^\ddagger es de

31.3 Kcal/mol. Aunque el cálculo sobrestima la magnitud de las barreras de energía tanto para el Ni como para el Pd, hay que tener en cuenta que éste se refiere a la fase gaseosa, en la que no existe estabilización por el disolvente. Sin embargo, cabe presumir que los efectos de solvatación son parejos para el Ni y el Pd, y por tanto su efecto se cancelan en buena medida al computar la diferencia entre las ambas barreras de energía. Las diferencias calculadas ($31.3 - 25.7 = 5.6$ Kcal/mol) y experimentales ($27.3 - 22.8 = 4.5$ Kcal/mol) son muy similares, lo cual contribuye a aumentar la confianza la validez de los cálculos, y por tanto, del mecanismo en el que éstos se basan.

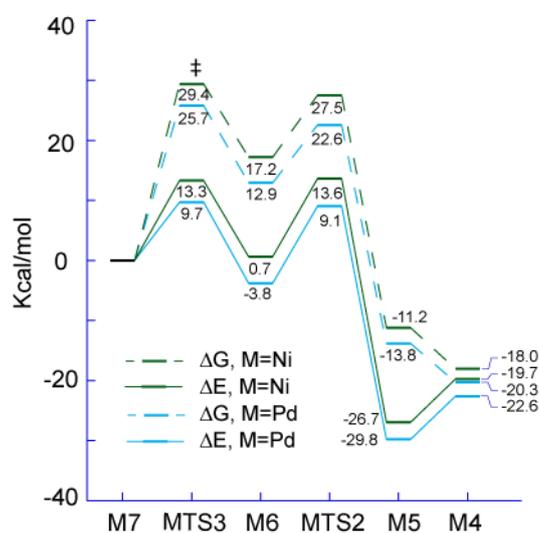


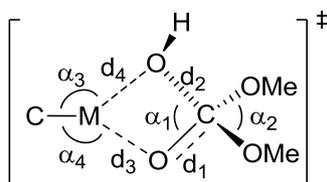
Figura II.35. Diagrama de energía correspondiente al proceso de adición de $[M]-OH$ al carbonato de metilo ($M7 \rightarrow M4$), o de la formación de carbonato de metilo a partir de $[M]-OCOOMe$ y $MeOH$ ($M4 \rightarrow M7$).

Para establecer la factibilidad del proceso contrario, es decir, la formación de carbonato de metilo a partir de metanol y de complejo metilcarbonato, consideraremos la secuencia de etapas en sentido inverso, es decir, desde $M4$ a $M7$. Este proceso comienza con la asociación de ambos reactivos para formar el aducto $M5$. Aunque la interacción por puente de hidrógeno supone una estabilización del

sistema en términos de energía electrónica, su carácter bimolecular impone un factor termodinámico adverso, por lo que la formación de M5 es ligeramente endotérmica. A continuación, el sistema debe pasar por el estado de transición MTS2, lo que supone una barrera de energía formidable, que excede 40 Kcal/mol tanto para el Ni como para el Pd. La variación de energía libre que implica el paso subsiguiente por MTS3 se encuentra todavía algunas Kcal/mol por encima de MTS2, por lo que es MTS3 el que define la barrera de energía neta del proceso. Bajo las condiciones en las que se ha realizado el cálculo (1 atm de presión y 25 °C), esta barrera de energía se encuentra en torno a unas 45 Kcal/mol. Este valor resulta demasiado elevado para que el proceso pueda tener lugar en una extensión apreciable. No obstante, conviene matizar aquí que la altura de la barrera impuesta por MTS3 es en buena medida de origen termodinámico, mientras que, como se aprecia con claridad en el gráfico, la altura del paso entre M5 y MTS2, que supone el mayor salto de energía de todo el proceso, es fundamentalmente electrónica. Por tanto la barrera de energía total que hay que superar para formar carbonato de metilo a partir de M-COOME y alcohol es en gran parte independiente de la temperatura, y esta barrera intrínseca viene impuesta por el paso a través de MTS2, no por MTS3. Es este paso el que impide que los complejos alcóxido catalicen la formación de carbonato de metilo. *Es importante destacar este resultado, pues implica que el proceso catalítico será prácticamente imposible aunque se busquen condiciones experimentales de elevada presión y baja temperatura que pueden favorecer la termodinámica del proceso.*

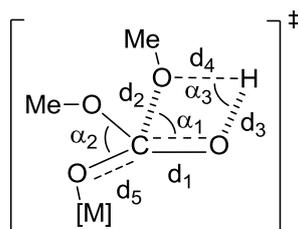
El examen de la estructura y el enlace en los estados de transición MTS2 y MTS3 aporta algunas claves que permiten comprender mejor el origen de las barreras de energía asociadas al proceso de formación de carbonato de metilo. La Figura II.36 recoge algunos de los principales parámetros que caracterizan a estas especies. Entre MTS2 y MTS3 existe una interesante relación formal, ya que ambos describen la

transferencia de un fragmento o átomo entre dos de los átomos de oxígeno unidos al átomo de carbono la unidad $C(-O)_4$ que existe en el intermedio M6. En el caso de MTS2, lo que se transfiere un protón, y en el de MTS3, se trata del fragmento metálico, [M]. Sin embargo, se observan importantes diferencias en las estructuras de ambos.



MTS3

M	% Pir. $C(O)_4$	α_1	α_2	α_3	α_4	$d_1/$ O.E.	$d_2/$ O.E.	$d_3/$ O.E.	$d_4/$ O.E.
Ni	63.5	106.9	103.4	159.8	141.4	1.28/ 1.7	1.50/ 0.9	2.44/ 0.2	2.14/ 0.4
Pd	100.0	111.4	109.5	162.8	142.0	1.28/ 1.7	1.52/ 0.9	2.59/ 0.2	2.40/ 0.3



MTS2

M	% Pir. $C(O)_4$	α_1	α_2	α_3	$d_1/$ O.E.	$d_2/$ O.E.	$d_3/$ O.E.	$d_4/$ O.E.	$d_5/$ O.E.
Ni	15.8	83.9	119.7	123.0	1.35/ 1.3	2.10/ 0.3	1.01/ 0.6	1.67/ 0.1	1.26/ 1.7
Pd	12.6	82.7	120.4	127.9	1.35/ 1.3	2.12/ 0.3	1.04/ 0.6	1.59/ 0.1	1.26/ 1.7

Figura II.36. Distancias (\AA), ángulos ($^\circ$) y órdenes de enlace (Löwdin) en los estados de transición MTS3 y MTS2. El parámetro %Pir indica el grado de piramidalización del átomo de carbono del fragmento carbonato.

La estructura del estado de transición MTS3 es muy simétrica, y describe un estado casi perfectamente intermedio entre M6 y M7, lo cual es lógico teniendo en cuenta que apenas hay variación de energía

electrónica entre ambos. Esto se aprecia, sobre todo, en la configuración del átomo de Ni, que corresponde a una bipirámide trigonal en la que los átomos de oxígeno entrante y saliente ocupan el plano ecuatorial, como es característico en los procesos de sustitución de los complejos plano-cuadrados. En la posición de coordinación opuesta se encuentra el átomo de carbono del ligando *pinza*. Los ángulos que forman el enlace M-C y los dos enlaces M-O, α_3 y α_4 , son ambos próximos a 150° , aunque α_3 , el que forma el enlace grupo OH, es algo mayor que el que contiene al grupo alcóxido, α_5 . Esta ligera asimetría se refleja también en las longitudes de los enlaces M-OC (d_3) y M-OH (d_4), ya que esta última es algo más corta tanto en el complejo de Ni como en el de Pd. En la Figura II.36 se recoge el grado de piramidalización del átomo de carbono central del fragmento $C(O)(OMe)_2$, que es un parámetro definido de tal modo que vale 0 si dicho fragmento es plano (p. ej., en el Me_2CO_3), y 100 si el carbono es perfectamente tetraédrico.⁴⁵ Como se puede comprobar, en el complejo MTS2 este carbono es casi plano, mientras que en MTS3 es totalmente tetraédrico. No obstante, las distancias de enlace C-O d_1 en MTS3 son relativamente cortas, y sugieren que éste retiene algo del carácter de enlace doble que tiene en el Me_2CO_3 . Esto se confirma por el análisis de población de Löwdin, que atribuye a dicho enlace órdenes de 1.8 y 1.6, respectivamente, para níquel y paladio. Así pues, la geometría del átomo de carbono central no refleja tanto la hibridación orbital como la dinámica del proceso de formación y rotura de enlaces. En MTS3 éste ocurre de manera prácticamente concertada, pero no ocurre así en MTS2.

El estado de transición MTS2 corresponde a la transferencia de un protón desde el grupo hidroxilo presente en M6 hacia uno de los grupos OMe, lo que en último término conduce a la eliminación de metanol. A lo largo de este proceso, el protón se transfiere desde el

⁴⁵ Este parámetro se calcula a partir de los ángulos que forman los tres enlaces O-C-O, de acuerdo con la fórmula: $\%Pir = 100 \times [(3 \times 120) - \Sigma(O-C-O)] / [3 \times (120 - 109.4)]$; donde 120 y 109.4 son los ángulos trigonal y tetraédrico, respectivamente.

oxígeno que dona el puente de hidrógeno al que lo acepta, al tiempo que se rompe un enlace carbono-oxígeno. Su estructura es muy poco simétrica, lo cual es de esperar, dada la gran diferencia de energía que existe entre reactivos y productos. Aunque el protón interacciona de manera simultánea con los dos átomos de oxígeno implicados, lo hace en muy distinto grado, como se refleja en la disparidad de las distancias d_3 y d_4 , y de los órdenes de enlace correspondientes. El enlace O-H d_3 está mucho más formado que el d_4 . Por otra parte, La distancia C-O d_2 es muy larga (M = Ni, 2.10 Å; M = Pd, 2.12 Å), y el orden de enlace correspondiente es también bajo (0.7 en ambos casos), lo que indica que dicho enlace casi ha desaparecido. Es debido a ello que el átomo de carbono central es casi plano, con un grado de piramidalización de tan sólo 16 % en el Ni, y 13 % en el Pd. Estas características hacen que MTS2 se asemeje más al aducto M5 que a la especie intermedia M6. A primera vista, esto resulta sorprendente, ya que M5 corresponde a la situación de mayor estabilidad, y de acuerdo con el Postulado de Hammond, la estructura del estado de transición debe asemejarse a la de la especie de energía más elevada. En realidad, existe una importante diferencia entre MTS2 y M5: el protón que en este último pertenece al metanol se encuentra casi totalmente transferido al oxígeno del grupo carbonato. Por tanto, MTS2 es semejante a un par iónico formado por el complejo metilcarbonato protonado, [M]-OC(OH)OMe⁺, y un anión metóxido, como se representa de manera explícita en la Figura II.37.⁴⁶ De acuerdo con esta interpretación, el átomo de oxígeno del metóxido porta una carga negativa elevada (-0.7 para ambos metales). Considerando el proceso en el sentido contrario, es decir, M5 → MTS2 → M6, se puede ver que la barrera de energía se debe fundamentalmente a la transferencia del protón desde el metanol hacia el oxígeno de metilcarbonato. La necesidad de que esta transferencia, que es francamente desfavorable, se verifique antes que

⁴⁶ No se puede descartar que el par iónico constituya un punto estacionario adicional en la superficie de energía potencial que no ha podido ser localizado en el cálculo.

la formación del enlace C-O confirma que el metanol es de por sí un nucleófilo demasiado débil para atacar por sí solo al átomo de carbono. Esta conclusión pone de relieve el papel fundamental que desempeña el nucleófilo en el proceso y puede ser de gran ayuda para el diseño de catalizadores más efectivos.

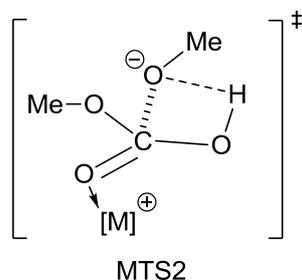


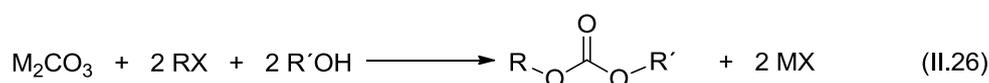
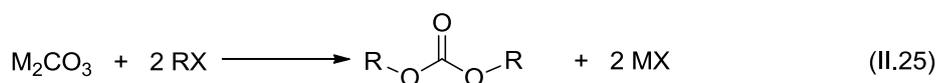
Figura II.34. Representación del estado de transición MTS2 en la que se indica la distribución de carga eléctrica.

II.6. INVESTIGACIÓN DE RUTAS ALTERNATIVAS PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBONATOS.

Tras demostrar que la reacción de los complejos de tipo alquilcarbonato $[M]-OCOR$ con alcoholes no conduce a la formación de carbonatos de alquilo, en la etapa final de este trabajo decidimos completar nuestra investigación estudiando otras reacciones en las que los complejos de níquel o paladio estabilizados por complejos *pinza* conducen efectivamente a la formación de carbonatos de alquilo, y tratar de aplicarlos en el diseño de otros procesos catalíticos. En primer lugar investigamos la reacción de los complejos alquilcarbonato con agentes alquilantes electrófilos. Partiendo de esta reacción, hemos tratado de construir un ciclo catalítico diferente, en el cual se incorporaría un cocatalizador de tipo ácido. Por último, hemos estudiado la reacción de transesterificación de carbonatos de alquilo catalizada por los complejos de alcóxido $[M]-OR$.

II.6.1. Reacción de los complejos alquilcarbonato con agentes alquilantes electrófilos.

Algunos carbonatos inorgánicos reaccionan con haluros de alquilo, produciendo los correspondientes carbonatos de alquilo, junto con el correspondiente haluro inorgánico (Ec. II.25).⁴⁷ El carbonato de plata es probablemente el ejemplo mejor conocido. La reacción de los haloalcanos con carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, que podría revestir un mayor interés práctico, es bastante más difícil o no tiene lugar, debido probablemente a la insolubilidad de estas sales en disolventes orgánicos. Más recientemente, se han logrado avances significativos por medio del empleo de catalizadores de transferencia de fase, o con el empleo de disolventes especiales, como los líquidos iónicos.⁴⁸ Combinando esta reacción con procesos de transesterificación, se pueden llevar a cabo reacciones que implican la síntesis neta de carbonatos de alquilo a partir de alcoholes y CO₂ (Ec. II.26),⁴⁹ aunque el interés práctico de estos procesos se ve reducido porque implican la formación de haluros metálicos como subproducto.



En algunos casos se puede observar que el rendimiento de las reacciones de este último tipo es mayor que el esperado sobre la base de la estequiometría de la reacción y la cantidad haluro de alquilo

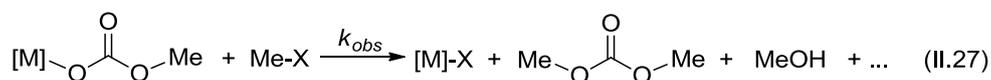
⁴⁷ A.-A. G. Saikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951.

⁴⁸ a) M. Lissel and E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 1210. b) V. Mucciante, L. Rossi, M. Feroci, G. Sotgiu, *Synth. Commun.*, **2002**, *32*, 1205. c) R. N. Salvatore, F. X. Chu, A. S. Nagle, E. A. Kapxhiu, R. M. Cross, K. W. Jung, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 3329. d) Y. R. Jorapur, D. Y. Chi, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 10774. e) L. Goracci, L. Brinchi, R. Germani, G. Savelli, *Lett. Org. Chem.*, **2006**, *3*, 530.

⁴⁹ a) S. I. Kim, F. X. Chu, E. E. Dueno, K. W. Jung, *J. Org. Chemistry*, **1999**, *64*, 4578. b) S. Jarosz K. Szewczyk, *Polish J. Chem.*, **2000**, *74*, 1115. c) M. Shi and Y. M. Shen, *Molecules*, **2002**, *7*, 386. d) Y. Yamazaki, K. Kakuma, Y. Du and S. Saito, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 9675.

empleado.⁵⁰ Esto se atribuye a la regeneración de haluro de alquilo a partir del alcohol y del haluro metálico. Estas últimas reacciones implican la existencia de un proceso genuino de carboxilación catalítica de alcoholes, en las que el haluro de alquilo actúa como agente promotor. Esta posibilidad atrajo nuestra atención, por lo que decidimos investigar la reacción de los complejos alquilcarbonato [M]-OCOOR con agentes alquilantes, RX. Recientemente, nuestro grupo ha descrito una reacción relacionada, en la que los complejos fluoruro [M]-F reaccionan de manera similar con yoduros de alquilo, R-I, dando lugar a los correspondientes fluoruros, R-F.^{8d}

Para comenzar este estudio se investigaron las reacciones de los complejos [M]-OCOOME (M = Ni o Pd) con yoduro de metilo, tosilato de metilo (MeOTs) o triflato de metilo (MeOTf). Los complejos alquilcarbonato fueron generados *in situ* pasando CO₂ a través de las disoluciones 0.06 M de los correspondientes metóxidos en C₆D₆ en tubos de muestra de RMN, a los que a continuación se añadió el agente alquilante y la reacción se siguió por RMN de ³¹P{¹H} y ¹H a 60°C (Ec II.27 y Tabla II.6). En el espectro de fósforo se observa que la intensidad señal del complejo metilcarbonato decrece con el tiempo, y es sustituida de por la resonancia correspondiente al complejo [M]-X, que es el único producto organometálico de la reacción. La identidad de estos complejos fue confirmada sin ambigüedad por comparación con los espectros de muestras de estos productos preparadas por métodos independientes. Los complejos triflato y tosilato, que no habían sido descritos con anterioridad, se obtuvieron haciendo reaccionar los derivados metálicos [M]-Me con los ácidos correspondientes, como se describe en la sección Parte Experimental.



⁵⁰ K. Fujimoto, S. Fang. *Appl. Catal. A.* **1996**, *142*, L1.

Tabla II.6. Velocidad y rendimientos de la reacción II.28 con diferentes agentes electrófilos.

M	X	MeX/ [M]OCOOMe	Me ₂ CO ₃ (%) ^a	MeOH (%) ^a	Me ₂ CO ₃ + 0.5·MeOH,%	t _{1/2} ^b	K _{obs} ^d ·x 10 ⁶
Ni	I	1:1	20	52	46	~1000	--
Ni	I	10:1	28	40	48	240	10 ^e
Ni	I	15:1	41	19	50	120	49 ^e
Ni	I	20:1	25	54	52	40	74 ^e
Ni	OTs	10:1	38	10	43	2100	5 ^f
Ni	OTs	20:1	46	7	49	410	29 ^f
Ni	OTf	1:1	48	22	59	-- ^c	-- ^c
Pd	I	10:1	38	30	53	90	121 ^f
Pd	I	20:1	49	20	59	20	685 ^f
Pd	OTs	10:1	36	9	41	1500	8 ^f
Pd	OTs	20:1	31	3	32	110	109 ^f
Pd	OTf	1:1	70	28	84	-- ^c	-- ^c

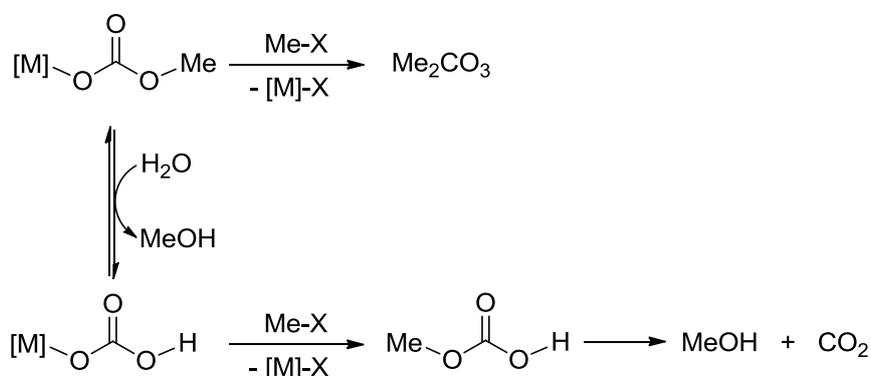
a: Selectividad, % (referida al complejo convertido). b: Tiempo de vida media del complejo [M]-OCOOMe, min. c: reacción prácticamente instantánea. d k_{obs} = constantes de velocidad aparentes, incluyen la concentración de [MeX]. e: Orden de reacción $\frac{1}{2}$, $[k_{obs}] = (\text{mol/L})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$. f: Orden de reacción 1, $[k_{obs}] = \text{s}^{-1}$.

Estas reacciones producen un único producto organometálico, el complejo [M]-X, de manera cuantitativa. Por tanto, su seguimiento por RMN de ³¹P es en la práctica muy sencillo y conveniente. A la temperatura del estudio (60 °C), la reacción con triflato de metilo ocurre de manera prácticamente instantánea, pero se pueden seguir a lo largo de varias horas cuando se usa yoduro de metilo o tosilato de metilo, siendo este último el agente alquilante menos reactivo de los tres. Es de destacar que este orden de reactividad no es usual, ya que el grupo tosilato es mucho mejor grupo saliente que el yoduro.⁵¹ La reacción es apreciablemente más rápida con los complejos de paladio que con los de níquel.

El principal producto orgánico de la reacción es el carbonato de metilo, pero también se detecta la formación de cantidades menores de metanol. Aunque la proporción entre metanol y carbonato de metilo varía algo de un experimento a otro, no se observa que esté

⁵¹ F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Part A, pp 290 -293. Plenum Press, New York, 1990.

correlacionada con la cantidad del agente alquilante. Esto indica que la formación de MeOH no es debida a la presencia de ácido HX en el reactivo, ya que en este caso se formaría en tanto mayor proporción cuanto mayor fuese la relación MeX/[M]OCOOME utilizada. Lo más probable es que protón del metanol provenga, en último término, de la humedad del CO₂, aunque se tomaron precauciones para reducirla en lo posible. Las trazas de agua conducen a la formación del complejo bicarbonato que reacciona con los agentes alquilantes produciendo metanol. Como se indica en el Esquema II.27, el resultado neto es la formación de dos equivalentes metanol por una molécula del complejo inicial.



Esquema II.27

El balance de masa de este proceso implica que la suma de los rendimientos de carbonato de metilo y la mitad del metanol producido deberían igualar la cantidad de complejo [M]-OCOOME, pero en general se observa que el rendimiento es considerablemente menor.⁵² Por tanto, deben formarse también otros productos orgánicos, aunque estos no hayan sido detectados. La selectividad a favor de los productos Me₂CO₃ y MeOH varía poco y en casi todos los casos se encuentra entre el 30 y

⁵² Para evaluar el rendimiento de Me₂CO₃, la integral de la señal de este compuesto fue calibrada con respecto a la señal del CH₂ del ligando en el complejo [Ni]-I, empleando una muestra que contenga cantidades conocidas de ambos compuestos, y asumimos que este factor de corrección es similar para todos los demás complejos.

el 50 %. Depende sobre todo del agente alquilante que se emplea, y decrece en el mismo orden que lo hace su reactividad, es decir, $\text{MeOTf} > \text{MeI} > \text{MeOTs}$. Se observa asimismo que la rendimiento combinado de ambos productos es algo mayor con el complejo de paladio que con los de níquel, y también aumenta a medida que se incrementa la relación $\text{MeX}/[\text{M}]\text{OCOOME}$, por lo que se puede afirmar que existe una relación entre la selectividad y la velocidad de reacción.

El comportamiento cinético de estas reacciones sigue pautas poco comunes, cuya interpretación no es evidente. Las velocidades de reacción se midieron empleando un gran exceso del agente alquilante ($\geq 10;1$), de manera que se puede asumir que la concentración de este reactivo se mantiene prácticamente constante a lo largo del proceso. La representación del logaritmo de la concentración del reactivo frente al tiempo son lineales en el caso del complejo de paladio. Sin embargo, en el caso de los derivados de níquel se observaron desviaciones del comportamiento cinético de primer orden que son especialmente acusados en la reacción con IMe .

Los datos disponibles sugieren que la forma de las expresiones matemáticas que describen estas reacciones es complicada. Un análisis por el método de las diferencias finitas⁵³ sugiere que el orden cinético de las reacciones de $[\text{Ni}]\text{-OCOOME}$ con MeOTs es aproximadamente 1, mientras que en la reacción con MeI sería fraccionario. En la Figura II.38 se muestra el ajuste de estos últimos datos en representaciones cinéticas de orden 1 y, $1/2$ respectivamente. Como se puede observar, el gráfico de orden $1/2$ es aproximadamente lineal.

⁵³ Este método permite estimar el orden de reacción. Para ello, se calculan las variaciones de la concentración del reactivo en puntos sucesivos, y se considera que el cociente entre esta variación y el tiempo transcurrido entre ambos (es decir, $\Delta([\text{Ni}]\text{-OCOOME})/\Delta t$) representa la velocidad de reacción media durante ese período de tiempo. La representación del logaritmo de esta velocidad frente al logaritmo de la concentración de $[\text{Ni}]\text{-OCOOR}$ proporciona gráficos aproximadamente lineales cuya pendiente corresponde al orden de reacción.

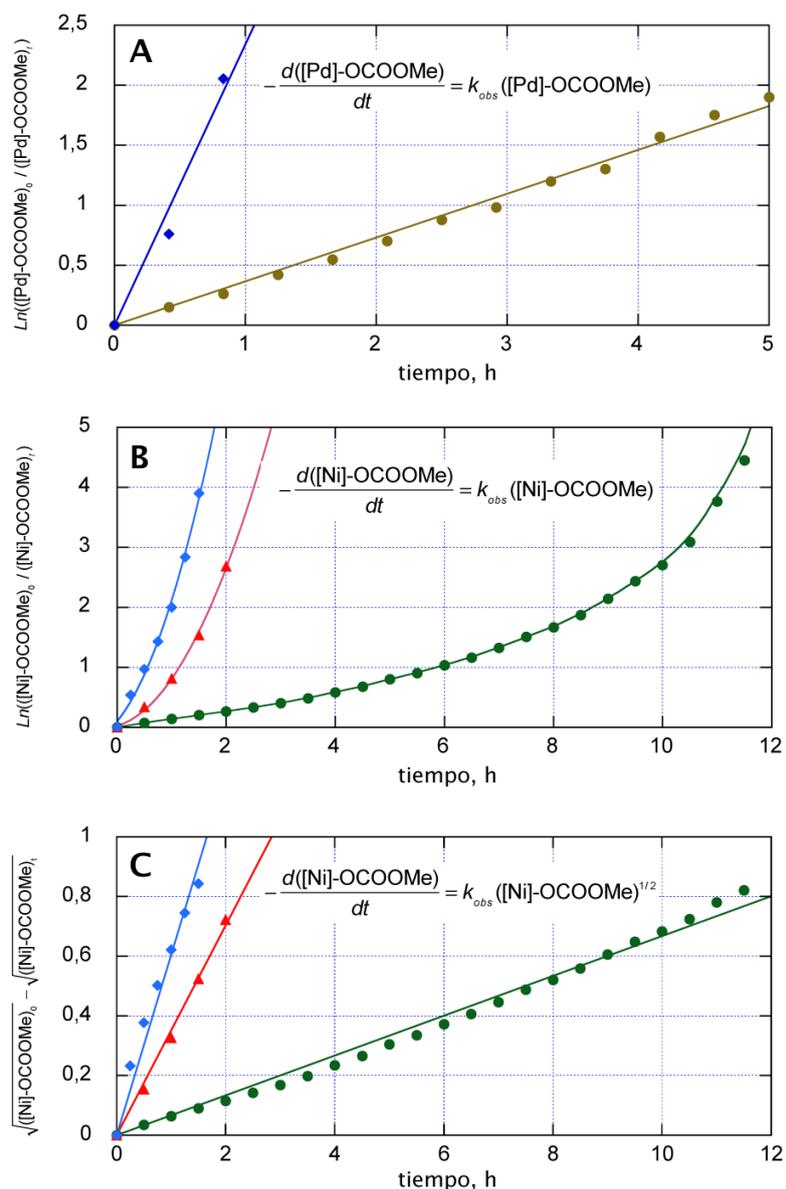
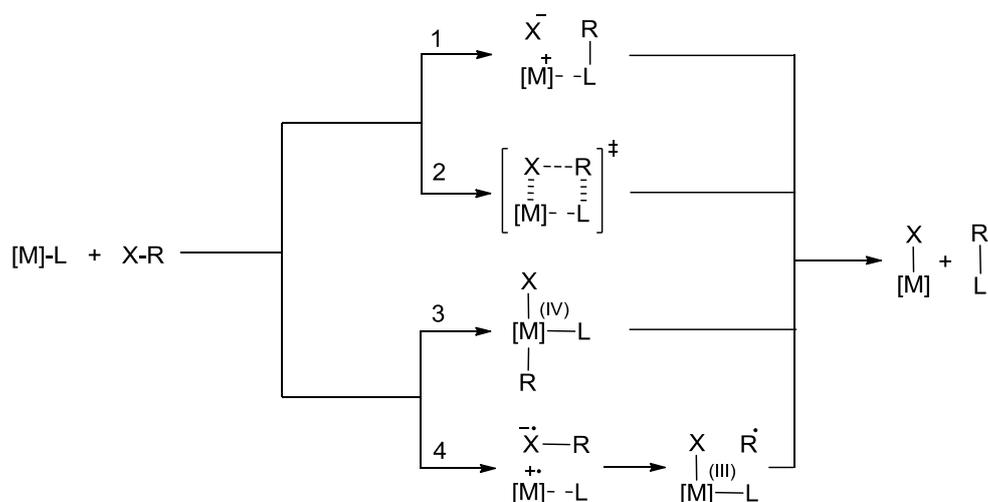


Figura II.38. Representaciones gráficas de la cinética de la reacción complejos [M]-OCOOME con IMe. En **A** ($M = \text{Pd}$) y **B** ($M = \text{Ni}$) se representa el logaritmo de la relación entre la concentración inicial $([\text{M}]\text{-OCOOME})_0$ y la concentración en un instante dado, $([\text{M}]\text{-OCOOME})_t$ (leyes integradas de 1^{er} orden cinético). Los gráficos son lineales para el complejo de Pd, pero no para el de Ni. En **C** se representa la diferencia entre la raíz cuadrada de la concentración inicial y la de la concentración en el tiempo (dependencia cinética de orden $1/2$). Este gráfico muestra correlaciones lineales aceptables.

En la Tabla II.6 se incluyen los valores de las constantes de velocidad de orden $\frac{1}{2}$ o 1 para las reacciones de los complejos $[M]-OCOOMe$ con los agentes alquilantes. Estas constantes son solo aparentes, ya que contienen en sí el término correspondiente a la concentración de MeX , que se considera aproximadamente constante, es decir, $k_{obs} = k[MX]^m$. Al estudiar cómo varía el valor de k_{obs} a distintas concentraciones del agente alquilante, llegamos a otra conclusión sorprendente. Estas variaciones son sumamente acusadas, y no guardan una relación proporcional con $[MX]$. Por ejemplo, en la reacción del complejo de Ni con MeI se observa que, al incrementar la concentración de este último en un factor 1.5 (de 10:1 a 15:1), la constante de velocidad aparente aumenta aproximadamente 5 veces, y al aumentar la concentración de dicho reactivo al doble (de 10:1 a 20:1), el aumento de la velocidad es de unas 7 veces. No es posible, por tanto, asignar un orden sencillo a la concentración de MX , y cabe concluir que el agente alquilante tiene un efecto promotor o autocatalítico sobre la velocidad de reacción.



Esquema II.28. Mecanismos más usuales para el ataque de los electrófilos sobre los compuestos organometálicos: 1) Ataque sobre el ligando coordinado; 2) Concertado (*metátesis σ*); 3) Ataque sobre el metal (adición oxidante de 2 electrones); 5) Transferencia electrónica y mecanismo radicalario.

En el Esquema II.28 se presentan algunos de los mecanismos más usuales en las reacciones de los complejos organometálicos con electrófilos.⁵⁴ Los dos primeros mecanismos no implican cambio en el estado de oxidación del metal. el mecanismo (1), el electrófilo R-X ataca al ligando mientras éste se encuentra coordinado, para ser desplazado después por el anión X⁻, mientras que en el (2) todo el proceso ocurre de manera concertada, en cuyo caso se habla de *metátesis* σ . De manera alternativa, el ataque inicial del electrófilo puede tener lugar sobre el metal, e implica un cambio transitorio en el estado de oxidación. La adición oxidante (3) origina un intermedio en alto estado de oxidación (+4, en el caso de los complejos de Ni y Pd que nos ocupan), que inestable y se descompone de manera inmediata originando los productos finales. El mecanismo de adición oxidante es muy común para los complejos de Pd, pero mucho menos para los de Ni, ya que oxidación +4 es infrecuente para este último. Sin embargo, el mecanismo de transferencia electrónica (4) transcurre con intermedios en un estado de oxidación intermedio (el estado +3 es mucho más frecuente para el Ni). Este mecanismo transcurre a través especies de capa abierta (complejos paramagnéticos y radicales libres), que pueden a su vez evolucionar a través de diferentes rutas, incluyendo procesos en cadena. No solo el níquel, sino que también los complejos de paladio se implican con frecuencia en procesos a través de radicales libres. Por ejemplo, las reacciones de adición oxidante de haluros de arilo suelen involucrar mecanismos de esta clase.

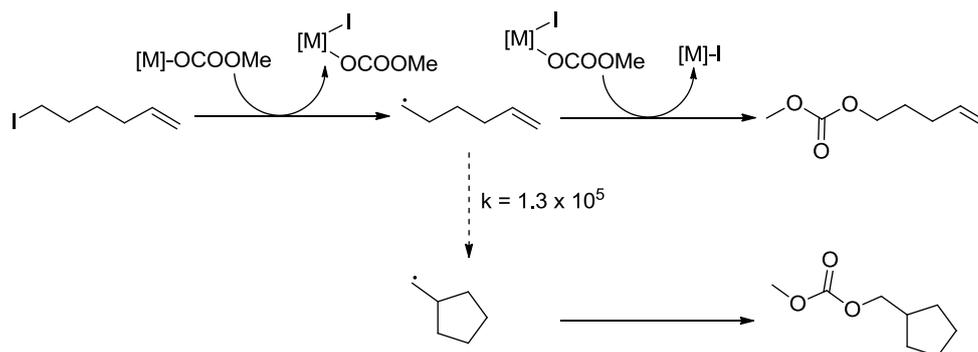
Desde el punto de vista cinético, los mecanismos 1-3 se caracterizan porque el paso determinante de la velocidad suele coincidir con el ataque del electrófilo. En estos casos, las cinéticas son de primer orden en cada uno de los reactivos (segundo orden total). En cambio, la participación de mecanismos complejos que implican radicales libres,

⁵⁴ a) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*. 4ª Ed. J. Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005. b) A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 406.

como por ejemplo, reacciones en cadena, podrían conducir a situaciones cinéticas complejas como las que hemos observado. Otro indicio que podría apuntar en esta misma dirección es el desajuste del balance de materia de la reacción, que podría ser debido a la degradación de los radicales a través de rutas complejas, o a la desaparición de los mismos a través de reacciones con las paredes de vidrio del recipiente.

Con objeto de indagar la posibilidad de que la reacción de los complejos alquilcarbonato con agentes alquilantes electrófilos pudiese implicar la formación de radicales libres a través de un proceso de transferencia electrónica, se investigó la reacción de los complejos [M]-OCOOMe con 1-yodo-5-hexeno. El 6-hexenilo pertenece a un grupo de radicales libres que experimentan con facilidad reacciones de transposición bien definidas, conocidos como "radicales reloj" (*radical clocks*). La captura de estos radicales conduce a la formación de dos posibles productos, el que deriva del radical original, y el que se forma a partir del producto de la transposición. Se han determinado las constantes de velocidad de las transposiciones de un gran número de estos "radicales reloj".⁵⁵ La detección del producto de transposición constituye un indicio muy claro de la participación de radicales libres en el proceso, y la medida de la proporción en que se forman los dos posibles productos permite calcular el tiempo medio de vida del radical antes de su captura. La transposición del 5-hexenilo conduce a la formación del radical ciclopropilmetilo, mucho más estable. El producto de la transposición (Esquema II.29) se detectaría con facilidad por RMN, ya que el grupo metileno origina un doblete característico en una zona muy limpia del espectro de ¹H (~4 ppm). Además, la transposición es particularmente rápida ($k = 1.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), lo que aumenta las posibilidades de detectar la formación del radical.

⁵⁵ D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317.



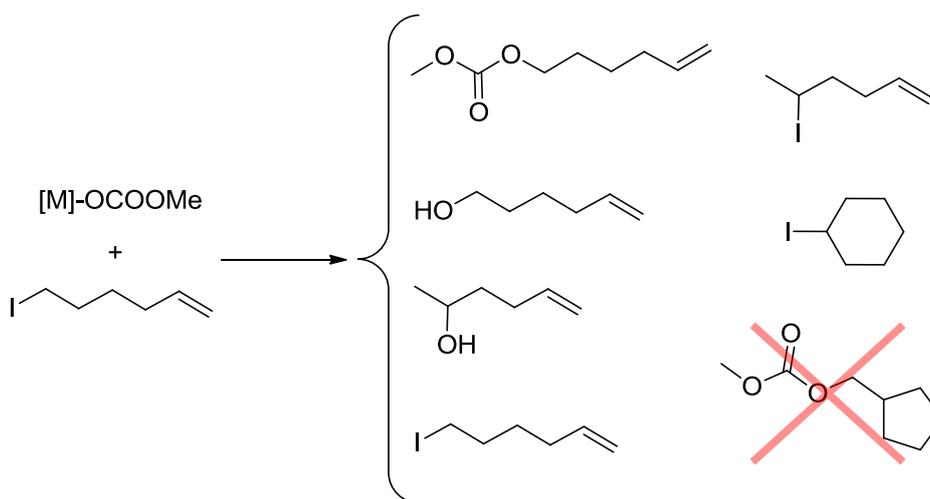
Esquema II.29. Esquema propuesto para la detección de radicales libres por medio de un "radical reloj".

Se llevaron a cabo las reacciones del complejo [Ni]-OCOOMe con 2 o 10 equivalentes de yoduro de hexenilo, y del complejo [Pd]-OCOOMe con 2 equivalentes de dicho reactivo en tubos de RMN, empleando disoluciones 0.04 M en C_6D_6 a 100 °C. Estas reacciones tardan en completarse 8 días, 36 h y 16 h respectivamente. La mayor velocidad de la reacción con el complejo de paladio es consistente con los resultados de la reacción con yoduro de metilo, y confirma la mayor reactividad de este último complejo.

El análisis de las mezclas de reacción por RMN de 1H muestra la formación de una mezcla compleja de productos orgánicos, algunos de los cuales se han podido identificar por RMN de 1H y cromatografía de gases-masas. En la región próxima a 4 ppm se observan dos tripletes,⁵⁶ uno de ellos, situado a δ 3.94 ppm es la señal correspondiente al grupo CH_2-O del carbonato mixto de hexenilo y metilo. Este compuesto origina además una señal característica a δ 3.34 ppm. También se identifica en el espectro de 1H la señal triplete correspondiente al 5-hexen-1-ol, a δ 3.92 ppm, que se confirma en el análisis por GC-MS. Esta última

⁵⁶ El análisis de la mezcla por GC-MS sugiere que el otro triplete, muy próximo, podría corresponder al carbonato simétrico de 1-hexenilo. Este compuesto podría formarse a través de la reacción de intercambio de [Ni]-OCOOMe con el 1-hexenol que se detecta en el medio de reacción.

técnica indica además la presencia de yoduros de hexenilo o hexenoles isómeros, tales como el 5-hexen-1-ol y de un isómero, posiblemente el 1-hexen-2-ol, como se indica en el Esquema II.30. Sin embargo, ni el espectro de ^1H ni la cromatografía de gases con espectrometría de masas permitieron identificar la presencia de derivados de ciclopentilmetilo.

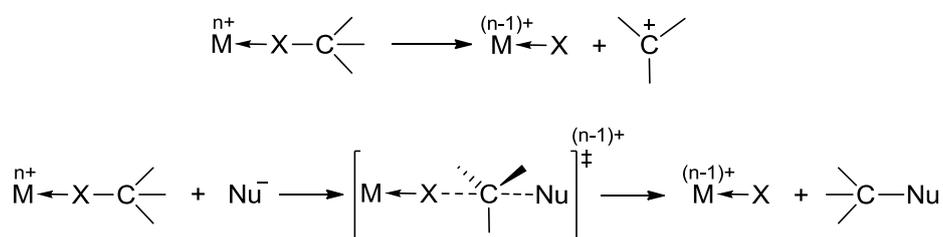


Esquema II.30. Productos identificados en la reacción de los complejos metilcarbonato de Ni y Pd con yoduro de hexenilo.

El resultado anterior constituye un firme indicio de que la reacción de alquilación de los complejos alquilcarbonato no implica la formación de radicales libres, y por tanto su mecanismo no implica transferencia electrónica. Por el contrario, la identificación de alcoholes y de yoduros de alquilo isómeros sugieren la intervención de especies de tipo carbocatiónico. Estos productos se han detectado también en las reacciones de intercambio de halógeno en haluros de alquilo mediadas por haluros de plata,⁵⁷ y se ha sugerido que el metal actúa en este caso como un ácido de Lewis, activando el enlace X-C, y favoreciendo la

⁵⁷ J. San Filippo; L. Romano, *J. Org. Chem.* **1974**, *40*, 782.

formación de especies carbocatiónicas. La capacidad de los iones metálicos, particularmente Ag^+ o Hg^{++} para promover las reacciones de sustitución nucleófila se conoce desde las primeras décadas del siglo XX, pero apenas ha sido objeto atención desde entonces.⁵⁸ Se cree que el ión metálico puede abstraer el halógeno cuando el carbocatión resultante es particularmente estable, como en el caso de los hauros terciarios (mecanismo S_n1), pero puede favorecer también las reacciones de sustitución nucleofílica a través de mecanismos de tipo S_n2 (Esquema II.31). Los antecedentes bibliográficos indican que la capacidad del metal para activar el haluro de alquilo se correlaciona con la estabilidad del enlace M-X resultante. En el caso presente, la formación del enlace Pd-I es más favorable que la del Ni-I, porque el primero es un ácido de Lewis más blando, y por tanto más afín a una base blanda como el yoduro.⁵⁴ Resulta interesante mencionar aquí que el estudio cinético de estas últimas reacciones se ve complicado por la frecuencia con la que aparecen órdenes de reacción inusuales, tanto fraccionarios como superior a la unidad, lo que recuerda mucho nuestros resultados.

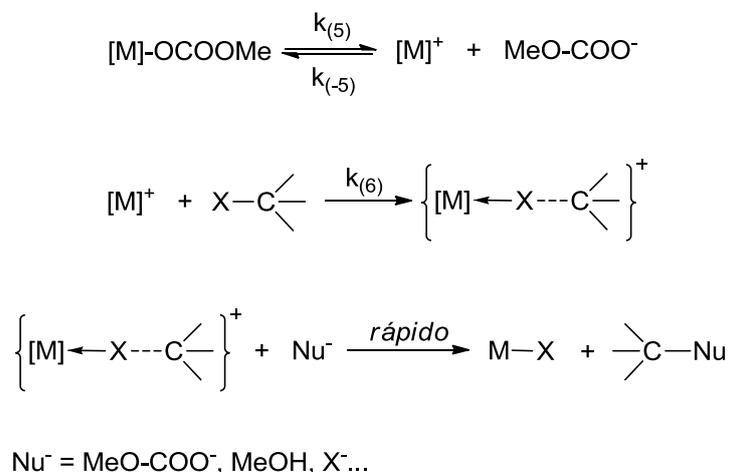


Esquema II.31. Reacciones de sustitución nucleofílica promovidas por iones metálicos. Arriba, mecanismo S_n1 . Debajo, mecanismo S_n2 .

Las consideraciones anteriores permiten proponer el mecanismo que se muestra en el Esquema II.32, el cual permite explicar muchas de

⁵⁸ E. S. Rudakov, I. V. Kozhevnikov, V. V. Zamashikov. *Russian Chem. Rev.* **1974**, 43, 305.

las características de la reacción de los complejos alquilcarbonato con haluros de alquilo.



Esquema II.32. Mecanismo propuesto para la reacción de los complejos alquilcarbonato con haluros de alquilo.

El proceso comienza con la disociación heterolítica del fragmento alquilcarbonato, y la formación de un par iónico. Conviene recordar aquí que el enlace M-O se encuentra de por sí fuertemente polarizado, por lo que esta primera etapa se enfrenta únicamente con el trabajo electrostático necesario para separar ambos iones en un disolvente poco polar, como es el benceno. A continuación, el complejo catiónico reacciona con el haluro de alquilo, formando un complejo reactivo del tipo que se propone en el Esquema II.31. Esta especie podría describirse como un carbocatión estabilizado, que es capaz de reaccionar con los nucleófilos presente en el medio, entre los cuales se cuenta el anión metilcarbonato, MeOCOO⁻, pero también las trazas de agua, y otras impurezas presentes en el medio o en la superficie del reactor.⁵⁹ La formulación de un complejo reactivo es razonable en el

⁵⁹ Nótese que en las reacciones con yoduro de metilo, la interacción del agua con la especie activa conduce a la formación de metanol y de H⁺. Este protón reaccionaría a su vez con el anión MeOCOO⁻

caso del yoduro de metilo, ya que parece improbable que en las condiciones de la reacción se pueda formar la especie Me^+ como tal. Sin embargo, en el caso del yoduro de hexenilo el intermedio reactivo debe tener un marcado carácter carbocatiónico para explicar la formación de los productos de transposición.

El mecanismo anterior permite explicar las características cinéticas de la reacción, siempre que se admita que la formación de los productos finales por ataque del nucleófilo tenga lugar en una etapa rápida posterior al paso determinante de la velocidad de reacción. En este caso, el complejo reactivo $\{[\text{M}]\text{-XR}\}^+$ se consume tan pronto como se forma, y la velocidad neta del proceso tiene la forma que indica la Ec. II.28:

$$v = \frac{d([\text{M}]\text{-X})}{dt} = - \frac{d([\text{M}]\text{OCOOMe})}{dt} = k_{(6)}([\text{M}]^+)(\text{RX}) \quad (\text{II.28})$$

Para calcular la concentración de la especie $[\text{M}]^+$ asumiremos que su concentración es pequeña y se encuentra en equilibrio estacionario, es decir, que la velocidad a la que se forma iguala a la velocidad a la que reacciona. En este caso, tenemos que (Ec. II.29):

$$\frac{d([\text{M}]^+)}{dt} = 0 = k_{(5)}([\text{M}]\text{OCOOMe}) - k_{(-5)}([\text{M}]^+)(\text{MeOCOO}^-) - k_{(6)}([\text{M}]^+)(\text{RX}) \quad (\text{II.29})$$

Como el complejo catiónico se forma a través de la disociación heterolítica del complejo alquilcarbonato, se puede asumir que su concentración iguala a la del anión MeOCOO^- , y por tanto se puede escribir:

produciendo ácido metilcarbónico, MeOCOOH , que es inestable y se descompondría en metanol y CO_2 . El resultado es el mismo que si el complejo alquilcarbonato reaccionase directamente con la humedad del medio, como se propone al principio de esta sección. Sin embargo, los alcoholes detectan en la reacción con yoduro de hexenilo deben proceder de la reacción del carbocatión con el agua.

$$0 = k_{(5)}([M]OCOOMe) - k_{(-5)}([M]^+)^2 - k_{(6)}([M]^+)(RX) \quad (II.30)$$

Aunque la Ec. II.30 permite expresar la concentración de $[M]^+$ en función de la concentración del reactivo inicial, $[M]OCOOMe$, la expresión resultante conduce a expresiones matemáticas complicadas, por lo que aquí conviene distinguir dos casos extremos en los que la solución se simplifica. El caso más sencillo se da cuando la velocidad de la recombinación del par iónico para regenerar el complejo inicial $[M]OCOOMe$ es mucho más lenta que la etapa de formación del complejo reactivo $\{[M]-XR\}^+$. En ese caso, $k_{(-5)}([M]^+)^2 \ll k_{(6)}([M]^+)(RX)$ y por tanto se puede eliminar el término cuadrático de la Ec. II.30, y sustituyendo en la Ec. II.28, obtenemos la ley de velocidad II.33, que indica que la reacción es de primer orden cinético en $[M]^+$ (Ec. II.33):

$$0 = k_{(5)}([M]OCOOMe) - k_{(6)}([M]^+)(RX) \quad (II.31)$$

$$k_{(6)}([M]^+)(RX) = k_{(5)}([M]OCOOMe) \quad (II.32)$$

$$v = k_{(5)}([M]OCOOMe) \quad (II.33)$$

La Ec. II.33 será aplicable cuando la afinidad del complejo catiónico $[M]^+$ por el haluro de alquilo sea mayor que por el anión alquilcarbonato, lo cual puede impedir la recombinación del par iónico. En esa situación, el paso que determina la velocidad de reacción es la disociación del complejo metilcarbonato. Es razonable que esto ocurra en el caso de los complejos de paladio, ya que, como apuntábamos con anterioridad, el enlace Pd-OCOOMe se encuentra muy polarizado, y la afinidad del paladio por el ligando aniónico es relativamente pequeña. En el caso del Ni, los sulfonatos de metilo podrían ser ligandos eficaces, pero no así el yoduro de metilo. En este caso, podríamos asumir que se da el caso contrario al anterior, es decir, que la etapa de formación del complejo reactivo es suficientemente lenta para que la formación del par

iónico alcance el equilibrio (es decir, $k_{(-5)}([M]^+)^2 \gg k_{(6)}([M]^+)(RX)$). En tal caso, es el término $k_{(6)}([M]^+)(RX)$ el que desaparece de la Ec. II.30, que queda del siguiente modo:

$$0 = k_{(5)}([M]OCOOMe) - k_{(-5)}([M]^+)^2 \quad (II.34)$$

$$([M]^+) = \sqrt{\frac{k_{(5)}}{k_{(-5)}}([M]OCOOMe)} = \sqrt{K_{(5)}} \sqrt{([M]OCOOMe)} \quad (II.35)$$

Sustituyendo en la Ec. II.28, obtenemos una ley de velocidad de orden 1 respecto a la concentración del agente alquilante, y, conforme a lo observado, orden fraccionario (1/2) respecto a la concentración del complejo, y (Ec. II.36).

$$v = k_{(6)}(K_{(5)})^{1/2}(RX)([M]OCOOMe)^{1/2} \quad (II.36)$$

Convendría en este punto insistir en que la deducción de las expresiones II.34 y II.37 se apoya en aproximaciones que no tienen por qué cumplirse rigurosamente, y que la situación real es probablemente más compleja. Por ejemplo, el hecho de que la conversión del reactivo alquilcarbonato en el correspondiente carbonato orgánico no sea cuantitativa implica que no todo el anión $MeOCOO^-$ llega a ser atrapado por el complejo reactivo. Si esto es así, el anión se acumularía en el medio de reacción, lo cual se reflejaría en desviaciones del comportamiento cinético.

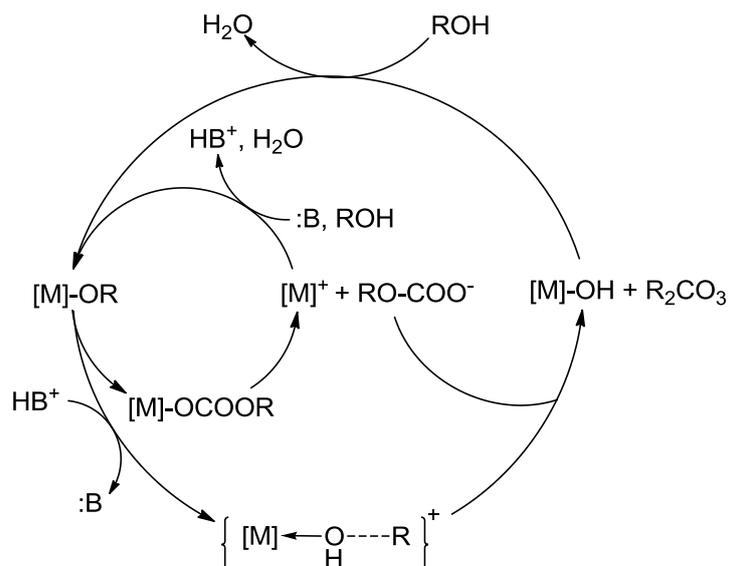
El tratamiento anterior deja asimismo sin resolver la elevada dependencia que acusa la velocidad de reacción respecto al agente alquilante. Para explicar este efecto, tenemos que considerar que emplear dicho reactivo alquilante en elevada proporción (>10:1), su masa representa una parte no despreciable del disolvente, cuyas propiedades dieléctricas cambiarán en consonancia. El benceno es un disolvente fundamentalmente apolar, que no favorece la disociación

electrolítica del complejo alquilcarbonato, pero los haluros de alquilo, y en especial el yoduro de metilo, presentan una elevada constante dipolar, y por tanto pueden contribuir en buena medida a facilitar dicho proceso. Este efecto promotor "extratermodinámico" se refleja en los datos cinéticos, que aparentan una dependencia de orden anómalamente elevado respecto a RX. Estos efectos se han observado también en el estudio de las reacciones de sustitución nucleófila, y para dar cuenta de ellos se ha propuesto introducir términos empíricos especiales que describen las propiedades del disolvente en las expresiones cinéticas que rigen en esos casos.⁶⁰

II.5.2 Complejos catiónicos para la activación de alcoholes.

Los resultados anteriores sugieren que la etapa más problemática del proceso de carboxilación de alcoholes, la reacción del alcohol con el complejo alquilcarbonato [M]-OCOOR, podría ser sustituida por un paso de características distintas, en el que dicho intermedio reaccionaría con un agente alquilante electrófilo. Para generar dicho electrófilo (Esquema II.33) sería necesario cabo activar al alcohol formando un complejo catiónico de tipo $\{[M]-O(H)R\}^+$. En esta especie, el grupo R del alcohol adquiriría un cierto carácter carbocatiónico. Para ello sería necesario complementar el sistema con un ácido de Brønsted, HB^+ , capaz de protonar los alcóxidos o hidróxidos presentes en el medio de reacción. Como estos últimos son bases muy fuertes, bastaría un ácido prótico de fuerza moderada, cuya base conjugada compita lo menos posible con el alcohol en la coordinación al centro metálico. Como se muestra en el Esquema, la base conjugada desempeñaría también un papel activo actuando como sumidero de H^+ , y promoviendo la formación de las especies alcóxido y alquilcarbonato.

⁶⁰ K. A. Connors, *Chemical Kinetics*. VCH, New York, 1990. pp 427 – 435.



Esquema II.33. Ciclo catalítico hipotético para la formación de carbonato de alquilo asistida por un ácido prótico.

Como cocatalizadores ácidos empleamos las sales de amonio terciario $[HNEt_3]^+[BAr'_4]^-$ y $[HNMe_2Ph]^+[BAr'_4]^-$ ($Ar' = 3,5-C_6H_3(CF_3)_2$). Su elección se basa en los siguientes criterios: i) la posibilidad de controlar su acidez por medio de los sustituyentes, siendo la sal de dimetilaniolinio significativamente más ácida que la sal de trietilamonio; ii) a diferencia de las aminas primarias y secundarias, las aminas terciarias no forman productos de adición estables con CO_2 , iii) su capacidad de coordinación al centro metálico es moderada y iv) el anión BAr'_4^- no posee apenas capacidad de coordinación y por tanto no interfiere en el ciclo catalítico.

En este estudio se intentó llevar a cabo la carboxilación de diversos alcoholes, empleando un multireactor de acero con capacidad para varios viales en cuyo interior se desarrollan las reacciones de manera simultánea. En cada vial se colocó una cierta cantidad del alcohol, el complejo $[Ni]-OH$ (1 mol %), la sal de amonio (10 mol %).

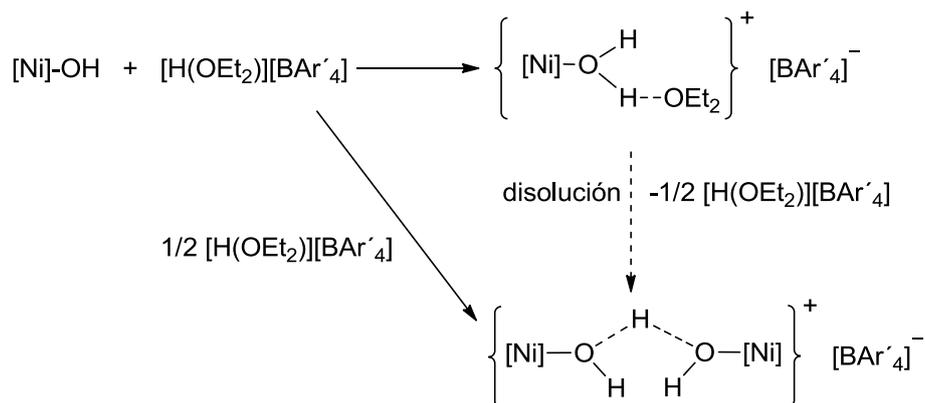
Los experimentos se llevaron a cabo bajo una presión de 20 bar de CO₂ y a una presión de 100 °C durante 12 h. Como se discutió en la Sección II.1, estas condiciones deberían permitir la formación de cantidades fácilmente detectables de carbonato de metilo a partir de metanol, si se alcanzase el equilibrio termodinámico. Además de este alcohol, se investigó la carboxilación del t-BuOH, 1-feniletanol, alcohol alílico, y de una mezcla de MeOH y t-BuOH 1:1. En ninguno de estos experimentos se detectó la formación de carbonatos orgánicos ni por RMN de ¹H, ni por cromatografía de gases-masas. Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de las mezclas de reacción presenta una resonancia predominante, situada a δ 56.6 ppm cuando se emplea la sal de trietilamonio, y a δ 54.6 ppm cuando se usa la de dimetilanilinio. Sin duda, ambas señales corresponden a especies en las que se mantiene la integridad del fragmento [M].

Con objeto de aclarar las causas de que impiden la operación del nuevo ciclo catalítico, realizamos estudios encaminados a establecer la identidad de las especies que se generan en las mezclas de reacción. En primer lugar, tratamos de sintetizar el complejo catiónico *aquo* {[Ni]-OH₂}⁺[BAR'₄]⁻, el cual constituye una buena aproximación a la especie catiónica reactiva {[Ni]-O(H)R'}⁺. Para ello, se llevó a cabo la reacción del hidróxido [Ni]-OH con el ácido [H(OEt₂)]⁺[BAR'₄]⁻ en éter dietílico (Esquema II.34). El espectro de RMN de ³¹P{¹H} de la mezcla de reacción (registrado en Et₂O con referencia externa de C₆D₆) presenta una señal algo ancha en las proximidades de 60 ppm, que indica la formación de una sola especie bien definida. Tras cristalizar desde una mezcla de éter-hexano se obtuvo un material microcristalino, que desafortunadamente no contenía cristales de calidad adecuada para la difracción de rayos X. El espectro de RMN de ³¹P de estos cristales en CD₂Cl₂ contiene una señal ancha a 61.3 ppm que por su posición y forma corresponde con la que se observa en la mezcla de reacción. Además, se observa otra resonancia más aguda y de menor intensidad

(aprox. 10 %) a δ 59.5 ppm, debida a un nuevo complejo que se forma durante la recristalización. El espectro de protón de la muestra cristalina corresponden a un complejo prácticamente puro, en el que las señales del anión $[\text{BAr}_4]^-$ se corresponden en intensidad con las del fragmento $[\text{M}]^+$, como cabe esperar para un electrolito 1:1. Además, se observan las señales cuartete (δ 3.45 ppm) y triplete (δ 1.17 ppm) características correspondientes al éter dietílico, cuyas posiciones y anchuras son las normales para esta sustancia.³⁰ La intensidad de estas señales se ajusta a una molécula de Et_2O por cada fragmento $[\text{M}^+]$. Aparte de estas señales, se observa también una resonancia muy ancha para 2 protones a 2.55 ppm, que es muy probablemente originada por el ligando *aquo*. Esto se ve confirmado por el espectro infrarrojo, el cual presenta una absorción a 3647 cm^{-1} , característica de dicho ligando.⁶¹

Así pues, se puede concluir que este complejo es un derivado *aquo* asociado que contiene una molécula de éter asociada, $[\{\text{Ni}-\text{OH}_2\}\cdot\text{Et}_2\text{O}]^+[\text{BAr}'_4]^-$. La relación estequiométrica 1:1 en que se encuentra la molécula de éter dietílico sugiere que está ligada al complejo en el estado sólido, probablemente a través de un puente de hidrógeno con el ligando *aquo*. Sin embargo, como sus señales de RMN no muestran ninguna alteración respecto a las del Et_2O libre, lo más probable es que esta interacción no se mantenga en disolución. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la señal correspondiente al carbono *ipso* del ligando *pinza*, que indica la capacidad donadora del ligando enlazado al átomo metálico, aparece a δ 138.8 ppm. El desplazamiento químico de esta señal es inusualmente bajo, lo que está de acuerdo con la escasa capacidad donadora del ligando *aquo* que ocupa la posición *trans*.^{8b}

⁶¹ J. Vicente, A. Arcas, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1135.



Esquema II.34

Al tratar de purificar el complejo *aquo* por medio de sucesivas recristalizaciones, se observó que este complejo se transforma gradualmente, incrementando la intensidad de la resonancia de ^{31}P localizada a 59.5 ppm. Los intentos de obtener la estructura cristalina del complejo *aquo* llevaron a seleccionar manualmente cristales de la especie secundaria, cuya estructura se ha resuelto varias veces con idéntico resultado (Figura II.39). Sin embargo, si se desea preparar este nuevo compuesto de manera eficaz y con buen rendimiento, lo mejor es llevar a cabo la reacción del hidróxido con $\frac{1}{2}$ equivalente del ácido, como se indica en el Esquema II.34.

El nuevo compuesto es un complejo binuclear, $\{[\text{Ni}]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}^+ [\text{BAr}'_4]^-$, que contiene una unidad del complejo *aquo* y otra del hidróxido enlazadas a través de un puente de hidrógeno. La formación de este compuesto a partir del *aquo* implica, como se indica en el Esquema II.34, la pérdida de medio equivalente del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)]^+ [\text{BAr}'_4]^-$, que probablemente reacciona con las trazas de humedad presentes en el medio, o con impurezas básicas presentes en la superficie del material de vidrio. Comoquiera que ello ocurra, la eliminación de un ácido tan

fuerte como el $[\text{H}(\text{OEt}_2)]^+[\text{BAR}'_4]^-$ sugiere que el complejo *aquo* es también fuertemente ácido.

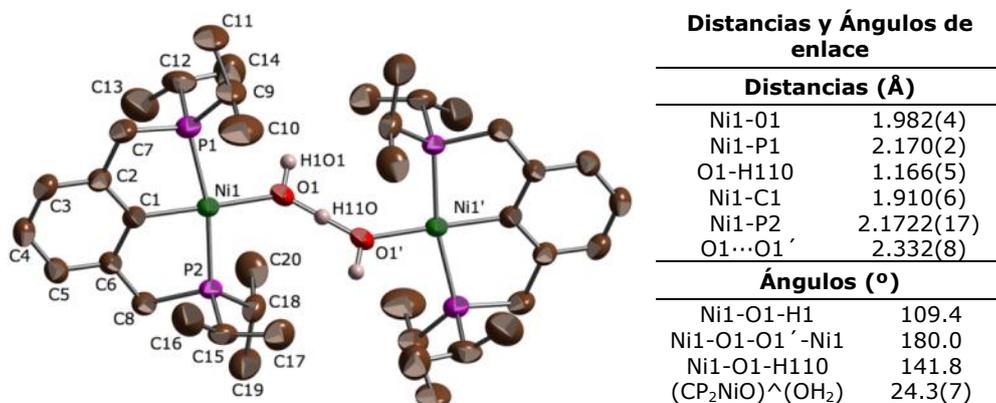


Figura II.39. Estructura cristalina del complejo $\{[\text{Ni}]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}^+ [\text{BAR}'_4]^-$.

La estructura del catión $\{[\text{Ni}]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}^+$ muestra dos fragmentos $[\text{Ni}]^+$ idénticos. Debido a que se relacionan por simetría, el puente de hidrógeno aparenta ser simétrico y no es posible distinguir cuál de los dos átomos de oxígeno pertenece al ligando *aquo* y cuál al hidróxido. A pesar de ello, se puede decir que se trata de una interacción fuerte, ya que la distancia entre ambos átomos de oxígeno ($\text{O1}\cdots\text{O1}'$, 2.332(8) Å) es corta en comparación con las que se dan en los puentes de hidrógeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ usuales, como por ejemplo, en el complejo glicóxido de níquel o en los bicarbonatos de Ni y Pd, que es de unos 2.6 Å. El fragmento formado la unidad $\text{HO}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}$ y los átomos de níquel es rigurosamente plano. A su vez, dicho fragmento forma un ángulo pequeño, de 24.3°, con plano de coordinación medio de cada átomo de Ni (definidos por los átomos C1, P1, P2, Ni1 y O1), por lo que la molécula es casi plana en su conjunto.

Los espectros de RMN de este complejo sugieren que sus dos fragmentos $[\text{Ni}]$ son equivalentes, ya que, a la temperatura ambiente,

éstos originan un único juego de señales. En el espectro de protón se observa una única señal ancha para los átomos de hidrógeno del ligando aquo e hidroxilo, que indica la existencia de un rápido intercambio entre el protón del ligando implicado en el puente de hidrógeno, y los otros dos. Este dato no es trivial, ya que el intercambio de protón entre el hidroxilo de los complejos [M]-OH (M = Ni o Pd) y el agua libre es lento en la escala de RMN a la temperatura ambiente. Por tanto, parece probable la aparente simetría que indican los espectros de este complejo sea también debida a un proceso fluxional sumamente rápido que hace que los protones del fragmento HO...HOH se intercambien a gran velocidad a la temperatura ambiente. Este comportamiento fluxional ha impedido detectar la resonancia de ^{13}C del carbono *ipso* ya que, al ser esta señal la que acusa mayor diferencia cuando pertenece al fragmento hidroxilo (~ 160 ppm) o aquo (~ 140 ppm), el intercambio químico entre ambos fragmentos hace que se pierda en la línea base del espectro.

Una vez establecidas las características espectroscópicas de las especies *aquo*, nos encontramos en condiciones de investigar la reacción del hidróxido [Ni]-OH con sales de amonio $[\text{HNR}_3]^+[\text{BAr}_4]^-$ y CO_2 . Con objeto de generar disoluciones en las que existan de manera simultánea las especies catiónicas solvatadas $\{[\text{Ni}](\text{disolvente})\}^+$ y aminas en condiciones similares a las que se emplearon en los estudios catalíticos, se hizo reaccionar el complejo hidróxido [Ni]-OH con un equivalente de la sal de trietilamonio o dimetilnilinio en metanol deuterado, y a continuación se hizo pasar una corriente de CO_2 a través de ellas, siguiendo el proceso por RMN de ^{31}P . En la Figura II.40 se muestra la secuencia de espectros correspondientes a la reacción con el tetraarilborato de dimetilnilinio. Al disolver el complejo hidróxido en MeOH, éste reacciona en primer término con el disolvente, dando lugar al metóxido, [Ni]-OMe cuya señal aparece a δ 52.8 ppm. Al añadir un equivalente de sal de amonio, la señal de este último complejo desaparece inmediatamente. En su lugar, se observa la aparición de una

nueva señal predominante, situada a δ 56.6 ppm en el experimento realizado con trietilamonio, y a 54.6 ppm cuando se emplea la sal de dimetilalanilinio. Probablemente, estas señales corresponden a los complejos amina, $\{[\text{Ni}]_2(\text{NR}_3)\}^+$, ya que su posición depende de la sal de amonio empleada. Además, se observa en ambos casos un grupo de señales algo anchas, y de baja intensidad situado en las proximidades de 60 ppm, que es similar a la del acuocomplejo y por tanto corresponden a especies solvatadas con agua o metanol. Entre ellas, destaca una a 59.5 ppm, que probablemente corresponde al complejo dímero $\{[\text{Ni}]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}^+$. Como se puede apreciar en la Figura II.40, la introducción de CO_2 conduce a la desaparición del complejo catiónico principal, cuya señal es sustituida por la del derivado metilcarbonato $[\text{Ni}]\text{-OCOOMe}$, a 56.5 ppm. Así pues, la presencia de CO_2 revierte el equilibrio ácido-base, devolviendo el complejo de Ni al estado neutro y, por tanto, regenerando de la sal de amonio, como se indica en el Esquema II.35. Desafortunadamente, la reacción del complejo de trietilamina con CO_2 no se puede apreciar directamente por RMN de ^{31}P , ya que la posición de la resonancia característica del complejo catiónico correspondiente a 54.6 ppm (probablemente $\{[\text{Ni}](\text{NEt}_3)\}^+$, como se indicó anteriormente) coincide de manera accidental con la del complejo metilcarbonato. Sin embargo, cuando la disolución resultante se llevó a sequedad y se volvió a disolver en metanol deuterado, no se observó la formación del carbonato binuclear $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$, como hubiese sido de esperar si el complejo $[\text{Ni}]\text{-OCOOMe}$ hubiese estado presente. En su lugar, se vuelve a registrar, prácticamente inalterada, la misma señal a 54.6 ppm. Estas observaciones se pueden explicar sobre la base de las distintas estabilidades de los complejos que forma el fragmento catiónico $[\text{Ni}]^+$ con la trietilamina y la dietilalanilina. El complejo que se forma con dietilalanilina es lábil, y se encuentra en equilibrio con pequeñas cantidades del complejo metóxido, el cual reacciona con CO_2 , la cual regenera la sal de anilinio. En cambio, el complejo correspondiente con trimetilamina es mucho más estable, por lo que la

formación del producto de inserción de CO₂ no es termodinámicamente tan favorable como en el caso anterior. No obstante, tampoco es posible descartar por completo aquí la formación del alquilcarbonato, dado que no ha sido posible el seguimiento de la reacción por RMN de ³¹P.

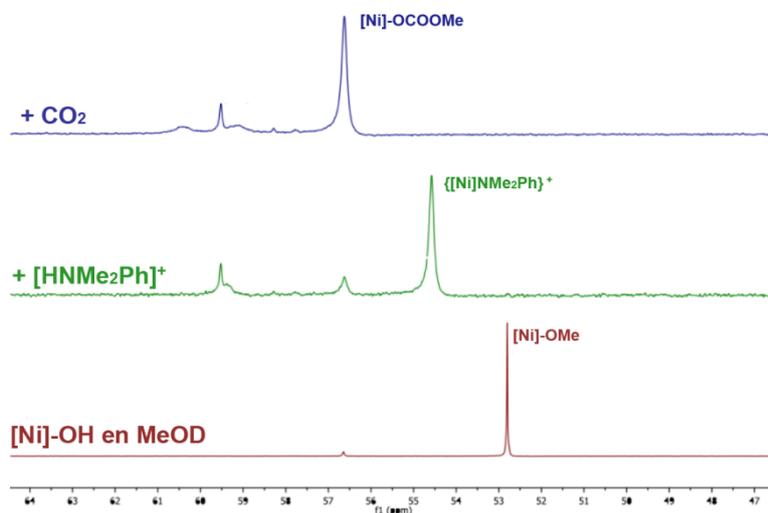
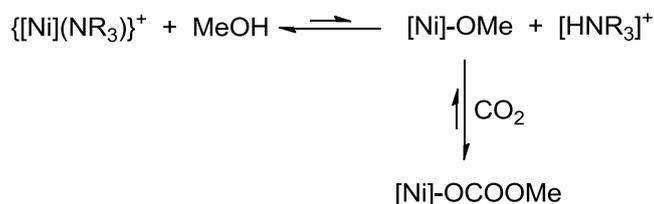


Figura II.40. Espectros de RMN correspondientes a la reacción del complejo [Ni]-OH con [HNMe₂]⁺[BAr'₄]⁻ en CD₃OD: a) Disolución del complejo en CD₃OD. Se observa la señal del metóxido; b) Espectro registrado tras la adición de 1 equiv. de la sal de anilinio; c) Espectro tras la adición de la sal de anilinio y CO₂.



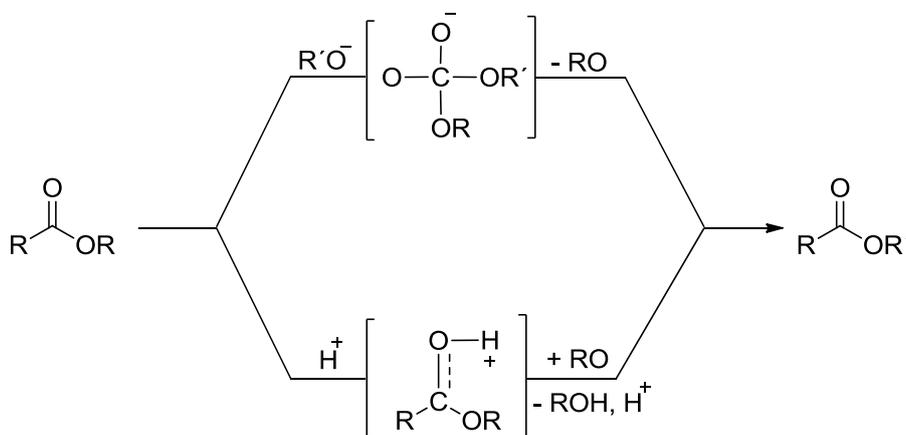
Esquema II.35

Las observaciones anteriores permiten concluir que, aunque la sal de trietilamonio puede impedir la reacción del alcóxido de níquel con CO₂, no ocurre así en el caso de la sal de dimetilanilinio. El complejo de alquilcarbonato se forma de manera prácticamente cuantitativa en

presencia de esta última, salvo por una pequeña cantidad del complejo inicial que se mantiene en forma de una mezcla de complejos catiónicos solvatados. Así pues, la combinación $[\text{Ni}]\text{-OH}/[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAR}'_4]$ reúne las condiciones necesarias para que pueda operar el ciclo propuesto en el Esquema II.23. Si esto no ocurre, se puede achacar a la incapacidad de las especies catiónicas o del ión amonio para activar el alcohol de manera que pueda actuar como agente alquilante. Sin embargo, nuestros experimentos no descartan aún que el ciclo catalítico propuesto pueda tener lugar a temperaturas más elevadas, o con otra combinación de catalizadores que presenten una mayor acidez prótica o de Lewis.

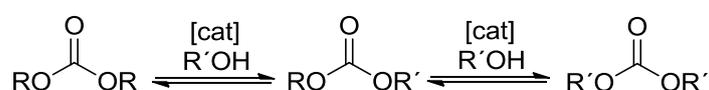
II.6.3. Transesterificación de carbonatos de alquilo.

La reacción de un éster con un alcohol para producir un nuevo éster se denomina transesterificación. En general, esta reacción no tiene lugar de manera espontánea, y suele requerir el uso catalizadores (Esquema II.36). Con frecuencia, estos catalizadores son de tipo básico, tales como los hidróxidos o alcóxidos alcalinos, pero la tranesterificación puede ser catalizada también por ácidos.



Esquema II.36. Reacciones de transesterificación bajo catálisis básica o ácida.

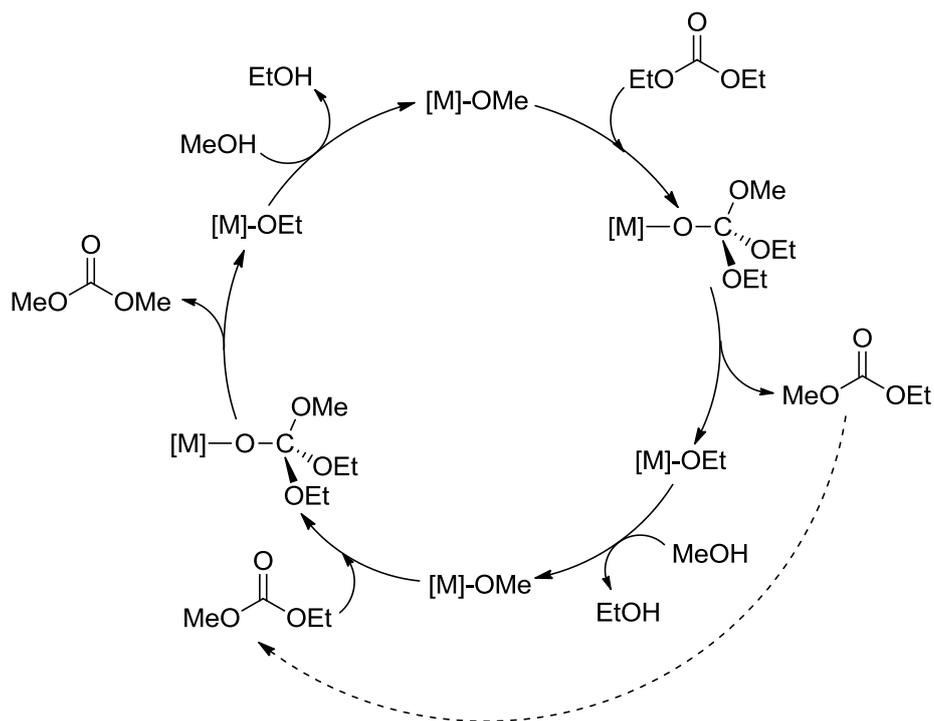
Los carbonatos de alquilo son los ésteres del ácido carbónico, y por tanto experimentan también reacciones de transesterificación.⁴⁶ Como el ácido carbónico es dibásico, el proceso consta de dos etapas y pasa a través del carbonato mixto que contiene dos grupos alcoxo diferentes (Esquema II.37). La transesterificación permite la preparación industrial de una gran variedad de carbonatos orgánicos a partir de aquellos que se producen en mayor escala, como por ejemplo el carbonato de metilo o el carbonato de etileno. Para que estos procesos sean viables para la industria, se requieren catalizadores que sean de uso general, muy activos, y respetuosos con el medio ambiente.⁶²



Esquema II.37

Nuestra investigación sobre el uso de los complejos *pinza* de níquel y paladio en la síntesis de carbonatos de alquilo concluye de momento con el examen de su capacidad para catalizar la transesterificación del carbonato de etilo con metanol. Nuestro interés en esta reacción se debe también a que su mecanismo guarda una estrecha relación con el proceso de síntesis directa a partir de CO₂ al que ha inspirado mayor parte de este trabajo. Como se puede ver en el Esquema II.38, el proceso comienza con la adición del complejo metóxido sobre el carbonato de etilo, para dar lugar a un intermedio que, a continuación, se descompone originando el complejo etóxido, y el carbonato mixto de etilo y metilo. Este proceso es análogo a la reacción de los hidróxidos con el carbonato de metilo, e implica el mismo tipo de intermedio. La reacción del etóxido con el metanol libre regenera la especie metóxido inicial. La repetición de este proceso sobre la segunda función del carbonato mixto conduce a la formación del carbonato de metilo, que es el producto final.

⁶² M. Hatano, S. Komiya, K. Moriyama, K. Ishiara, *Org. Lett.* **2010**, *13*, 430.



Esquema II.38. Mecanismo propuesto para la transesterificación del carbonato de etilo con metanol catalizada por complejos *pinza* ($M = Ni, Pd$).

Los ensayos se llevaron a cabo a 80° C en metanol puro (2 ml, 50 mmol) como disolvente, empleando los complejos hidróxido o metóxido de níquel o paladio como catalizadores a 80 °C. Como reactor se empleó una ampolla de vidrio cerrada herméticamente con una válvula de teflón, y provista de un sistema para retirar muestras periódicamente. Las muestras se analizaron por cromatografía de gases, usando mesitileno como referencia interna. La cantidad inicial del carbonato de etilo (1.4 mmol) es suficientemente pequeña para que la cantidad de etanol generado en la reacción se pueda despreciar frente al disolvente, de modo que la situación de equilibrio correspondería a la conversión completa del carbonato de etilo en carbonato de metilo. La carga inicial del catalizador fue en ambos casos de 0.025 mmol, es decir, 1.8 mol % respecto al sustrato (carbonato de etilo).

Puesto que en metanol los complejos de hidróxido se transforman en los correspondientes metóxidos, cabría esperar que ambos tipos de complejos presentasen actividades similares. Sin embargo, los hidróxidos son considerablemente menos activos, y su comportamiento es poco reproducible. Esta diferencia es probablemente debida a que el uso de los hidróxidos implica la formación de pequeñas cantidades de agua. La hidrólisis catalítica del carbonato de etilo conduciría a la producción de CO_2 , que en un recipiente cerrado no puede escapar y reaccionaría con el alcóxido para producir las correspondientes especies alquilcarbonato, $[\text{M}]\text{-OCOOMe}$, las cuales son poco básicas, y por tanto inactivas como catalizadores de transesterificación. Por lo tanto, el estudio se ha centrado en el uso de los complejos $[\text{M}]\text{-OMe}$, cuyo comportamiento es más reproducible. En las condiciones anteriormente descritas, el metóxido de Ni cataliza la conversión del carbonato de etilo en una mezcla de carbonato de metilo y del carbonato mixto de etilo y metilo. En la Figura II.41 se muestra el decrecimiento de la concentración del carbonato de metilo en experimentos típicos catalizados por los metóxidos de níquel y paladio, en un gráfico cinético de primero orden. Esta figura presenta varios aspectos destacables. En primer lugar, los datos muestran una desviación de la linealidad, debido a que la velocidad del proceso de transesterificación decrece de manera progresiva. Con el catalizador de níquel, la disminución de velocidad es uniforme, y a partir de los datos es posible extrapolar su valor aproximado en el momento inicial.⁶³ En el caso del paladio, el descenso de la velocidad de reacción es también uniforme hasta aproximadamente unas dos horas después de iniciado el experimento, cuando cesa de manera abrupta (último punto del gráfico). No obstante, los primeros cinco puntos permiten calcular la velocidad inicial con este catalizador.

⁶³ Para ello, se calcula la velocidad de reacción media entre cada dos puntos sucesivos y se representa su logaritmo frente al tiempo. Esta representación es lineal, y el corte con el eje $t = 0$ da la velocidad inicial del proceso.

Las líneas de puntos en la Figura II.41 representan el ritmo inicial de consumo de carbonato de etilo, para lo cual se ha asumido una dependencia cinética de primer orden en el sustrato (carbonato de metilo), y se ha extrapolado la pendiente de la curva en el instante inicial. El catalizador de paladio se muestra más activo que el de níquel ($k_{\text{obs}} = k^*([\text{M}]\text{-OMe}) = 3.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $\text{M} = \text{Pd}$ y $2.036 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ si $\text{M} = \text{Ni}$). Esto no es sorprendente en absoluto ya que los alcóxidos de paladio son mejores nucleófilos que los de níquel. Estas velocidades corresponden a barreras de energía de 23.5 Kcal/mol para el paladio y 23.8 Kcal/mol para el níquel. Lo que resulta llamativo es que velocidades de reacción son mucho más similares entre sí de lo que cabría esperar si se considera que el paso determinante de la velocidad de reacción fuese la adición del alcóxido con el carbonato de alquilo. La diferencia entre ambas barreras es de tan sólo 0.3 Kcal/mol, mientras que las reacciones de los hidróxidos $[\text{M}]\text{-OH}$ con carbonato de metilo presentan barreras que difieren en unas 4.5 Kcal/mol para $\text{M} = \text{Pd}$ y $\text{M} = \text{Ni}$ (medidas en C_6D_6 , ver Sección II.5.3). Probablemente, la diferencia que se aprecia entre ambos sistemas se deba al empleo de disolventes muy distintos, y esto sugiere que el mecanismo de la reacción entre los complejos alcóxido y el carbonato de alquilo se ven afectados de manera significativa al pasar de un disolvente apolar, como es el carbonato de metilo, a un disolvente polar, tal como es el metanol. En metanol sería posible un mecanismo iónico, que implique la disociación previa del alcóxido en un par iónico $\{[\text{M}]^+(\text{OMe})^-\}$, y el ataque subsecuente del anión alcóxido al carbonato. De esta manera, las reactividades de ambos complejos serían menos dependientes de la naturaleza de $[\text{M}]^+$. Asimismo, resulta sorprendente la estabilidad térmica del catalizador de paladio durante más de dos horas de reacción, ya que las disoluciones del $[\text{Pd}]\text{-OMe}$ en metanol puro son muy inestables, y se descomponen con rapidez incluso a la temperatura ambiente. Aunque los carbonatos de alquilo podrían estar estabilizando el catalizador de algún modo desconocido, la abrupta desaparición del catalizador al cabo de unas dos

horas de reacción añade otra incógnita que no es posible despejar con los datos disponibles.

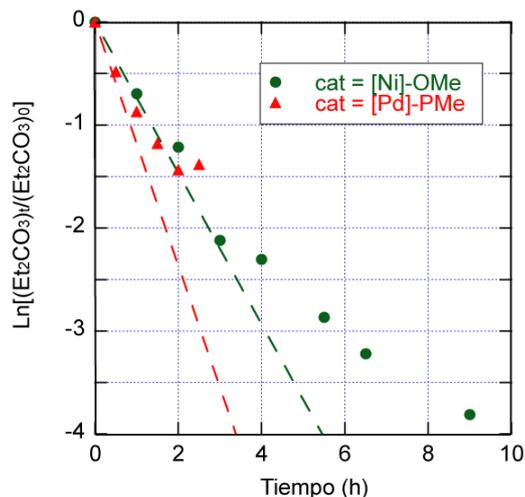


Figura II.32. Gráfico de primer orden cinético para la transesterificación del carbonato de etilo con metanol, catalizada por los metóxidos de Ni y Pd. Se muestra el descenso de la concentración del reactivo (carbonato de etilo). Las líneas de puntos representan las velocidades iniciales para ambos catalizadores ($k_{obs} = k \times ([M]-OMe) = 3.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $M = Pd$ y $2.036 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ si $M = Ni$; $[M]-OMe = 0.012 \text{ M}$).

Un posible mecanismo alternativo para la reacción de transesterificación correspondería a la catálisis ácida, ejercida por el fragmento $[M]^+$. De ser esto así, cabría esperar que el complejo $\{[Ni]_2(OH)(H_2O)\}^+ [BAR'_4]^-$, que contiene un fragmento catiónico, y una unidad básica (hidróxido), presentase una actividad catalítica más elevada. Sin embargo, este complejo es considerablemente menos activo que los metóxidos de Ni y Pd. Mientras que estos últimos catalizan la conversión del 50 % del sustrato en aproximadamente 1 h, el complejo iónico alcanza tan solo el 20 % tras 24 h a la misma temperatura.

III.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los compuestos descritos en esta tesis se han preparado bajo atmósfera inerte (N_2 o Ar), secundando las técnicas consabidas de Schlenk para este tipo de compuestos sensibles al aire.¹ Los disolventes empleados han sido debidamente destilados y desoxigenados.

Los análisis elementales de los compuestos han sido realizados en el Servicio Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas de Sevilla (CSIC-Universidad de Sevilla). Los espectros de RMN se han registrado en espectrómetros Bruker modelos DPX-300, DRX- 400 y DRXX- 500, y los de IR en un espectrómetro Bruker modelo Tensor 27. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{31}P {H}, ^{19}F {H} y ^{27}Si {H}, se han determinado respecto al H_3PO_4 , CCl_3F y tetrametilsilano respectivamente, usados como referencia externa. Mientras que los de 1H y ^{13}C {H} están referenciados respecto al tetrametilsilano, usando las señales del disolvente como referencia interna.

Los análisis cromatográficos se han llevado a cabo en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 series, equipado con una columna HP-Innowax de 0.25 μm de diámetro interno, 0.25 mm de espesor y 30 m de longitud, equipado con detector FID.

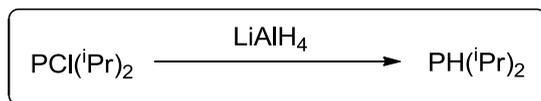
Los compuestos de partida $NiBr_2(DME)^2$ y $PdCl_2(COD)^3$ han sido preparados mediante procedimientos descritos en la bibliografía.

Los estudios de difracción de rayos-X han sido realizados por el Dr. Eleuterio Álvarez, en el Instituto de Investigaciones Químicas (CSIC-Universidad de Sevilla).

¹ D.F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Willey Interscience, **1986**.

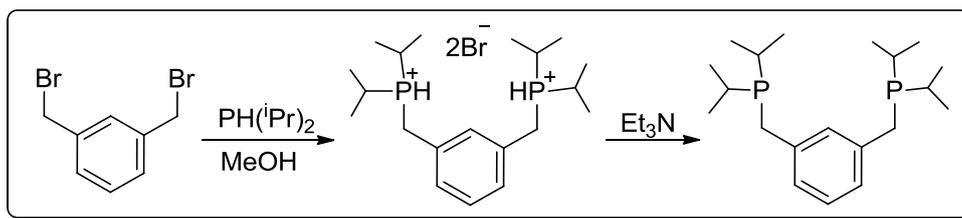
² F.A. Cotton, *Inorganic synthesis*, Mc Graw Hill Book Company, **1971**, 13, 162.

³ D. Drew, J.R.; Doyle *Angew. Inorg. Synth.* **1972**, 13, 52.

III.1) SÍNTESIS DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA [M]-X.**III.1.1. Síntesis del ligando 1,3-bis (ⁱPr)₂PCH₂)-C₆H₄, (PCHP).**. Síntesis de PH(ⁱPr)₂

En un matraz de tres bocas acoplado a un refrigerante de reflujo y a un embudo de presión compensada se suspenden 9.1 g de LiAlH₄ (240 mmol) en aproximadamente 600 ml de Et₂O. Enfriamos esta suspensión a 0 °C y añadimos desde el embudo de presión compensada 50 ml de PCl(ⁱPr)₂ (332 mmol) gota a gota. Una vez finalizada la adición retiramos el baño y dejamos agitar la mezcla durante 12h. Transcurrido este tiempo, enfriamos de nuevo a 0 °C y añadimos desde el embudo de presión compensada 10 ml de agua desoxigenada gota a gota (esta adición debe hacerse con mucha precaución ya que la reacción del agua con el LiAlH₄ es muy violenta). A continuación se añaden 10 ml de una disolución al 5% de NaOH en agua desoxigenada y por último 30 ml de agua desoxigenada. La suspensión resultante se filtra a través de una placa filtrante y el residuo sólido se lava con Et₂O (3 x 60 ml). Las fracciones de éter se transfieren a un sistema de destilación, donde se evapora la mayor parte del éter, hasta que el volumen es aproximadamente 50 ml. La disolución se transfiere entonces a un sistema de destilación compacto de menor tamaño, donde se termina de evaporar el éter etílico, obteniéndose la fosfina como un líquido incoloro con un rendimiento del 80 %.

- Síntesis de 1,3-bis-diisopropil-fosfin-metil- benceno⁴, (PCHP).



En una ampolla grande provista de un agitador disolvemos 10 g (37,8 mmol) de 1,3-bis-bromometil-benceno en 120 ml de metanol. A esta disolución le añadimos 13,8 ml (90 mmol, 20% exceso) de diisopropil-fosfina y calentamos a 50 °C con agitación durante 48 h. Una vez transcurrido este tiempo dejamos que alcance la temperatura ambiente y añadimos 60 ml de trietilamina destilada. La disolución se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Llevamos a sequedad (aparece un precipitado blanco), extraemos el residuo sólido con éter dietílico a un matraz de fondo redondo. Volvemos a llevar a sequedad, lavamos con hexano, extraemos con éter dietílico, filtramos, evaporamos el éter y obtenemos el ligando (^{iPr}PCHP) como un aceite incoloro con un rendimiento del 80%.

⁴ D. Milstein, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3786.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE (PCHP).

(PCHP): 1,3-bis ((ⁱPr)₂PCH₂)-C₆H₄

Aceite incoloro.

Peso molar: 338.5 g.mol⁻¹

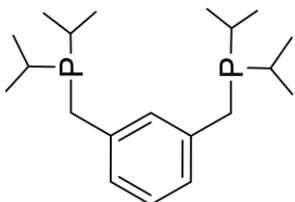
¹H RMN: Tabla III.1.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.1.

³¹P {¹H} RMN: 10.3 ppm

Análisis: No se ha conseguido un análisis elemental satisfactorio para este producto.

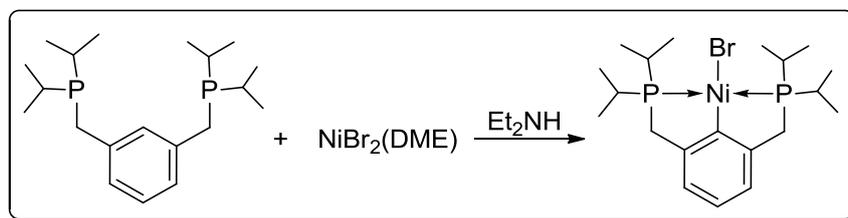
Tabla III.1.1. Datos de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de (PCHP).

Compuesto	^1H		
	CH_3	CH_2	CH
	1.06 (m, 24H)	2.77 (s, 4H)	1.72 (m, 4H)
	Aromáticos		
			7.05 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_4$ y $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_6$)
			7.14 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_5$)
			7.19 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_2$)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		
	CH_3	CH_2	CH
	19.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$)	29.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 20.5$)	23.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.8$)
	19.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.7$)		
	Aromáticos		
			126.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_4$ y $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_6$)
			128.4 (s, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_2$)
			130.6 (t, $^4J_{\text{CP}} = 6.6$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_5$)
			140.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.9$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_1$ y $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_3$)

Espectros registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

III.1.2. Síntesis de Halocomplejos de Composición [M]-X.

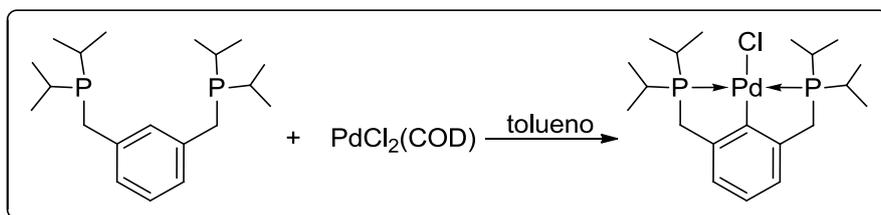
- Síntesis de [Ni]-Br:



En un reactor de vidrio disolvemos 3.09 g (10mmol) de $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ en 100 ml de THF (disolución naranja). Enfriamos la disolución a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ y añadimos 18.5 ml de una disolución del ligando (${}^{i\text{Pr}}\text{PCHP}$) 0.54 M (10 mmol). Cuando alcanza la T^a ambiente adicionamos 11 ml (100mmol) de dietilamina.

A continuación se calienta el reactor en un baño de parafina a $130\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación durante 3 horas; la disolución se vuelve amarilla. Dejamos que la muestra alcance la temperatura ambiente y transferimos todo el contenido a un matraz de fondo redondo y evaporamos la mezcla a sequedad. Extraemos con éter dietílico (3 x 40ml), concentramos y cristalizamos el producto [Ni]-Br con un rendimiento del 82%.

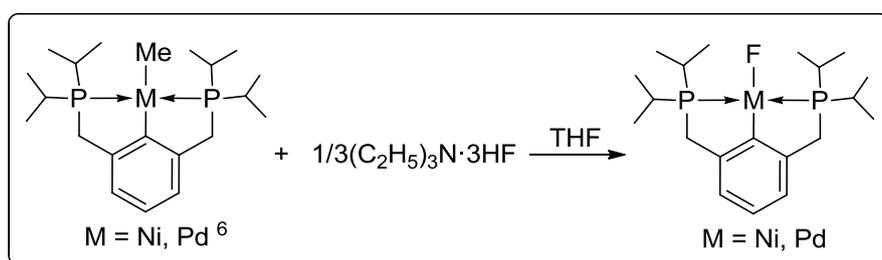
- Síntesis de [Pd]-Cl⁵:



⁵ D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1709.

A 1.42g (5mmol) de PdCl₂(COD) en 300 ml de tolueno se añaden 10 ml de una disolución 0.5 M (5mmol) de C₆H₃-2,6-(CH₂PPri₂)₂ en tolueno. Se calienta en sistema de reflujo durante 8h. A continuación se evapora el disolvente bajo presión reducida y el crudo del producto se lava con hexano (3 x 30 ml). Luego se extrae el producto con éter dietílico y se filtra. Concentramos y cristalizamos a -30 °C, obteniendo el compuesto [Pd]-Cl como un sólido incoloro con un rendimiento del 85%.

- Síntesis de [Ni]-F y [Pd]-F:



Los complejos [Ni]-F y [Pd]-F se preparan de forma similar. A continuación detallamos la síntesis del compuesto [Ni]-F:

Disolvemos 1.23 g (3mmol) de [Ni]-Me⁶ en 80 ml de THF (disolución naranja) y la enfriamos -78 °C. A continuación añadimos 6 ml (1.5 mmol) de una disolución 0.25M del ácido (Et₃N)₃·3HF en THF. Dejamos que alcance la temperatura ambiente y le añadimos 2 gramos de hidruro de calcio para eliminar el exceso ácido y agitamos durante 24h. Centrifugamos la suspensión, separamos el líquido sobrenadante y lo llevamos a sequedad hasta obtener un residuo sólido. Extraemos con hexano (4 x 50ml), concentramos y obtenemos el producto [Ni]-F como unos cristales amarillos después de enfriar a -30. Rendimiento del 62%.

⁶ del Rio, D. *Tesis*, Universidad de Sevilla-CSIC, 2003.

El complejo [Pd]-F se tiene que preparar añadiendo la cantidad estequiométrica de ácido, ya que al tratarlo con hidruro de calcio se descompone. También es necesario calentar la mezcla de reacción a 50 °C durante 2h para que la reacción se complete.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-Br, [Pd]-Cl y [M]-F, (M= Ni, Pd).

[Ni]-Br

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 476.0 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.2.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.2.

³¹P {¹H} RMN: 60.5 ppm

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₅BrNiP₂: C = 50.46 H= 7.41

Encontrado: (50.35) (7.35)

[Pd]-Cl

Sólido cristalino de color amarillo pálido.

Peso molar: 479.3 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.2.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.3.

³¹P {¹H} RMN: 61.1 ppm

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₅ClP₂Pd: C = 50.12 H= 7.36

Encontrado: (50.42) (7.43)

[Ni]-F

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 415.1 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.4.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.5.

³¹P {¹H} RMN: 54.3 ppm (d, 36.7 Hz)

¹⁹F {¹H} RMN: -287.0 ppm

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₅BrNiP₂: C = 57.86 H= 8.50

Encontrado: (57.99) (8.48)

[Pd]-F

Sólido cristalino de color blanco.

Peso molar: 570.8 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.4.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.5.

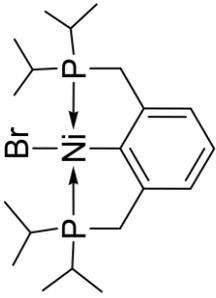
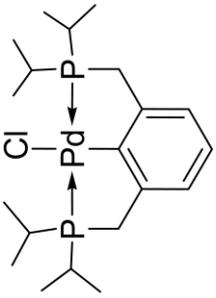
³¹P {¹H} RMN: 57.5 ppm (d, 5.9 Hz)

¹⁹F {¹H} RMN: -245.3 ppm

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₅BrNiP₂: C = 51.90 H= 7.62

Encontrado: (51.52) (7.72)

Tabla III.2. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]\text{-Br}$ y $[\text{Pd}]\text{-Cl}$.

Compuesto	^1H			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	1.17 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.9$) 1.44 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.7$)	3.09 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.0$)	2.36 (m, 4H)	6.90 (m, 3H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$)
	1.14 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.0$) 1.37 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.0$)	3.19 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.3$)	2.34 (m, 4H)	6.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$) 7.01 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$)

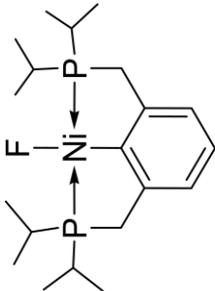
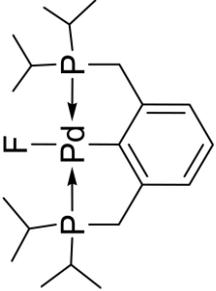
Espectros registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.3. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]\text{-Br}$ y $[\text{Pd}]\text{-Cl}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	18.3 (s) 19.0 (s)	33.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.9$)	24.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.2$)	122.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.9$, C_{arHm}) 125.5 (s, C_{arHp}) 152.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.2$, $C_{\text{ar-o}}$) 159.5 (t, $^2J_{\text{CP}}=15.9$, $C_{\text{ar-i}}$)
	18.1 (s) 18.9 (s)	33.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.5$)	24.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.2$)	122.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.8$, C_{arHm}) 125.2 (s, C_{arHp}) 151.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.7$, $C_{\text{ar-o}}$) 159.3 (s, $C_{\text{ar-i}}$)

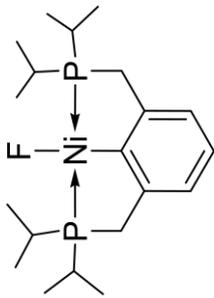
Espectros registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.4. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]\text{-F}$ y $[\text{Pd}]\text{-F}$.

Compuesto	^1H			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	1.28 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.0$) 1.43 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.7$)	2.99 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 5.1$)	2.19 (m, 4H)	6.73 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.78 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)
	1.00 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.2$) 1.34 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.9$)	2.75 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.0$)	1.96 (m, 4H)	6.91 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 7.00 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

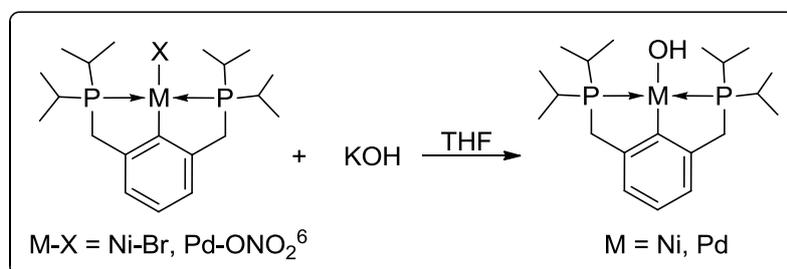
Tabla III.5. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]\text{-F}$ y $[\text{Pd}]\text{-F}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	18.2 (s) 18.9 (s)	30.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.9$)	23.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.7$)	122.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.7$, C_{arHm}) 124.7 (s, C_{arHp}) 152.1 (sa, $C_{\text{ar-i}}$) 153.3 (t, $J^*_{\text{CP}}=10.9$, $C_{\text{ar-o}}$)
	18.2 (s) 19.0 (s)	32.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.3$)	24.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.4$)	122.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.3$, C_{arHm}) 124.6 (s, C_{arHp}) 151.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.9$, $C_{\text{ar-o}}$) 155.2 (d, $^2J_{\text{CF}}=48.8$, $C_{\text{ar-i}}$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.2) SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS Y AMIDUROS.*III.2.1. Hidróxidos Terminales del Tipo [M]-OH.*

- Síntesis de [Ni]-OH y [Pd]-OH:



Los complejos [Ni]-OH y [Pd]-OH se obtienen mediante el mismo procedimiento, que se detalla a continuación para el producto [Ni]-OH⁶.

Una disolución de 2.38 g (5 mmol) de [Ni]-Br en 50 ml de THF se adiciona sobre 5.6 g (100 mmol) de KOH previamente triturado y desoxigenado en un matraz schlenck de fondo redondo. La mezcla se agita durante 24 horas. La suspensión resultante se centrifuga, se separa la disolución del exceso de KOH y se lleva a sequedad. El residuo sólido se extrae con éter etílico, se centrifuga de nuevo y se evapora a presión reducida. El sólido resultante se disuelve en hexano y el disolvente se evapora parcialmente. El producto [Ni]-OH se aísla como un sólido cristalino de color amarillo con un rendimiento del 80 % después de enfriar a -30 °C.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-OH y [Pd]-OH:

[Ni]-OH.

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 413.1 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.6.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.7.

³¹P {¹H} RMN: 55.2 ppm

IR: ν (O-H, nujol) 3600 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₆NiOP₂: C = 58.14 H = 8.78

Encontrado: (57.91) (8.93)

[Pd]-OH.

Sólido cristalino de color marrón.

Peso molar: 460.9 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.6.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.7.

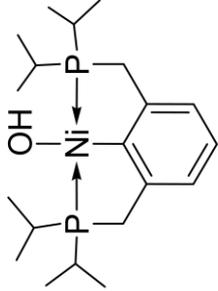
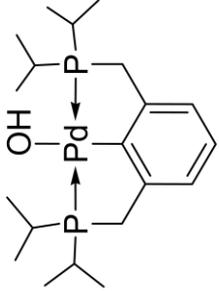
³¹P {¹H} RMN: 56.8 ppm

IR: ν (O-H, nujol) 3180 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₆OP₂Pd: C = 52.12 H = 7.87

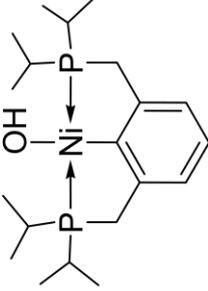
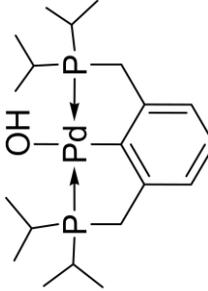
Encontrado: (51.93) (7.80)

Tabla III.6. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]-\text{OH}$ y $[\text{Pd}]-\text{OH}$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OH
	1.04 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.8$) 1.42 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.6$)	2.76 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.0$)	1.89 (m, 4H)	6.88 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} =$ $7.6, C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 7.02 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} =$ $7.4, C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	- 2.52 (t, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 6.4, -\text{OH}$)
	0.95 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.1$) 1.32 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.9$)	2.83 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.2$)	1.91 (m, 4H)	7.00 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} =$ $7.2, C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 7.07 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} =$ $8.7, C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	- 1.26 (t, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 3.2, -\text{OH}$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

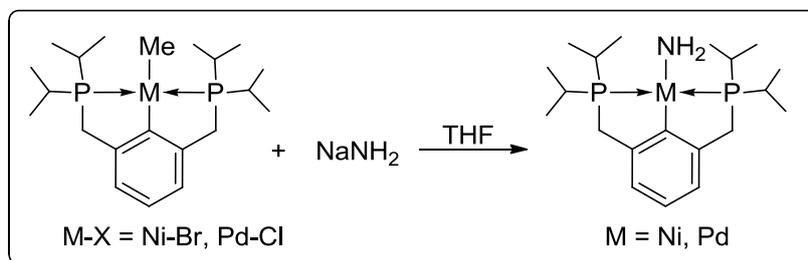
Tabla III.7. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de de $[\text{Ni}]\text{-OH}$ y $[\text{Pd}]\text{-OH}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	17.8 (s) 18.6 (s)	32.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.9$)	22.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.5$)	121.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.7, C_{\text{arHm}}$) 123.8 (s, C_{arHp}) 151.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.7, C_{\text{ar-o}}$) 160.4 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.3, C_{\text{ar-i}}$)
	17.8 (s) 18.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=2.6$)	33.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.1$)	23.6 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.5$)	122.1(tv, $J^*_{\text{CP}}=8.6, C_{\text{arHm}}$) 124.0 (s, C_{arHp}) 150.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.9, C_{\text{ar-o}}$) 160.3 (s, $C_{\text{ar-i}}$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.2.2. Síntesis del Complejo de Amiduro $[M]-NH_2$.

- Síntesis de $[Ni]-NH_2$ y $[Pd]-NH_2$:



Sobre 390 mg (10 mmol) de $NaNH_2$ se adiciona, a la temperatura ambiente, una disolución de 476 mg (1 mmol) de $[Ni]-Br$ en 30 ml de THF y la mezcla se somete a la acción del ultrasonido durante aprox. 3 horas. La suspensión resultante se centrifuga y el disolvente se evapora bajo presión reducida. El residuo se extrae con hexano, la suspensión se centrifuga de nuevo, y el disolvente se evapora a vacío. El sólido se disuelve en hexametildisiloxano, obteniéndose el compuesto $[Ni]-NH_2$ como un sólido cristalino color naranja al concentrar dicha disolución y enfriar a $-30\text{ }^\circ C$. Rendimiento del 70 %.

Debido a la gran inestabilidad del complejo $[Pd]-NH_2$, hemos sido incapaces de aislarlo como un sólido cristalino. Solo lo hemos obtenido en disolución, pudiéndolo caracterizar únicamente por resonancia magnética nuclear. Para ello lo llevamos a sequedad en presencia del $NaNH_2$, extraemos con C_6D_6 , centrifugamos y analizamos por RMN.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-NH₂ y [Pd]-NH₂.

[Ni]-NH₂

Sólido cristalino de color naranja.

Peso molar: 412.2 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.8.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.9.

³¹P {¹H} RMN: 60.8 ppm

IR: ν (N-H, nujol) 3356 y 3293 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₆NiOP₂: C = 58.28 H=9.05 N=3.40

Encontrado: (58.27) (9.24) (2.73)

[Pd]-NH₂

Peso molar: 459.14 g.mol⁻¹

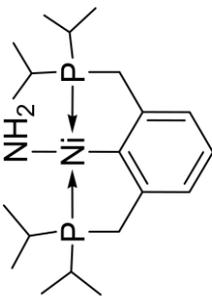
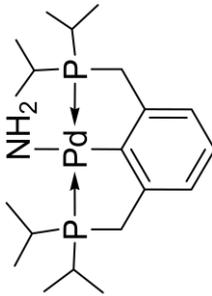
¹H RMN: Tabla III.8.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.9.

³¹P {¹H} RMN: 58.5 ppm

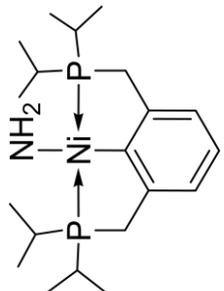
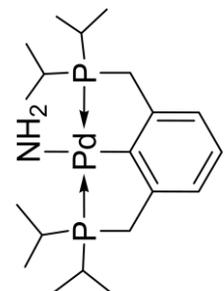
Análisis: No se ha conseguido un análisis elemental satisfactorio para este producto

Tabla III.8. Datos RMN de ^1H de de $[\text{Ni}]-\text{NH}_2$ y $[\text{Pd}]-\text{NH}_2$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	$-\text{NH}_2$
	0.96 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.6$) 1.34 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.6$)	2.86 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.0$)	1.80 (m, 4H)	6.98 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 7.06 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)	- 1.00 (t, 2H, $^3J_{\text{HP}} = 8.3$, $-\text{NH}_2$)
	0.93 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.9$) 1.27 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.6$)	2.95 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 3.8$)	1.89 (ma, 4H)	7.09 (m, 3H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$)	- 0.42 (sa, 2H, $-\text{NH}_2$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

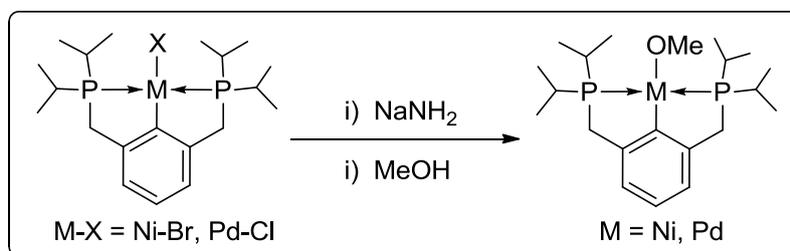
Tabla III.9. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]-\text{NH}_2$ y $[\text{Pd}]-\text{NH}_2$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	18.3 (s) 19.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=2.6$)	34.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.3$)	23.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.5$)	121.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.8$, C_{arHm}) 123.9 (s, C_{arHp}) 151.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.6$, $C_{\text{ar-o}}$) 167.9 (t, $^2J_{\text{CP}}=16.9$, $C_{\text{ar-i}}$)
	18.1 (s) 19.1 (s)	35.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.0$)	24.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.6$)	122.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.1$, C_{arHm}) 124.0 (s, C_{arHp}) 149.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.9$, $C_{\text{ar-o}}$) 167.8 (s, $C_{\text{ar-i}}$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.3) SÍNTESIS DE ALCÓXIDOS.*III.3.1. Preparación del Complejo Metóxido [M]-OMe.*

- Síntesis de [Ni]-OMe y [Pd]-OMe:

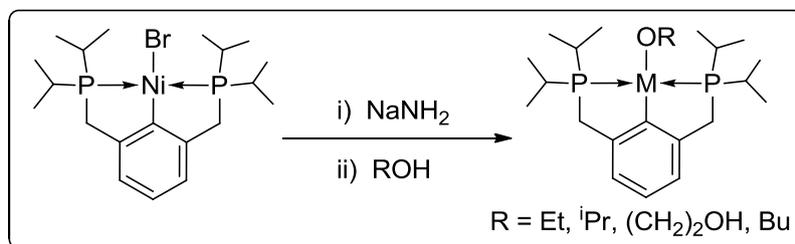


Los complejos [Ni]-OMe y [Pd]-OMe se preparan de forma similar. A continuación detallamos la síntesis del compuesto [Ni]-OMe:

Una disolución de 476 mg (1 mmol) de [Ni]-Br en THF se añade sobre 390 mg (10 mmol) de NaNH₂. La mezcla se somete a la acción del ultrasonido durante aprox. 4 horas, la suspensión resultante se centrifuga y se pasa a un matraz de fondo redondo. Sobre la disolución obtenida se añaden 50 µl (1.2 mmol) de MeOH. Inmediatamente se lleva la disolución a sequedad y el residuo sólido obtenido se disuelve en hexano. El producto [Ni]-OMe se obtiene al concentrar dicha disolución, añadir hexametildisiloxano y enfriar a -30 °C con un rendimiento del 60%.

III.3.2. Síntesis de Alcóxidos del Tipo [Ni]-OR.

- Síntesis de [Ni]-OEt, [Ni]-OⁱPr, [Ni]-O(CH₂)₂OH y [Ni]-OBu:



Los productos [Ni]-OEt, [Ni]-OⁱPr, [Ni]-O(CH₂)₂OH y [Ni]-OBu se obtienen todos a través de un procedimiento que se detalla a continuación para el complejo [Ni]-O(CH₂)₂OH.

Una disolución de 238 mg (0,5 mmol) del complejo [Ni]-Br en 20 ml de THF se trata con NaNH₂ en el ultrasonido durante 4 horas aprox. La suspensión resultante se centrifuga, separando la disolución del exceso de NaNH₂. A esta disolución se le añaden 1 ml de una disolución de etilenglicol en THF 0.5 M (0.5 mmol) y se lleva sequedad. Extraemos con Et₂O, volvemos a evaporar el disolvente bajo presión reducida. El producto [Ni]-O(CH₂)₂OH lo obtenemos después de disolver el residuo sólido en hexano, concentrar y añadir hexametildisiloxano con un rendimiento del 60%.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-OMe, [Pd]-OMe, [Ni]-OEt, [Ni]-OⁱPr, [Ni]-O(CH₂)₂OH y [Ni]-OBu:

[Ni]-OMe

Sólido cristalino de color naranja oscuro.

Peso molar: 427.2 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.10.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.11.

³¹P {¹H} RMN: 52.6 ppm

IR: ν (C-O, nujol) 1088 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₁H₃₈NiOP₂: C = 59.05 H = 8.97

Encontrado: (58.99) (8.75)

[Pd]-OMe

Sólido cristalino de color blanco marfil.

Peso molar: 474.9 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.10.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.11.

³¹P {¹H} RMN: 56.1 ppm

IR: ν (C-O, nujol) 1078 cm⁻¹

ν (Pd-O, nujol) 434 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₁H₃₈OP₂Pd: C = 53.11 H = 8.07

Encontrado: (51.93) (7.80)

[Ni]-OEt

Sólido cristalino de color naranja oscuro.

Peso molar: 440.19 g.mol⁻¹

^1H RMN: Tabla III.12.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla III.13.

^{31}P { ^1H } RMN: 53.1 ppm

IR: ν (C-O, nujol) 1084 y 1102 cm^{-1}

Análisis: Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{NiOP}_2$: C = 59.89 H = 9.14

Encontrado: (59.90) (9.85)

[Ni]-OⁱPr

Sólido cristalino de color naranja oscuro.

Peso molar: 455.2 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

^1H RMN: Tabla III.12.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla III.13.

^{31}P { ^1H } RMN: 53.0 ppm

IR: ν (C-O, nujol) 1133 cm^{-1}

Análisis: Calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{NiOP}_2$: C = 60.68 H = 9.30

Encontrado: (60.68) (9.29)

[Ni]-O(CH₂)₂OH

Sólido cristalino de color naranja oscuro.

Peso molar: 456.19 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

^1H RMN: Tabla III.14.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla III.15.

^{31}P { ^1H } RMN: 54.3 ppm

IR: ν (C-O, nujol) 1084 cm^{-1}

Análisis: Calculado para $C_{22}H_{40}NiO_2P_2$: C = 57.80 H = 8.82

Encontrado: (57.66) (8.65)

[Ni]-OBu

Sólido cristalino de color naranja oscuro.

Peso molar: $469.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

^1H RMN: Tabla III.14.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla III.15.

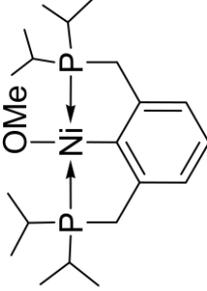
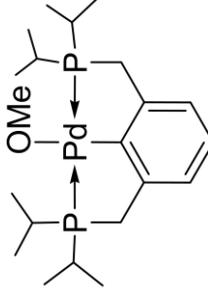
^{31}P { ^1H } RMN: 53.5 ppm

IR: ν (C-O, nujol) 1085 cm^{-1}

Análisis: Calculado para $C_{24}H_{44}NiOP_2$: C = 61.43 H = 9.45

Encontrado: (61.36) (9.33)

Tabla 1.10. Datos RMN de ^1H de [Ni]-OMe y [Pd]-OMe.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OR
	1.03 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.7$) 1.45 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.7$)	2.72 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 3.8$)	2.00 (m, 4H)	6.85 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.99 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)	3.90 (s, 3H, -OCH ₃)
	0.91 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.0$) 1.35 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.9$)	2.76 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.0$)	1.99 (m, 4H)	6.97 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.99 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)	4.44 (s, 2H, -OCH ₃)

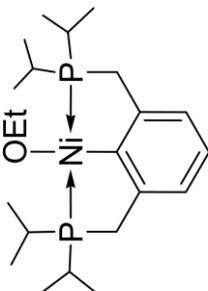
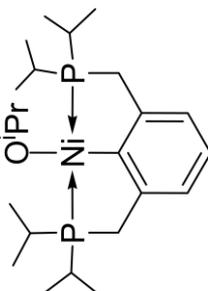
Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.11. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]\text{-OMe}$ y $[\text{Pd}]\text{-OMe}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH ₃	CH ₂	CH	Aromáticos	- OR
	17.9 (m) 18.6 (sa)	32.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.8$)	23.6 (sa)	121.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.3$, C_{arHm}) 124.1 (s, C_{arHp}) 152.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.5$, $C_{\text{ar-o}}$) 157.7 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.9$, $C_{\text{ar-i}}$)	59.9 (sa, -OCH ₃)
	18.4 (s) 18.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=3.3$)	33.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.5$)	24.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.5$)	122.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.1$, C_{arHm}) 124.5 (s, C_{arHp}) 150.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.8$, $C_{\text{ar-o}}$) 159.2 (s, $C_{\text{ar-i}}$)	62.4 (s, -OCH ₃)

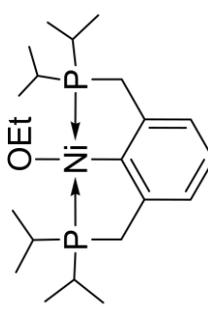
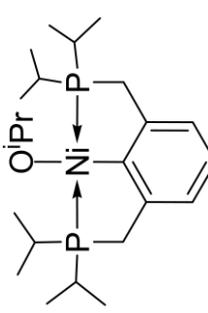
Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.12. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]\text{-OEt}$ y $[\text{Ni}]\text{-O}^i\text{Pr}$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OR
	1.03 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.7$) 1.45 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.4$)	2.73 (ma, 4H)	2.00 (m, 4H)	6.86 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $\text{C}_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 7.01 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $\text{C}_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	1.42 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, OCH_2CH_3) ^a 3.86 (c, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, OCH_2CH_3)
	1.02 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.6$) 1.46 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.5$)	2.72 (ma, 4H)	1.97 (m, 4H)	6.85 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $\text{C}_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 7.00 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $\text{C}_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	1.39 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 3.58 (hept., 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$, $-\text{OCH}-$)

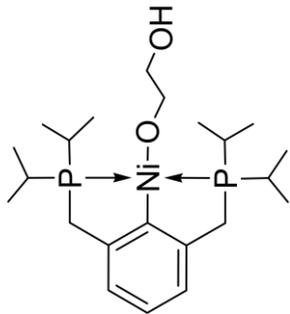
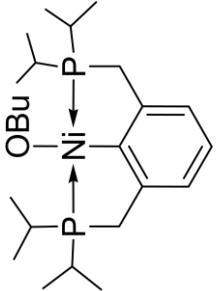
Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz. A) Solapada con una de las señales del ligando pinza.

Tabla III.13. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]\text{-OEt}$ y $[\text{Ni}]\text{-O}^i\text{Pr}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OR
	18.2 (s) 19.0 (s)	32.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.7$)	24.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.5$)	121.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.4$, C_{arHm}) 124.4 (s, C_{arHp}) 152.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.6$, $C_{\text{ar-o}}$) 158.2 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.8$, $C_{\text{ar-i}}$)	2.02 (s, OCH_2CH_3) 67.9 (s, OCH_2^-)
	18.3 (s) 19.0 (s)	32.6 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.9$)	24.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.5$)	121.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.1$, C_{arHm}) 124.2 (s, C_{arHp}) 152.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.3$, $C_{\text{ar-o}}$) 157.7 (t, $^2J_{\text{CP}}=18.4$, $C_{\text{ar-i}}$)	31.15 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 73.37 (t, $^3J_{\text{CP}}=5.7$, OCH^-)

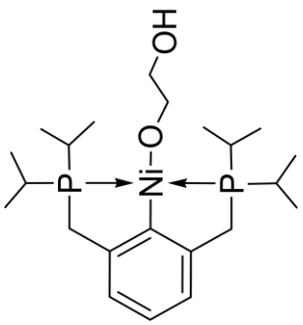
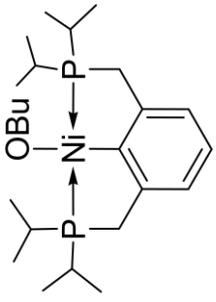
Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.14. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ y $[\text{Ni}]-\text{OBu}$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OR
	0.94 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 6.9$) 1.39 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7.5$)	2.67 (tv, 4H, $J_{\text{HP}}^* = 3.8$)	1.90 (m, 4H)	6.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 6.99 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	3.66 (m, $-\text{CH}_2\text{OH}$) ^a 3.83 (m, 2H, $-\text{OCH}_2$) ^a 4.01 (ta, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$, $-\text{OH}$)
	1.04 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 6.7$) 1.46 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7.2$)	2.74 (m, 4H)	2.03 (m, 4H)	6.86 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 7.01 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	1.14 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $-\text{CH}_3$) 1.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 1.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 3.79 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$, $-\text{OCH}_2-$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz. a) Sistema aa'xx con $J_{\text{aa}} \approx J_{\text{xx}} = -6.0$ Hz, $J_{\text{ax}} = 3.80$ Hz y $J_{\text{ax}'} = 5.80$ Hz.

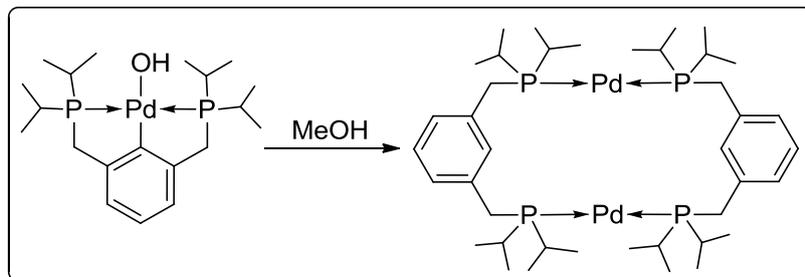
Tabla III.15. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]\text{-O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ y $[\text{Ni}]\text{-OBu}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OR
	18.2 (s) 19.0 (s)	32.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.0$)	24.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.8$)	122.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.2$, C_{arHm}) 124.8 (s, C_{arHp}) 152.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.2$, $C_{\text{ar-o}}$) 156.1 (t, $^2J_{\text{CP}}=18.1$, $C_{\text{ar-i}}$)	70.6 (t, $^3J_{\text{CP}}=4.1$, $-\text{OCH}_2-$) 65.6 (s, $-\text{CH}_2\text{OH}$)
	18.3 (s) 19.0 (s)	32.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.7$)	24.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.5$)	122.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.2$, C_{arHm}) 124.4 (s, C_{arHp}) 152.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.5$, $C_{\text{ar-o}}$) 158.1 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.9$, $C_{\text{ar-i}}$)	15.05 (s, $-\text{CH}_3$) 20.37 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 40.81 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) 72.29 (t, $^3J_{\text{CP}}=4.7$, $\text{O}-\text{CH}_2-$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.4) SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Pd(0) Y Ni(0).**III.4.1. Dímero de Pd(0), [$i^{\text{Pr}}\text{PCHP}$]Pd₂.**

- Síntesis de [$i^{\text{Pr}}\text{PCHP}$]Pd₂:

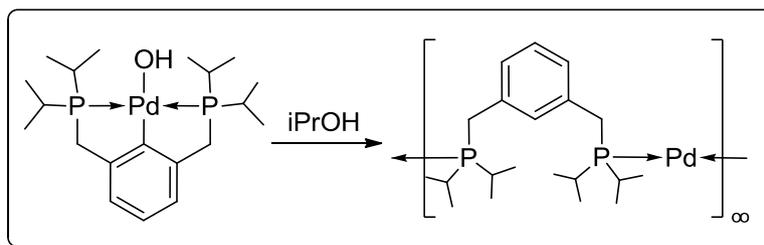


Disolvemos 60 mg (0.13 mmol) del complejo [Pd]-OH en 10 ml de MeOH y lo dejamos estar durante 48 horas a temperatura ambiente. El producto [Pd(PCHP)]₂ se obtiene como un sólido cristalino de color verde claro, después de decantar en la disolución de MeOH. Rendimiento del 70%.

Existe un procedimiento alternativo, con el cual obtenemos el mismo rendimiento y pureza, pero menor grado de cristalinidad. Éste consiste en calentar la disolución del compuesto [Pd]-OH en MeOH a 50 °C durante dos horas, obteniendo el producto [Pd(PCHP)]₂ como un sólido verdoso.

III.4.2. Polímero de Pd(0), [Pd(PCHP)]_∞.

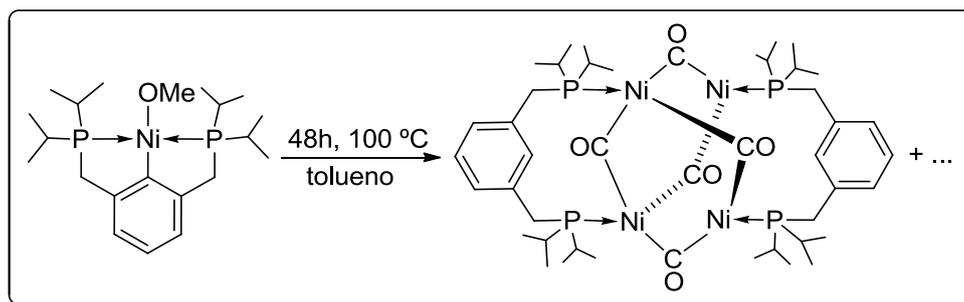
- Síntesis de [Pd(PCHP)]_∞:



Disolvemos 75 mg (0.16 mmol) del complejo [Pd]-OH en 5 ml de *i*PrOH y calentamos a 50 °C durante 7 días. El producto $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_{\infty}$ se obtiene como un sólido cristalino amarillo mediante decantación de la disolución. Rendimiento del 53%.

III.4.3. Complejo de Ni(0), $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHP})_2]$.

- Síntesis de $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHP})_2]$:



Disolvemos 128 mg (0.3 mmol) del complejo [Ni]-OMe en 10 ml de tolueno. Calentamos a 100 °C y al cabo de 48 h obtenemos el complejo $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHP})_2]$ junto con ligando libre, Ni metálico y otros complejos sin identificar. Llevamos a sequedad, lavamos con MeOH para separar el complejo de Ni(0) de todo lo demás, filtramos y secamos a vacío. Extraemos con tolueno, añadimos MeOH y enfriamos a -30 °C. El producto $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PCHP})]_2$ se obtiene como un sólido cristalino de color rojo oscuro, con un rendimiento del 5-10%.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_2$,
 $[\text{Pd}(\text{PCHP})]_\infty$ y $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHP})_2]$.

$[\text{Pd}(\text{PCHP})]_2$

Sólido cristalino de color verde claro.

Peso molar: $889.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

^1H RMN: Tabla III.16.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla III.17.

^{31}P { ^1H } RMN: 41.1 ppm

Análisis: Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{P}_4\text{Pd}_2$: C = 54.00 H = 8.16

Encontrado: (53.48) (7.98)

$[\text{Pd}(\text{PCHP})]_\infty$

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar del monómero: $444.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Análisis: Calculado para $\text{C}_{72}\text{H}_{85}\text{BF}_{24}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_4$: C = 54.00 H = 8.16

Encontrado: (53.92) (7.84)

$[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHP})_2]$

Sólido cristalino de color rojo oscuro.

Peso molar del monómero: $396.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

^1H RMN: Tabla III.16.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla III.17.

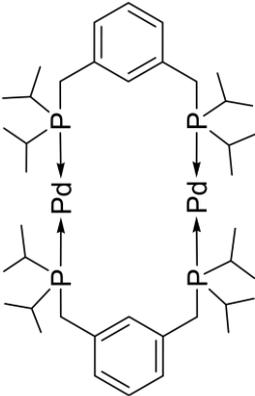
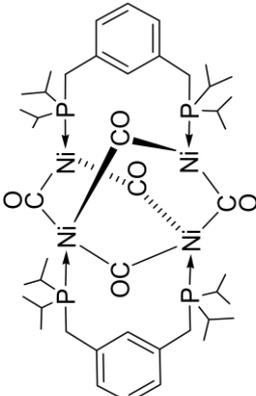
^{31}P { ^1H } RMN: 38.6 ppm

IR: ν (C-O, nujol) 1768 y 1839, cm^{-1}

Análisis: Calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{72}\text{Ni}_4\text{O}_5\text{P}_4$: C = 51.39 H = 6.90

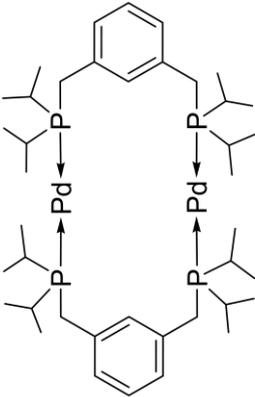
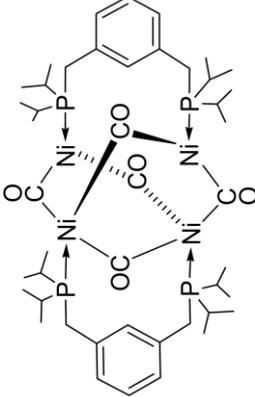
Encontrado: (50.42) (7.08)

Tabla III.16. Datos RMN de ^1H de $[\text{Pd}(\text{PCHHP})]_2$ y $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHHP})_2]$.

Compuesto	^1H				Aromáticos
	CH_3	CH_2	CH		
	1.18 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.0$) 1.21 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.8$)	3.00 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 2.3$)	1.75 (m, 4H)	6.90 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 7.06 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$) 9.82 (s, 1H, PCHHP)	
	1.25 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $J^*_{\text{HP}} = 11.5$) 1.36 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $J^*_{\text{HP}} = 13.6$)	2.91 (d, 4H, $J_{\text{HP}} = 8.0$)	2.14 (m, 4H)	6.73 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.97 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$) 7.02 (s, 1H, PCHHP)	

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

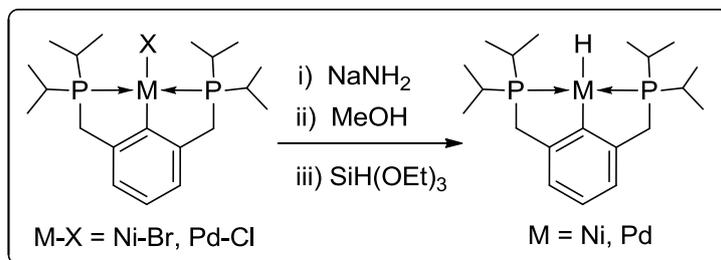
Tabla III.17. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Pd}(\text{PCHHP})]_2$ y $[\text{Ni}_4(\text{CO})_5(\text{PCHHP})_2]$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH ₃	CH ₂	CH	Aromáticos	Otras
	20.6 (s) 20.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=4.5$)	32.3 (s)	26.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.5$)	127.6 (s, C _{ar} H _m) 128.0 (s, C _{ar} H _p) 135.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=5.6$, C _{ar} H _i) 138.7 (s, C _{ar-o})	-
	18.9 (s) 20.1 (s)	30.6 (tv, $J^*_{\text{CP}}=6.7$)	23.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.0$)	127.2 (s, C _{ar} H _m) 127.5 (s, C _{ar} H _p) 131.8 (s, C _{ar} H _i) 135.3 (s, C _{ar-o})	242.9 (s, CO)

Espectros registrados en C₆D₆, δ en ppm y J en Hz.

III.5) SÍNTESIS DE HIDRUROS.*III.5.1. Preparación de Hidruros del Tipo [M]-H.*

- Síntesis de [Ni]-H y [Pd]-H:



Los complejos [Ni]-H y [Pd]-H se obtienen mediante un procedimiento similar. A continuación detallamos la síntesis del compuesto [Ni]-H:

Generamos 1 mmol [Ni]-OMe en THF como describimos en la página 23 de este capítulo. Una vez que tenemos el metóxido en disolución, llevamos a sequedad (para eliminar el exceso de MeOH, y redisolvemos en THF. Enfriamos a 0 °C y añadimos 184 μl (1mmol) de SiH(OEt)_3 . Dejamos que alcance la temperatura ambiente y evaporamos el disolvente a vacío. Extraemos con pentano y concentramos. El producto [Ni]-H lo obtenemos después de enfriar a -30°C como unas agujas cristalinas de color amarillo y un rendimiento del 60%.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-H y [Pd]-H:

[Ni]-H

Sólido cristalino con forma de agujas y de color amarillo oscuro.

Peso molar: 397.1 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.18.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.19.

³¹P {¹H} RMN: 76.9 ppm

IR: ν (Ni-H, nujol) 1761 y 1742 cm⁻¹

ν (Ni-H, C₆D₆) 1735 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₆NiP₂: C = 60.49 H = 9.14

Encontrado: (60.21) (9.01)

[Pd]-H

Sólido cristalino de color blanco.

Peso molar: 474.9 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.18.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.19.

³¹P {¹H} RMN: 71.7 ppm

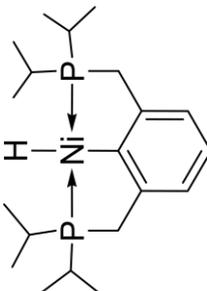
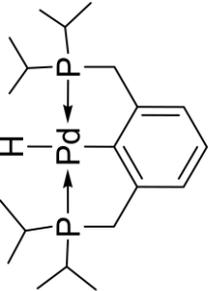
IR ν (Pd-H, nujol) 1787 y 1763 cm⁻¹

ν (Pd-H, C₆D₆) 1721 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₀H₃₆P₂Pd: C = 54.00 H = 8.16

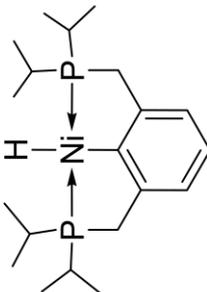
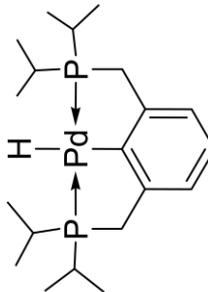
Encontrado: (53.49) (8.24)

Tabla III.18. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]\text{-H}$ y $[\text{Pd}]\text{-H}$.

Compuesto	^1H				- H
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	
	0.96 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.9$) 1.20 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.6$)	3.15 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 3.9$)	1.92 (m, 4H)	7.24 (m, 3H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$)	-9.92 (t, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 55.4, \text{NiH}$)
	0.91 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.2$) 1.17 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.8$)	3.24 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.1$)	1.87 (m, 4H)	7.23 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4, \text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 7.28 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4, \text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)	-3.77 (t, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 17.0, \text{PdH}$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

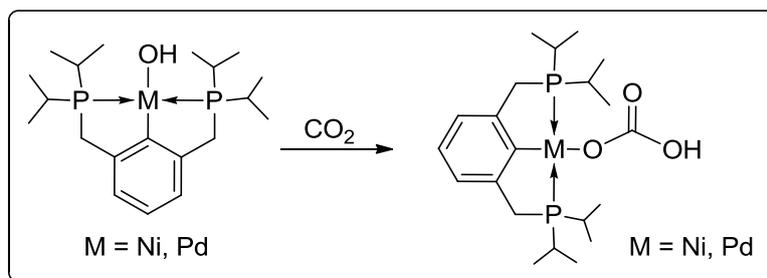
Tabla III.19. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]\text{-H}$ y $[\text{Pd}]\text{-H}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	18.4 (s) 19.5 (s)	37.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.3$)	24.6 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.9$)	121.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.7$, C_{arHm}) 124.7 (s, C_{arHp}) 151.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.7$, $C_{\text{ar-o}}$) 178.1 (t, $^2J_{\text{CP}}=11.1$, $C_{\text{ar-i}}$)
	18.7(s) 20.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=3.4$)	39.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.5$)	25.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.6$)	121.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.6$, C_{arHm}) 125.0 (s, C_{arHp}) 150.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.7$, $C_{\text{ar-o}}$) 179.7 (s, $C_{\text{ar-i}}$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.6) REACCIONES DE INSERCIÓN DE CO₂.*III.6.1. Obtención de Bicarbonatos Mononucleares, [M]-OCO₂H.*

- Síntesis de [Ni]-OCO₂H y [Pd]-OCO₂H:



Los complejos [Ni]-OCO₂H y [Pd]-OCO₂H se obtienen ambos a través del procedimiento que se describe a continuación para el producto [Pd]-OCO₂H:

En un schlenk ponemos 135 mg (0.3 mmol) de [Pd]-OH y los disolvemos en unos 10 ml de hexano. A continuación añadimos unos 5 ml más de hexano muy lentamente, arrastrándolo por la pared del schlenk, creando una capa de hexano encima de la disolución. Entonces, introducimos una atmósfera de CO₂ en el schlenk, y lo dejamos en absoluto reposo. El CO₂ se difunde a través de la capa de hexano y al cabo de una hora empieza a reaccionar con el hidróxido de la disolución, obteniéndose el complejo [Pd]-OCO₂H como unos cristales amarillos con forma de aguja. Después de 12 horas el rendimiento es del 70%.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-OCO₂H y [Pd]-OCO₂H:

[Ni]-OCOOH

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 457.1 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.20.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.21.

³¹P {¹H} RMN: 56.4 ppm

IR: ν (C=O, nujol) 1609 cm⁻¹

ν (C-O, nujol) 1350 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₁H₃₆NiO₃P₂: C = 55.17 H = 7.94

Encontrado: (54.83) (7.58)

[Pd]-OCOOH

Sólido cristalino de color blanco.

Peso molar: 474.9 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.20.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.21.

³¹P {¹H} RMN: 59.5 ppm

IR: ν (C=O, nujol) 1605 cm⁻¹

ν (C-O, nujol) 1377 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₁H₃₆O₃P₂Pd: C = 49.96 H = 7.19

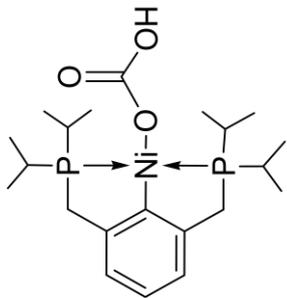
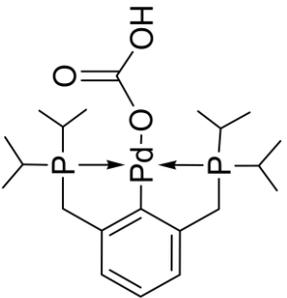
Encontrado: (49.71) (6.84)

Tabla III.20. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]-\text{OCOOH}$ y $[\text{Pd}]-\text{OCOOH}$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OCOOH
	1.00 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.9$) 1.42 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.3$)	2.66 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 3.9$)	2.00 (m, 4H)	6.78 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 6.97 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	12.85 (sa, 1H, -OH)
	0.90 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.8$) 1.32 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.3$)	2.73 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.1$)	2.05 (m, 4H)	6.92 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 7.01 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	13.04 (sa, 1H, -OH)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

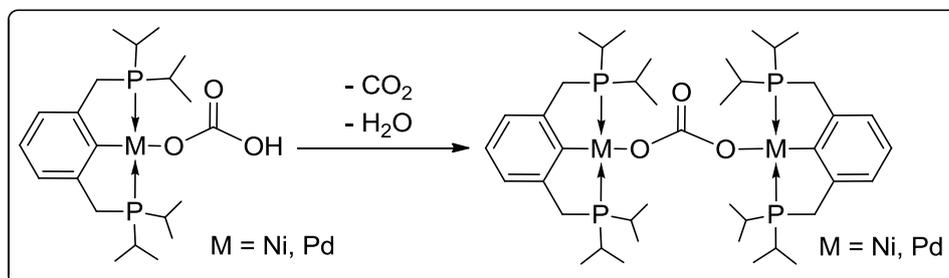
Tabla III.21. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]\text{-OCO}(\text{OH})$ y $[\text{Pd}]\text{-OCO}(\text{OH})$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- $\text{OCO}(\text{OH})$
	18.0 (s) 18.8 (s)	31.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.2$)	23.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.9$)	122.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.6$, C_{arH_m}) 125.3 (s, C_{arH_p}) 152.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=17.4$, $C_{\text{ar-i}}$) 153.1 (t, $^2J_{\text{CP}}=13.0$, $C_{\text{ar-o}}$)	162.1 (s, COOH)
	17.9 (s) 18.9 (s)	32.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.8$)	24.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.8$)	122.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.5$, C_{arH_m}) 125.0 (s, C_{arH_p}) 151.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.8$, $C_{\text{ar-o}}$) 154.8 (s, $C_{\text{ar-i}}$)	163.0 (s, COOH)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.6.2. Síntesis de Carbonatos Binucleares, $[M]_2CO_3$.

- Síntesis de $[Ni]_2CO_3$ y $[Pd]CO_3$:



Los complejos $[Ni]_2CO_3$ y $[Pd]_2CO_3$ se obtienen ambos a través de un procedimiento similar que se detalla a continuación para el producto $[Ni]_2CO_3$:

En un schlenk ponemos 125 mg (0.3 mmol) de $[Ni]$ -OH y los disolvemos en unos 10 ml de hexano. Burbujeamos CO_2 e instantaneamente aparece un precipitado de color amarillo pálido correspondiente al complejo $[Ni]$ - OCO_2H . Llevamos a sequedad, disolvemos en tolueno y volvemos a llevar a sequedad. Repetimos esta operación tres veces (para aseguramos de que la descarboxilación es completa). Disolvemos el sólido aceitoso marrón en hexano, concentramos y cristalizamos a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Obtenemos el producto $[Ni]_2CO_3$ como un sólido cristalino amarillo y un rendimiento del 80%.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$ y $[\text{Pd}]_2\text{CO}_3$:

$[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: $850.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

^1H RMN: Tabla III.22.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla III.23.

^{31}P { ^1H } RMN: 55.4 ppm

IR: ν (C=O, nujol) 1530 cm^{-1}

ν (C-O, nujol) 1314 cm^{-1}

Análisis: Calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{Ni}_2\text{O}_3\text{P}_4$: C = 57.78 H = 8.28

Encontrado: (57.57) (7.93)

$[\text{Pd}]_2\text{CO}_3$

Sólido cristalino de color blanco.

Peso molar: $947.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

^1H RMN: Tabla III.22.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla III.23.

^{31}P { ^1H } RMN: 57.8 ppm

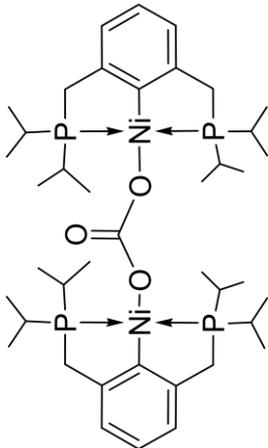
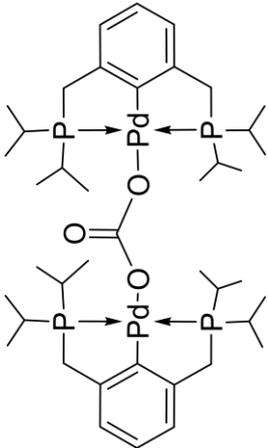
IR: ν (C=O, nujol) 1517 cm^{-1}

ν (C-O, nujol) 1297 cm^{-1}

Análisis: Calculado para $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{O}_3\text{P}_4\text{Pd}_2$: C = 51.96 H = 7.44

Encontrado: (51.21) (7.18)

Tabla III.22. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$ y $[\text{Pd}]_2\text{CO}_3$.

Compuesto	^1H			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	1.14 (dtv, 24H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.8$) 1.58 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.4$)	2.80 (tv, 8H, $J^*_{\text{HP}} = 3.6$)	2.38 (m, 8H)	6.90 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, CarH_m) 7.03 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, CarH_p)
	1.07 (dtv, 24H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.0$) 1.44 (dtv, 24H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.1$)	2.88 (tv, 8H, $J^*_{\text{HP}} = 3.8$)	2.38 (m, 8H)	7.01 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, CarH_m) 7.05 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, CarH_p)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

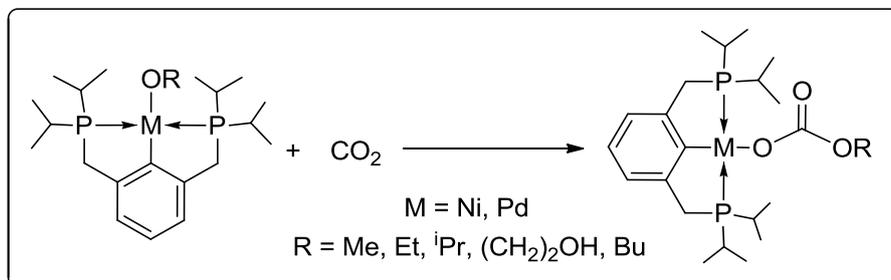
Tabla III.23. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]_2\text{CO}_3$ y $[\text{Pd}]_2\text{CO}_3$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OCOO
	18.4 (s) 19.9 (s)	31.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.2$)	24.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.7$)	122.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.0, C_{\text{arH}_m}$) 124.6 (s, C_{arH_p}) 153.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.3, C_{\text{ar-o}}$) 156.0 (t, $^2J_{\text{CP}}=18.5, C_{\text{ar-i}}$)	165.5 (s, OCOO)
	17.3 (s) 19.0 (s)	32.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.8$)	24.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.8$)	122.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.9, C_{\text{arH}_m}$) 124.5 (s, C_{arH_p}) 151.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.9, C_{\text{ar-o}}$) 157.3 (s, $C_{\text{ar-i}}$)	162.8 (s, OCOO)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.6.3. Obtención de Alquilcarbonatos, $[M]-OCOOR$.

- Síntesis de $[Ni]-OCOOMe$, $[Pd]-OCOOMe$, $[Ni]-OCOEt$, $[Ni]-OCOOPr$, $[Ni]-OCO(CH_2)_2OH$ y $[Ni]-OCOObu$.



Los complejos $[Ni]-OCOOMe$, $[Pd]-OCOOMe$, $[Ni]-OCOEt$, $[Ni]-OCOOPr$, $[Ni]-OCO(CH_2)_2OH$ y $[Ni]-OCOObu$ se obtienen todos mediante un procedimiento equivalente que seguidamente especificamos para el producto $[Ni]-OCOOMe$:

Ante la imposibilidad de aislar los compuestos en estado sólido, lo generamos en disolución de la siguiente forma: En un tubo de rmn disolvemos unos 21 mg (0.05 mmol) del complejo $[Ni]-OMe$ en C_6D_6 . A continuación le burbujeamos un exceso de CO_2 y vemos como la disolución cambia de naranja oscuro a amarillo correspondiente al producto $[Ni]-OCOOMe$. Rendimiento cuantitativo.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-OCOOME, [Pd]-OCOOME, [Ni]-OCOEt, [Ni]-OCOⁱPr, [Ni]-OCO(CH₂)₂OH y [Ni]-COOBu:

[Ni]-OCOOME

Peso molar: 471.2 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla 1.24.

¹³C {¹H} RMN: Tabla 1.25.

³¹P {¹H} RMN: 56.5 ppm

[Pd]-OCOOME

Peso molar: 518.1 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla 1.24.

¹³C {¹H} RMN: Tabla 1.25.

³¹P {¹H} RMN: 59.7 ppm

[Ni]-OCOEt

Peso molar: 484.2 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla 1.26.

¹³C {¹H} RMN: Tabla 1.27.

³¹P {¹H} RMN: 56.5 ppm

[Ni]-OCOⁱPr

Peso molar: 499.2 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla 1.26.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla 1.27.

^{31}P { ^1H } RMN: 56.4ppm

[Ni]-OCOO(CH₂)₂OH

Peso molar: 501.2 g.mol⁻¹

^1H RMN: Tabla 1.28.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla 1.29.

^{31}P { ^1H } RMN: 56.8 ppm

[Ni]-OCOOBu

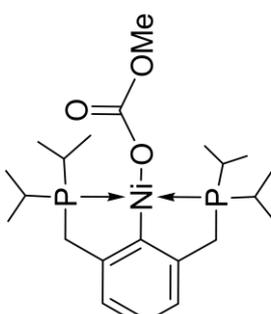
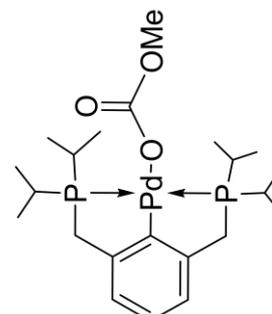
Peso molar: 512.2 g.mol⁻¹

^1H RMN: Tabla 1.28.

^{13}C { ^1H } RMN: Tabla 1.29.

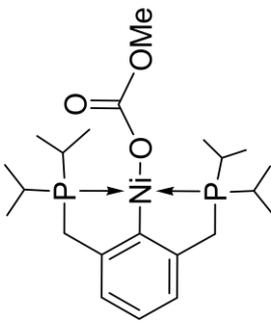
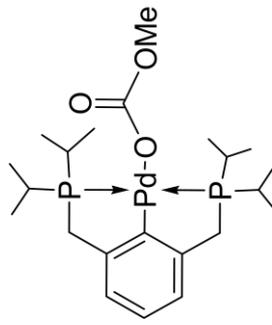
^{31}P { ^1H } RMN: 56.6 ppm

Tabla III.24. Datos RMN de ^1H [Ni]-OCOOMe, [Pd]-OCOOMe.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OCOOR
	1.00 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.9$) 1.40 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.3$)	2.66 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 3.7$)	2.01 (m, 4H)	6.79 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	3.72 (s, 3H, -OCH ₃)
	0.92 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.2$) 1.30 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.8$)	2.74 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.0$)	2.07 (m, 4H)	6.90 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 7.00 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	3.81 (s, 3H, -OCH ₃)

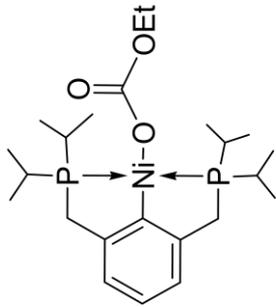
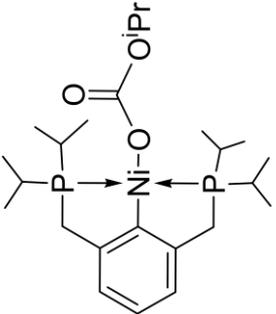
Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.25. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]-\text{OCOOMe}$, $[\text{Pd}]-\text{OCOOMe}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OCOOR
	18.0 (s) 18.9 (s)	31.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.2$)	23.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.9$)	122.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.7$, C_{arH_m}) 125.4 (s, C_{arH_p}) 152.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=17.4$, $\text{C}_{\text{ar-i}}$) 153.0 (t, $^2J_{\text{CP}}=13.1$, $\text{C}_{\text{ar-o}}$)	158.1 (s, COOMe) 53.03 (s, OCH ₃)
	17.9 (s) 18.8 (s)	32.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.6$)	24.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.7$)	122.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.4$, C_{arH_m}) 125.1 (s, C_{arH_p}) 151.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.7$, $\text{C}_{\text{ar-o}}$) 154.5 (s, $\text{C}_{\text{ar-i}}$)	159.5 (s, COOMe) 53.18 (s, OCH ₃)

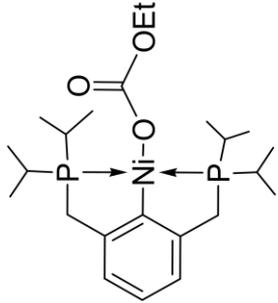
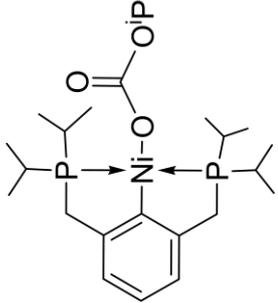
Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.26. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]-\text{OCOOEt}$, $[\text{Ni}]-\text{OCOO}^i\text{Pr}$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OCOOR
	1.02 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 6.8$) 1.42 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7.2$)	2.67 (tv, 4H, $J_{\text{HP}}^* = 4.1$)	2.04 (m, 4H)	6.80 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	1.25 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, - CH_3) 4.23 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, OCH_2)
	1.02 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 6.8$) 1.41 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7.2$)	2.67 (ma, 4H)	2.05 (ma, 4H)	6.80 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $C_{\text{ar}}H_{\text{m}}$) 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $C_{\text{ar}}H_{\text{p}}$)	1.31 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, - $(\text{CH}_3)_2$) 5.05 (m, 1H, - OCH -)

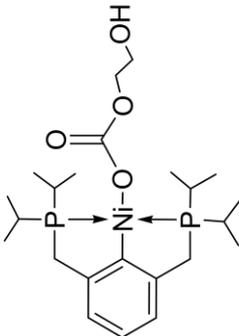
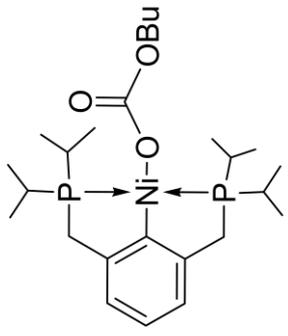
Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.27. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]-\text{OCOOEt}$, $[\text{Ni}]-\text{OCOO}^i\text{Pr}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OCOOR
	18.0 (s) 18.8 (s)	31.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.2$)	23.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.8$)	122.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.6$, C_{arHm}) 125.3 (s, C_{arHp}) 153.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.0$, $\text{C}_{\text{ar-o}}$) 152.3 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.5$, $\text{C}_{\text{ar-i}}$)	15.8 (s, $-\text{CH}_3$) 61.2 (s, $-\text{OCH}_2$) 157.6 (s, $-\text{OCOO}$)
	18.0 (s) 18.9 (s)	31.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.3$)	23.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.9$)	122.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.6$, C_{arHm}) 125.3 (s, C_{arHp}) 152.2 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.0$, $\text{C}_{\text{ar-i}}$) 153.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.2$, $\text{C}_{\text{ar-o}}$)	23.1 (s, $-(\text{CH}_3)_2$) 67.3 (s, $-\text{OCH}-$) 157.3 (s, $-\text{OCOO}$)

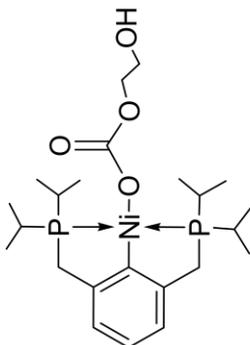
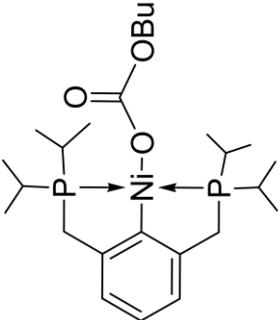
Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

Tabla III.28. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $[\text{Ni}]-\text{OCOOBu}$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OCOOR
	1.00 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7.0$) 1.40 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7.0$)	2.64 (tv, 4H, $J_{\text{HP}}^* = 4.1$)	1.97 (m, 4H)	6.77 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.97 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)	3.59 (s, 1H, -OH) 3.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$) ^a 4.17 (m, 2H, OCH_2) ^a
	1.02 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7.0$) 1.38 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7.1$)	2.67 (tv, 4H, $J_{\text{HP}}^* = 4.2$)	2.03 (m, 4H)	6.74 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.90 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)	0.88 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{CH}_2 \text{CH}_3$) 1.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 1.62 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 4.12 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, OCH_2-)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz. a) Sistema aa'xx' con $J_{\text{aa}} \approx J_{\text{ax}}' = -8.5$ y $J_{\text{ax}} = 2.27$.

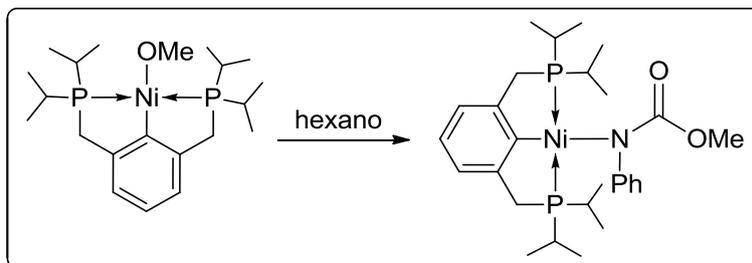
Tabla III.29. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $[\text{Ni}]-\text{OCOOBu}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OCOOR
	18.0 (s) 18.8 (s)	30.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.8$)	23.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.7$)	122.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.6$, C_{arHm}) 125.6 (s, C_{arHp}) 151.4 (s, $C_{\text{ar-i}}$) 153.1 (t, $^2J_{\text{CP}}=12.7$, $C_{\text{ar-o}}$)	64.3 (s, $-\text{CH}_2-\text{OH}$) 68.4 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) 159.2 (s, $-\text{OCOO}-$)
	18.0 (s) 18.8 (s)	31.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.1$)	23.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.5$)	122.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.1$, C_{arHm}) 125.3 (s, C_{arHp}) 152.2 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.3$, $C_{\text{ar-i}}$) 153.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.0$, $C_{\text{ar-o}}$)	14.1 (s, $-\text{CH}_3$) 19.7 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 32.43 (s, CH_2-CH_2-) 65.5 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) 157.7 (s, $-\text{OCOO}-$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.7) INSERCIÓN DE PhNCO.**III.7.1. Obtención de [Ni]-NPhCOOMe.**

- Síntesis de [Ni]-NPhCOOMe:

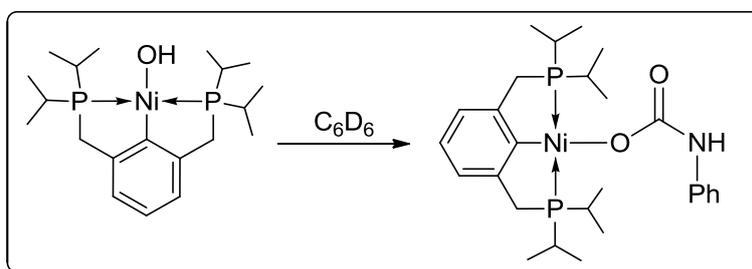


El complejo [Ni]-NPhCOOMe se prepara de la siguiente forma:

Disolvemos 128.1 mg (0,3 mmol) del compuesto [Ni]-OMe en 15 ml de hexano. A continuación le añadimos 36.1 μ l (0,33 mmol) de fenilisocianato cambiando la disolución de naranja a amarillo. Llevamos a sequedad, extraemos con hexano, concentramos y enfriamos a -30 $^{\circ}$ C. El producto [Ni]-NPhCOOMe se obtiene en forma de cristales naranjas con un rendimiento del 71 %.

III.7.2. Preparación de [Ni]-OCONHPh.

- Síntesis de [Ni]-OCONHPh:



En un tubo de rmn disolvemos unos 10.3 mg (0.025 mmol) de [Ni]-OMe en C₆D₆. A continuación le añadimos 2.2 µl (0.027mmol) de fenilisocianato obteniéndose instantáneamente el producto [Ni]-OCONHPh con un rendimiento cuantitativo.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-NPhCOOMe y [Ni]-OCONHPh:

[Ni]-NPhCOOMe

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 545.2 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.30.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.31.

³¹P {¹H} RMN: 52.6 ppm

IR: ν (C=O, nujol) 1648 cm⁻¹

ν (C-O, nujol) 1082 cm⁻¹

ν (C-N, nujol) 1331 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₈H₄₃NNiO₃P₂: C =61.56 H = 7.93 N = 2.56

Encontrado: (61.58) (7.99) (2.52)

[Ni]-OCONHPh

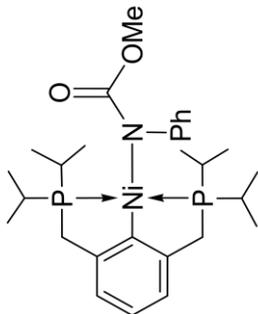
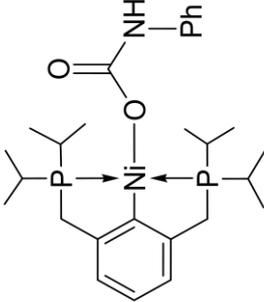
Peso molar: 531.2 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.30.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.31.

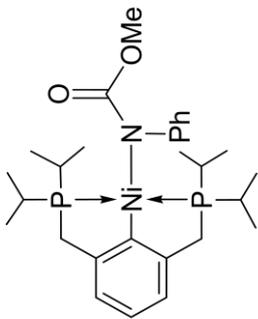
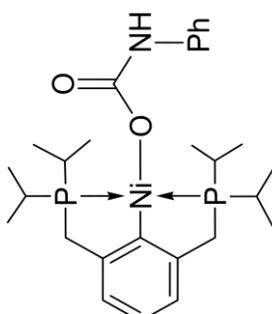
³¹P {¹H} RMN: 56.5 ppm.

Tabla III.30. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]\text{-NPhCOOMe}$ y $[\text{Ni}]\text{-OCONHPh}$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	Otras
	0.99 (m, 24H)	2.86 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}}=3.5$)	1.84 (m, 4H)	6.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.96 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)	3.72 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$) 6.87 (t, 1H, $^3J=7.3$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_4$) 7.28 (t, 2H, $^3J=7.9$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_3$) 8.79 (d, 2H, $^3J=8.0$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_2$)
	1.01 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}}\approx J^*_{\text{HP}}\approx 6.9$) 1.41 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}}\approx J^*_{\text{HP}}\approx 7.3$)	2.69 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}}=3.8$)	1.99 (m, 4H)	6.82 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 7.00 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{p}}$)	6.85 (t, 1H, $^3J=7.6$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_4$) 7.24 (t, 2H, $^3J=7.9$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_3$) 7.75 (t, 2H, $^3J=8.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_2$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz. El espectro del compuesto $[\text{Ni}]\text{-NPhCOOMe}$ ha sido registrado a 55°C .

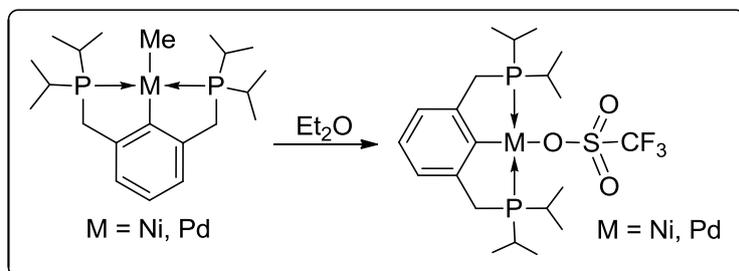
Tabla III.31. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]-\text{NPhCOOMe}$ y $[\text{Ni}]-\text{OCONHPh}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	Otras
	17.6 (s) 19.1 (s)	33.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.8$)	24.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.0$)	121.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=7.8$, C_{arHm}) 125.6 (s, C_{arHp}) 151.3 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.6$, $\text{C}_{\text{ar-o}}$) 155.8 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.0$, $\text{C}_{\text{ar-i}}$)	50.2 (s, $-\text{OCH}_3$) 119.7 (s, C_{arH_4}) 124.2 (s, C_{arH_2}) 127.8 (s, C_{arH_3}) 152.5 (s, C_{ar_1}) 158.4 (s, $-\text{CO}$)
	17.7 (s) 18.5 (s)	30.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.1$)	23.6 (tv, $J^*_{\text{CP}}=9.8$)	122.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.5$, C_{arHm}) 124.9 (s, C_{arHp}) 152.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.0$, $\text{C}_{\text{ar-o}}$) 152.6 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.7$, $\text{C}_{\text{ar-i}}$)	117.0 (s, C_{arH_4}) 119.7 (s, C_{arH_2}) 128.5 (s, C_{ar_3}) 143.2 (s, C_{ar_1}) 158.3 (s, $-\text{CO}$)
					

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz. El espectro del compuesto $[\text{Ni}]-\text{NPhCOOMe}$ ha sido registrado a 55°C .

III.8) SÍNTESIS DE TRIFLATOS Y TOSILATOS.**III.8.1. Triflatos del tipo [M]-OTf.**

- Síntesis de [Ni]-OTf y [Pd]-OTf:



Los complejos [Ni]-OTf y [Pd]-OTf se preparan mediante un procedimiento análogo que a continuación detallamos para el complejo [Ni]-OTf.

Preparamos una disolución con 82,4 mg (0,21 mmol) del compuesto [Ni]-Me en 15 ml de éter dietílico y la ponemos a -80°C . A continuación añadimos 0,3 ml de una disolución 0,7 M (0,2 mmol) de ácido triflico en éter. Dejamos que alcance la temperatura ambiente y entonces aparece un precipitado rojo. Se separa el éter y lavamos el sólido rojo con un poco más de éter, para eliminar el exceso de ácido triflico. Secamos a vacío el precipitado, extraemos con CH_2Cl_2 . El producto [Ni]-OTf lo obtenemos después de concentrar la disolución en diclorometano y añadir tolueno, con un rendimiento del 50%.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-OTf y [Pd]-OTf:

[Ni]-OTf

Sólido cristalino de color rojo.

Peso molar: 545.2 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.32.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.33.

³¹P {¹H} RMN: 60.1 ppm

IR: ν (S-O, nujol) 1320, 1203 y 1167 cm⁻¹

Análisis: Calculado C₂₁H₃₅F₃NiOP₂S: C=46.21 H=6.45 S=5.88

Encontrado: (46.26) (6.47) (5.98)

[Pd]-OTf

Sólido cristalino de color blanco.

Peso molar: 592.9 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.32.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.33.

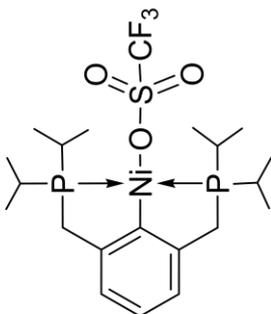
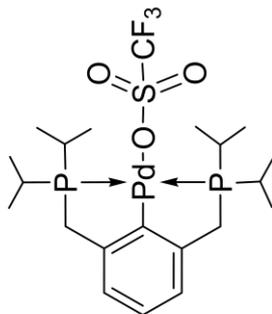
³¹P {¹H} RMN: 63.2 ppm

IR: ν (S-O, nujol) 1314, 1203 y 1161 cm⁻¹

Análisis: Calculado C₂₁H₃₅F₃OP₂PdS: C=42.54 H=5.95 S=5.41

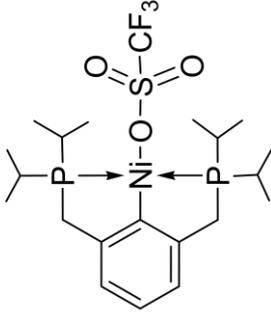
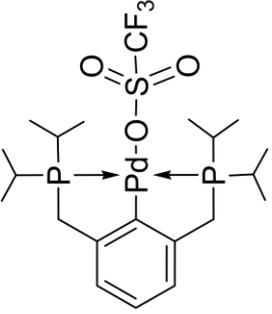
Encontrado: (42.50) (5.78) (5.14)

Tabla III.32. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]-\text{OTf}$ y $[\text{Ni}]-\text{OTf}$.

Compuesto	^1H			
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos
	0.81 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.9$) 1.45 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.90$)	2.52 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 3.7$)	2.16 (m, 4H)	6.66 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.91 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$)
	0.76 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.2$) 1.33 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.7$)	2.58 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 4.7$)	2.15 (m, 4H)	6.79 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$) 6.94 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}_{\text{m}}$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

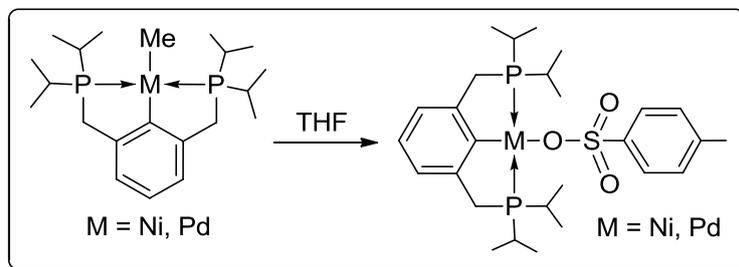
Tabla III.33. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ [Ni]-OTf y [Ni]-OTf.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OTf
	18.2 (s) 19.2 (s)	29.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.9$)	23.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.4$)	122.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.5$, C_{arHm}) 126.3 (s, C_{arHp}) 144.7 (t, $^2J_{\text{CP}}=16.2$, $C_{\text{ar-i}}$) 152.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.8$, $C_{\text{ar-o}}$)	120.2(c, $J^*_{\text{CF}}=$ 318.4, CF_3)
	18.0 (s) 19.1 (s)	30.8 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.9$)	24.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.0$)	123.5 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.5$, C_{arHm}) 125.9 (s, C_{arHp}) 149.5 (t, $^2J_{\text{CP}}=11.2$, $C_{\text{ar-i}}$) 151.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.3$, $C_{\text{ar-o}}$)	121.2(c, $J^*_{\text{CF}}=$ 318.7, CF_3)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.8.2. Tosilatos del tipo [M]-OTs.

- Síntesis de [Ni]-OTs y [Pd]-OTs:



Los complejos [Ni]-OTs y [Pd]-OTs se preparan de forma similar. A continuación describimos la síntesis del compuesto [Pd]-OTs:

Una disolución de 91,6 mg (0,2 mmol) del compuesto [Pd]-Me en 15 ml de THF la ponemos a -30°C y añadimos 40 mg de ácido de para-toluen-sulfóxido disueltos en 5 ml de THF. Dejamos que alcance la temperatura ambiente y entonces llevamos a sequedad. Extraemos con éter dietílico, filtramos, concentramos y enfriamos a -30°C . El producto [Pd]-OTs se obtiene en forma de cristales blancos con un rendimiento del 70 %.

DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE [Ni]-OTs y [Pd]-OTs:

[Ni]-OTs

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 567.3 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.34.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.35.

³¹P {¹H} RMN: 58.8 ppm

IR: ν (S-O, nujol) 1159, 1113 y 1002 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₇H₄₂NiO₃P₂S:C = 57.16 H = 7.46 S = 5.65

Encontrado: (57.39) (7.17) (5.56)

[Pd]-OTs

Sólido cristalino de color blanco.

Peso molar: 615.0 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.34.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.35.

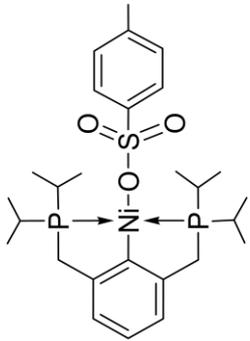
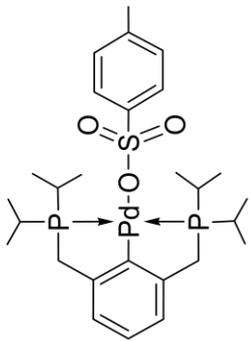
³¹P {¹H} RMN: 61.7 ppm

IR: ν (S-O, nujol) 1152, 1112 y 1001 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₂₇H₄₂O₃P₂PdS:C = 52.73 H = 6.88 S = 5.21

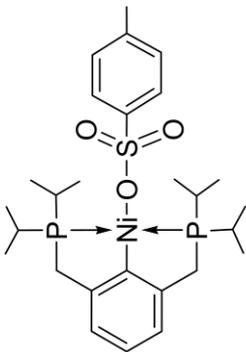
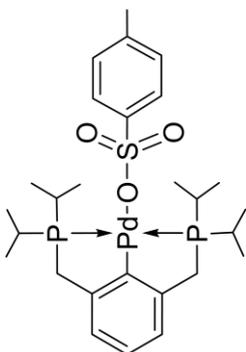
Encontrado: (52.91) (6.99) (4.99)

Tabla III.34. Datos RMN de ^1H de $[\text{Ni}]\text{-OTs}$ y $[\text{Pd}]\text{-OTs}$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OTs
	0.91 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.9$) 1.53 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.9$)	2.62 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 3.6$)	2.27 (m, 4H)	6.89 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $\text{Car}H_{\text{m}}$) 6.95 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $\text{Car}H_{\text{p}}$)	1.96 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) 6.74 (d, 2H, $^3J = 7.4$, $\text{Car}H_3$) 8.03 (d, 2H, $^3J = 8.1$, $\text{Car}H_2$)
	0.87 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.0$) 1.41 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.9$)	2.70 (sa, 4H)	2.29 (m, 4H)	6.92 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $\text{Car}H_{\text{m}}$) 6.99 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $\text{Car}H_{\text{p}}$)	1.98 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) 6.88 (d, 2H, $^3J = 7.3$, $\text{Car}H_3$) 8.17 (d, 2H, $^3J = 7.8$, $\text{Car}H_2$)

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

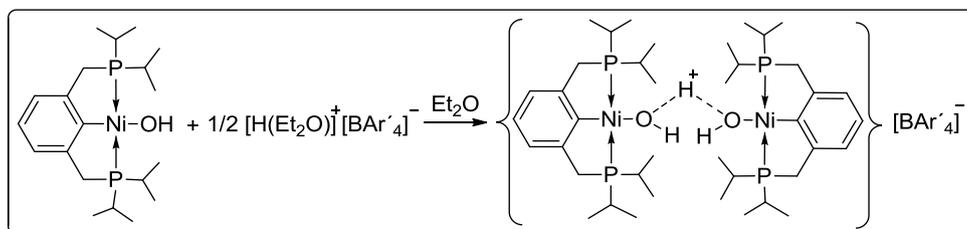
Tabla III.35. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de $[\text{Ni}]\text{-OTs}$ y $[\text{Pd}]\text{-OTs}$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	- OTs
	18.3 (s) 19.5 (s)	30.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=13.5$)	24.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.1$)	122.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=8.5$, C_{arHm}) 125.8 (s, C_{arHp}) 147.7 (t, $^2J_{\text{CP}}=17.0$, $C_{\text{ar-i}}$) 153.1 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.3$, $C_{\text{ar-o}}$)	21.1 (s, $-\text{CH}_3$) 126.6 (s, C_{arH_3}) 128.7 (s, C_{arH_2}) 139.6 (s, C_{ar4}) 143.5 (s, C_{ar1})
	17.7 (s) 18.9 (s)	30.9 (tv, $J^*_{\text{CP}}=11.7$)	24.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.9$)	123.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.5$, C_{arHm}) 125.2 (s, C_{arHp}) 151.0 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.1$, $C_{\text{ar-o}}$) 151.6 (s, $C_{\text{ar-i}}$)	20.7 (s, $-\text{CH}_3$) 126.6 (s, C_{arH_3}) 128.4 (s, C_{arH_2}) 139.1 (s, C_{ar4}) 143.7 (s, C_{ar1})

Espectros registrados en C_6D_6 . δ en ppm y J en Hz.

III.9) PREPARACIÓN DE COMPLEJOS IÓNICOS.**III.9.1. Complejo Iónico Binuclear $\{[Ni]_2(OH)(H_2O)\}^+[BAr'_4]^-$.**

- Síntesis de $\{[Ni]_2(OH)(H_2O)\}^+[BAr'_4]^-$:

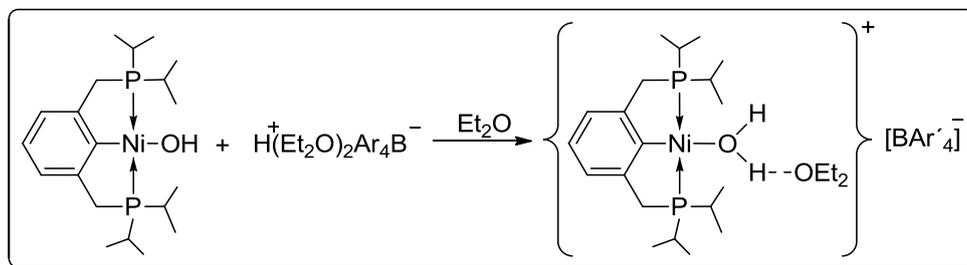


Primero preparamos el ácido de Brookhart a partir de su sal de sodio. Para ello, disolvemos 88.6 mg (0.1 mmol) de $NaBAR_4$ en éter dietílico y ponemos la disolución a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Entonces añadimos 0.06 ml (0.12 mmol) de una disolución de HCl en Et_2O 2M. Filtramos la disolución para separar el NaCl del ácido de Brookhart.

Por otro lado disolvemos 82,6 mg (0.2 mmol) del compuesto $[Ni]-OH$ en unos 10ml de Et_2O . Sobre esta disolución añadimos medio equivalente del ácido de Brookhart previamente preparado y dejamos reaccionar durante 10 min. Llevamos a sequedad, extraemos con éter dietílico, concentramos y añadimos hexano. El complejo $\{[Ni]_2(OH)(H_2O)\}^+[BAr'_4]^-$ lo obtenemos como unos cristales amarillo tras enfriar esta disolución a -30°C . Rendimiento 70%.

III.9.2. Complejo iónico $[\{[Ni]-OH_2\} \cdot OEt_2]^+ [BAr'_4]^-$

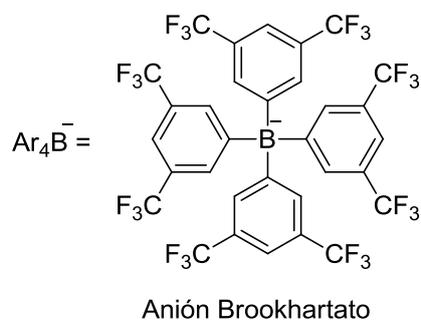
- Síntesis de $[\{[Ni]-OH_2\} \cdot OEt_2]^+ [BAr'_4]^-$.



Preparamos el ácido de Brookhart (0.2 mmol) a partir de su sal de sodio como en la síntesis anterior.

El complejo $[\{[Ni]-OH_2\} \cdot OEt_2]^+ [BAr'_4]^-$ lo obtenemos con un procedimiento similar al del complejo $\{[Ni]_2(OH)(H_2O)\}^+ [BAr'_4]^-$ pero con la diferencia que usamos 1 equivalente de ácido de Brookhart en vez de medio equivalente. Al final aislamos el producto como unos cristales amarillos con un rendimiento del 60%.

Nota:



DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE
 $\{[\text{Ni}]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}^+[\text{BAr}'_4]^-$ y $\{[\text{Ni}]-\text{OH}_2\}\cdot\text{OEt}_2]^+[\text{BAr}'_4]^-$:

$\{[\text{Ni}]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}^+[\text{BAr}'_4]^-$

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 1688.5 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.36.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.37.

³¹P {¹H} RMN: 59.4 ppm

IR: ν (C-F, nujol) 1123 cm⁻¹

ν (O-H, nujol) ancha y débil, ~ 3350 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₇₂H₈₅BF₂₄Ni₂O₂P₄: C = 51.15 H = 5.07

Encontrado: (50.92) (4.85)

$\{[\text{Ni}]-\text{OH}_2\}\cdot\text{OEt}_2]^+[\text{BAr}'_4]^-$

Sólido cristalino de color amarillo.

Peso molar: 1331.3 g.mol⁻¹

¹H RMN: Tabla III.36.

¹³C {¹H} RMN: Tabla III.37.

³¹P {¹H} RMN: 61.3 ppm

IR: ν (C-F, nujol) 1124 cm⁻¹

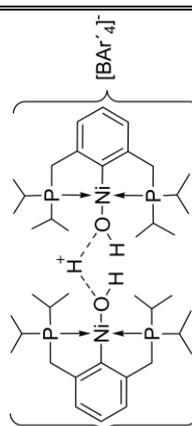
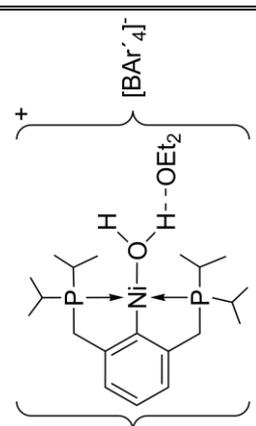
ν (O-H, nujol) 3647 cm⁻¹

ν (H··OH, nujol) 1658 y 1611 cm⁻¹

Análisis: Calculado para C₇₂H₈₅BF₂₄Ni₂O₂P₄: C = 49.69 H = 4.54

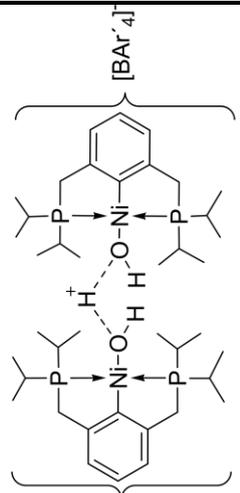
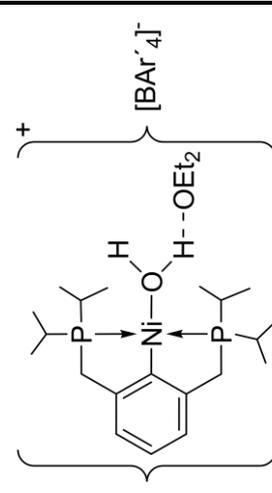
Encontrado: (50.01) (4.75)

Tabla III.36. Datos RMN de ^1H de $\{[\text{Ni}]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}^+[\text{BAR}'_4]^-$ y $[\{\text{[Ni]-OH}\}_2\cdot\text{OEt}_2]^+[\text{BAR}'_4]^-$.

Compuesto	^1H				
	CH_3	CH_2	CH	Aromáticos	Otras
	1.16 (dtv, 24H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 6.8$) 1.40 (dtv, 24H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.6$)	3.10 (tv, 8H, $J^*_{\text{HP}} = 3.6$)	2.10 (m, 8H)	6.82 (d, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4, \text{Car}H_{\text{m}}$) 6.88 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6, \text{Car}H_{\text{p}}$)	1.27 (s, 3H, H_3O_2) 3.03 (s, 2H, -OH) 7.56 (s, 8H, $\text{Car}H_{\text{o}}$) 7.72 (s, 4H, $\text{Car}H_{\text{p}}$)
	1.18 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.0$) 1.41 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J^*_{\text{HP}} \approx 7.4$)	3.14 (tv, 4H, $J^*_{\text{HP}} = 3.9$)	2.15 (m, 4H)	6.85 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2, \text{Car}H_{\text{m}}$) 6.95 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3, \text{Car}H_{\text{p}}$)	1.17 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4, \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^a$) 2.54 (sa, 2H, H_2O) 3.45 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4, \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) 7.56 (s, 8H, $\text{Car}H_{\text{o}}$) 7.72 (s, 4H, $\text{Car}H_{\text{p}}$)

Espectros registrados en CD_2Cl_2 . δ en ppm y J en Hz. a) Solapada con una de las señales del ligando PCP.

Tabla III.38. Datos RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\{[\text{Ni}]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\}^+[\text{BAR}'_4]^-$ y $\{[\text{Ni}]-\text{OH}_2\}\cdot\text{OEt}_2\}^+[\text{BAR}'_4]^-$.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	CH ₃	CH ₂	CH	Aromáticos	Otras
	18.3 (s) 19.5 (s)	30.7 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.9$)	23.7 (m)	123.1(sa, C_{arHm}) 126.5(sa, C_{arHp}) 152.2 (m, $C_{\text{ar-o}}$)	117.8 (s, C_{arHpr}) 125.1 (c, $^1J_{\text{CF}}=272.5$, CF_3) 129.3 (c, $^2J_{\text{CF}}=30.9$, $C_{\text{ar-m}}$) 135.2 (s, C_{arHo}) 162.2 (c, $^1J_{\text{CB}}=49.5$, $C_{\text{ar-i}}$)
	18.3 (s) 19.5 (s)	29.4 (tv, $J^*_{\text{CP}}=12.9$)	24.2 (tv, $J^*_{\text{CP}}=10.5$)	123.9 (sa, C_{arHm}) 127.7 (sa, C_{arHp}) 139.2 (sa, $C_{\text{ar-i}}$) 152.1 (sa, $C_{\text{ar-o}}$)	15.4 (s, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) 66.1 (s, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) 125.0 (c, $^1J_{\text{CF}}=272.2$, CF_3) 127.8 (s, C_{arHp}) 129.3 (c, $^1J_{\text{CF}}=29.8$, $C_{\text{ar-m}}$) 135.3 (s, C_{arHo}) 162.2 (c, $^1J_{\text{CB}}=49.9$, $C_{\text{ar-i}}$)

Espectros registrados en $\text{C D}_2\text{Cl}_2$. δ en ppm y J en Hz. a) Solapada con la señal CF_3 de BAR'_4 .

III.10) DESCRIPCIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS GENERALES.

III.10.1. Intentos de Catálisis con CO₂ Supercrítico.

Todas las pruebas catalíticas con sc-CO₂ se han llevado a cabo en un reactor como el que se muestra en la Figura III.1. El reactor, una vez desoxigenado y purgado con CO₂, se carga con 125 mmol de alcohol, 0.2 mmol de catalizador y 0.25 ml (2.35 mmol) de tolueno como estándar interno. A continuación, gracias a una bomba de CO₂ modelo PU-1580-CO₂, introducimos 15 ml de sc-CO₂. Entonces calentamos el reactor hasta los 100 ° C, alcanzando el sistema una presión total de unos 170 bar.

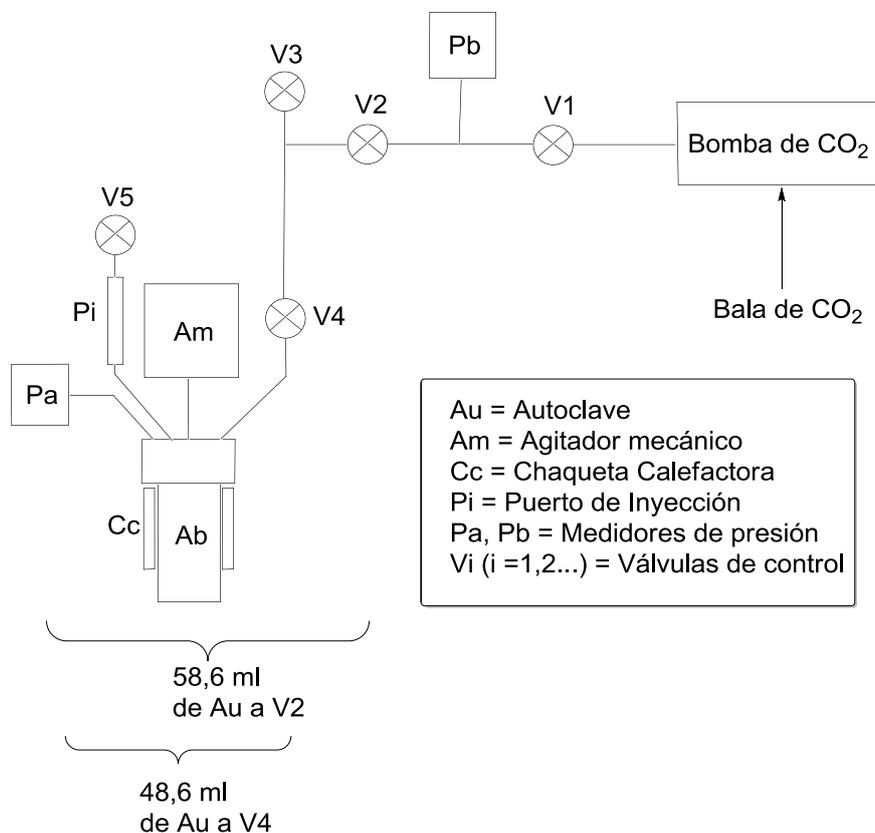
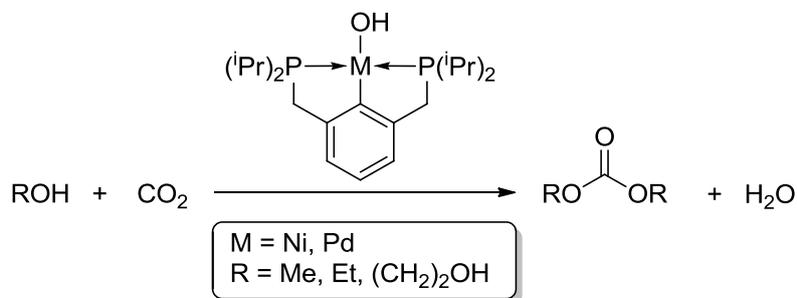


Figura III.1. Instrumentación empleada en las pruebas catalíticas con sc-CO₂.

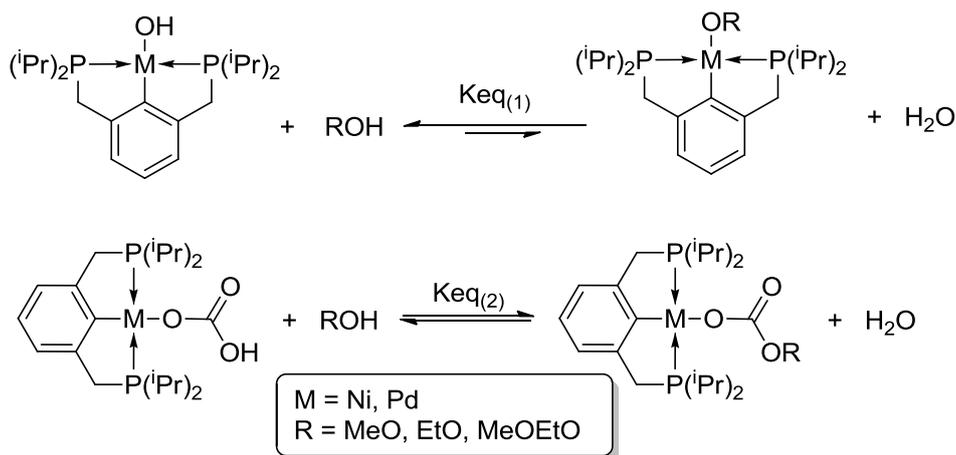
Las pruebas catalíticas se han realizado con los compuestos [Ni]-OH y [Pd]-OH como catalizadores y con alcoholes como el MeOH, el EtOH y el etilenglicol (Esquema III.1). En ninguno de los casos, mediante la ayuda de cromatografía de gases-masas, hemos observado la formación del carbonato orgánico deseado.



Esquema III.1.

III.10.2. Cálculo de las Constantes de equilibrio en las Reacciones de Intercambio Ácido-Base.

Las reacciones de intercambio ácido-base de los hidróxidos y bicarbonatos con alcoholes que hemos estudiado se han realizado de la siguiente forma: en un tubo de RMN disolvemos 0.025 mmol del complejo hidróxido [M]-OH o del complejo bicarbonato [M]-OCOOH en C₆D₆. A continuación, con la ayuda de una microjeringa, vamos añadiendo cantidades crecientes (0,5 µl - 1,5 µl - 3,5 µl - 6,5 µl - 16,5 µl...), del alcohol correspondiente en cada caso, MeOH, EtOH o MeOEtOH (Esquema III.1.). En cada adición registramos el espectro de ³¹P{¹H} y con la ayuda de la intensidades relativas de dichos espectros calculamos las constantes de equilibrio.



Esquema III.2. Reacciones de intercambio ácido base de los complejos [Ni]-OH, [Pd]-OH, [Ni]-OCOOH y [Pd]-OCOOH con MeOH, EtOH y MeOEtOH.

Por ejemplo para el caso de la reacción del complejo [Pd]-OH con MeOH, el cálculo de la Keq sería de la siguiente manera:

$$\text{Keq} = \frac{[(\text{iPrPCP})\text{Pd-OMe}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[(\text{iPrPCP})\text{Pd-OH}] \cdot [\text{MeOH}]} = \frac{I [\text{Pd-OMe}]}{I [\text{Pd-OH}]} \cdot \frac{\text{Eq. Pd-OMe}}{\text{MeOH}_t - \text{Eq. Pd-OMe}}$$

$$\frac{[(\text{iPrPCP})\text{Pd-OMe}]}{[(\text{iPrPCP})\text{Pd-OH}]} = \frac{I [\text{Pd-OMe}]}{I [\text{Pd-OH}]} ; I = \text{intensidad de la señal de } ^{31}\text{P}$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{MeOH}]} = \frac{\text{Eq. Pd-OMe}}{\text{MeOH}_t - \text{Eq. Pd-OMe}} ; \text{Eq. Pd-OMe} = \frac{I [\text{Pd-OMe}]}{I [\text{Pd-OMe}] + I [\text{Pd-OH}]}$$

$$\left. \begin{array}{l}
 [(\text{iPrPCP})\text{Pd-OH}]_i = \mu\text{mol iniciales de Pd-OH} \\
 d(\text{MeOH}) = 0,7918 \text{ g/cm}^3 \\
 Pm(\text{MeOH}) = 32 \text{ g/mol}
 \end{array} \right\} 1 \mu\text{l} = 25 \mu\text{mol} \left\{ \text{MeOH}_t = \frac{\mu\text{mol de MeOH}}{[(\text{iPrPCP})\text{Pd-OH}]_i}$$

III.10.3. Reacciones de Transesterificación.

Las reacciones de transesterificación se han realizado en una ampolla especial como la que se muestra en la Figura III.2. Este tipo de ampolla nos permite sacar alícuotas cada cierto tiempo sin alterar las condiciones de reacción.

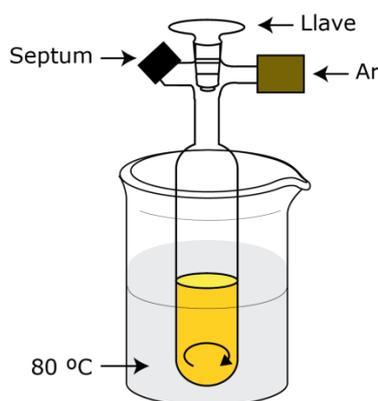
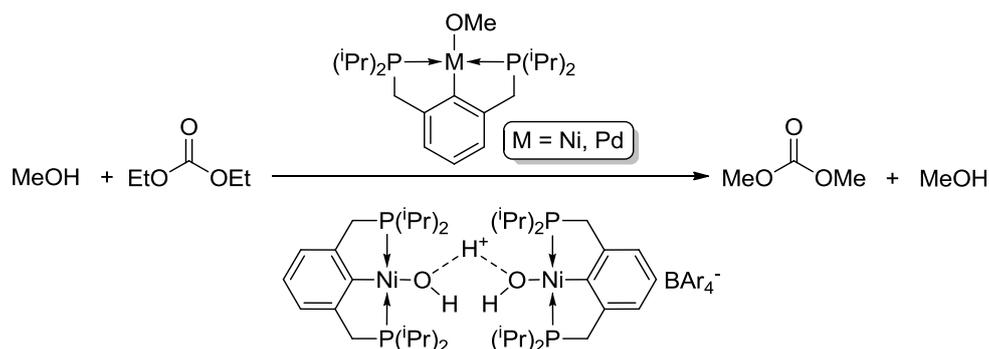


Figura III.2. Ampolla tipo schlenk con un septum acoplado para facilitar la extracción de muestras.

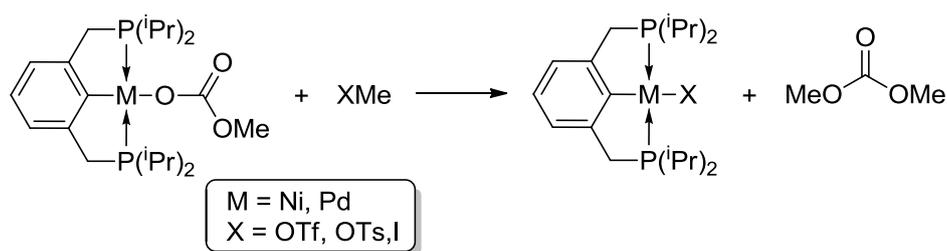
En ellas se disuelven 0.025 mmol de catalizador en 2 ml (50 mmol) de MeOH. A esta disolución se adicionan 0.2 ml (1.65 mmol) de carbonato de etilo, y 0.4 ml de mesitileno como estándar interno, y se calienta a 80 °C con agitación. Cada treinta minutos sacamos alícuotas y las analizamos por cromatografía de gases. La cuantificación de la mezcla usando un detector FID indica la aparición de tres nuevos productos, el EtOH, el carbonato de alquilo mixto y el carbonato de metilo. Las reacciones de transesterificación se han realizado con varios tipos de catalizadores, en concreto con el complejo [Ni]-OMe, el [Pd]-OMe y el $[[Ni]-OH]_2 H^+ BAr_4^-$.



Esquema III.3. Reacciones de transesterificación del carbonato de etilo con MeOH, y los complejos [Ni]-OMe, [Pd]-OMe y [[Ni]-OH]₂H⁺ BAr₄⁻.

III.10.4. Cálculo de las Constantes de velocidad en las Reacciones de Alquilación.

Las constantes de velocidad en las reacciones de alquilación se han determinado a través de los espectros de RMN de ³¹P{¹H}. Para ello disolvemos en C₆D₆ 0.025 mmol de [M]-OMe en un tubo de RMN. A continuación burbujecemos un exceso de CO₂, previamente secado con P₂O₅, y obtenemos el complejo alquilcarbonato del tipo [M]-OCOOMe. A esta disolución le añadimos 1, 10, 15 ó 20 Eq del agente alquilante (dependiendo del tipo de experimento), y calentamos la muestra cerrada a 60 ° C.



Esquema III.4. Reacciones de metilación de los complejos [Ni]-OCOOMe y [Pd]-OCOOMe con OTfMe, OTsMe y IMe.

III.10.5. Intentos de Catálisis con Complejos Iónicos.

Los intentos de catálisis se han realizado con la ayuda de un reactor en serie como el que se muestra en la Figura III.3.

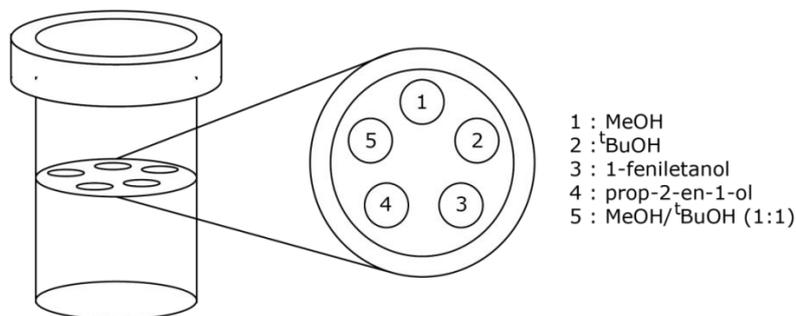
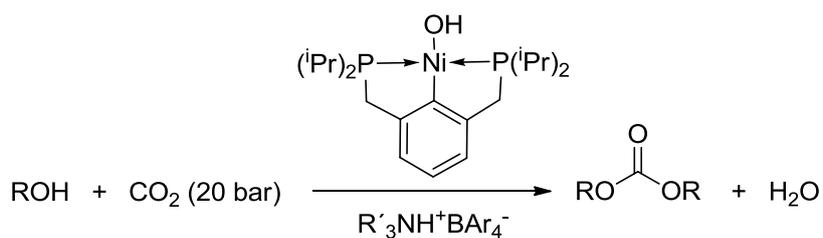
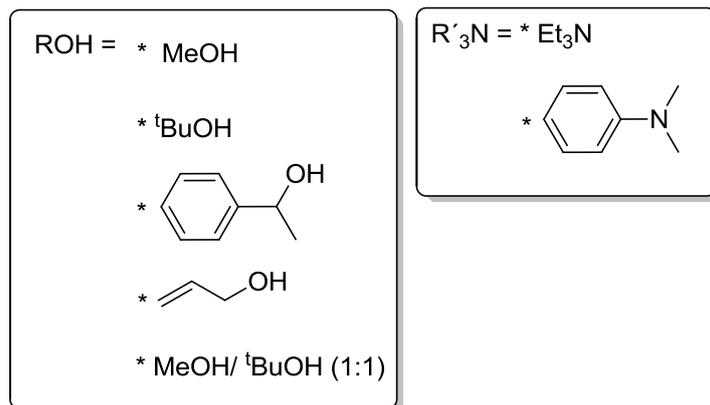


Figura III.3. Reactor en serie cargado con 5 tipos de alcohol, complejo [Ni]-OH, sal de amonio y 20 bar de CO₂.

Cargamos cada vial del reactor con 12.5 mmol de alcohol, 0.01 equivalentes del complejo [Ni]-OH, 0.1 equivalentes de la sal de amonio (sal de trietilamina o sal de N-N, dimetilanilina). Introducimos 20 bar de CO₂ en el reactor y calentamos a 100 °C durante 12 horas. Los 5 alcoholes utilizados en los experimentos han sido: el MeOH, el ^tBuOH, el 1-feniletanol, el prop-2-en-1-ol, y una mezcla de MeOH/^tBuOH (1:1).





Esquema III.5. Intentos de carboxilación de diferentes alcoholes con el complejo [Ni]-OH y sales de amonio.

IV.

CONCLUSIONES

- 1.** Los complejos monómeros de tipo *pinza* [M]-OR (M = Ni, Pd; R = H, ME, Et,...) no catalizan la carboxilación directa de alcoholes, en cambio son un buen modelo para el estudio de las etapas elementales que configuran los ciclos catalíticos.
- 2.** Los hidróxidos [M]-OH reaccionan de manera reversible con los alcoholes, originando mezclas de los complejos alcóxido e hidróxido en equilibrio químico. Las constantes de equilibrio (K_{eq}) favorecen a los hidróxidos, pero son lo suficientemente elevadas para permitir la formación de cantidades significativas de los alcóxidos cuando se emplean los propios alcoholes como disolvente.
- 3.** En general, las constantes de equilibrio de los intercambios de los hidróxidos con alcoholes disminuyen en el mismo orden que lo hace la acidez de los alcoholes (es decir, MeOH > EtOH > ⁱPrOH). Sin embargo, el parámetro $\Delta G^\circ(2)$ permite comparar la fuerza del enlace M-O con independencia de la acidez de los alcoholes, y pone de manifiesto su carácter fuertemente polar. La mayor estabilidad relativa de los hidróxidos se debe probablemente a la mayor contribución de la fuerza electrostática a la energía de enlace cuando el anión presenta un tamaño muy pequeño.
- 4.** Los alcóxidos de paladio [Pd]-OR experimentan con facilidad reacciones de eliminación de hidrógeno β , que conducen al hidruro [Pd]-H. Los alcoholes promueven la transformación de este último para dar especies de Pd(0). Por tanto, tanto el hidróxido como los alcóxidos de paladio son inestables bajo las condiciones de carboxilación. En cambio los alcóxidos de níquel [Ni]-OR son mucho más estables y resisten en presencia de alcoholes durante periodos de tiempo prolongados, incluso a temperaturas elevadas. La termólisis de muestras puras de [Ni]-OMe en benceno a temperaturas superiores a 50° C conduce a la deshidrogenación del ligando OMe hasta CO.

5. Los hidróxidos y alcóxidos de Ni y Pd reaccionan muy fácilmente con CO_2 dando los correspondientes complejos bicarbonato y alquilcarbonato. Los complejos carbonato y bicarbonato se interconvierten con gran facilidad, absorbiendo o cediendo CO_2 y H_2O . Los complejos alquilcarbonato son muy sensibles a la humedad, por ello no ha sido posible aislarlos en estado puro, ya que al concentrar sus disoluciones se transforman parcialmente en los correspondientes carbonatos.

6. La inserción de CO_2 en los enlaces M-O es un proceso termodinámicamente favorable y reversible. Esta inserción se da a través de un mecanismo concertado que implica un estado de transición cíclico. Esta inserción de CO_2 es más favorable en los alcóxidos que en los hidróxidos, además esta diferencia es más acusada en los derivados de Ni que en los de Pd. El carácter altamente polar del enlace M-O domina la reactividad de los alcóxidos frente al CO_2 .

7. Los complejos bicarbonato o carbonato reaccionan de manera reversible con alcoholes, produciendo mezclas en equilibrio químico que contienen los correspondientes alquilcarbonatos, $[\text{M}]\text{-OCOOR}$. Estas reacciones no implican el intercambio de grupos acilo, sino que se dan gracias a la reversibilidad de CO_2 .

8. La carboxilación catalítica de alcoholes se ve dificultada por la gran estabilidad y escasa reactividad de los productos de inserción $[\text{M}]\text{-OCOOR}$. La barrera de energía que hay que superar para formar el carbonato de metilo a partir de $[\text{M}]\text{-OCOOMe}$ y MeOH es en gran parte independiente de la temperatura, lo que implica que el proceso catalítico sea prácticamente imposible aunque se busquen las condiciones experimentales de elevada presión y baja temperatura que favorezcan la termodinámica del proceso.

9. La reacción de los complejos alquilcarbonato con agentes alquilantes electrófilos producen carbonatos de alquilo pero con un rendimiento muy por debajo del cuantitativo (30-50%). Creemos que estas reacciones implican la formación de un par iónico y la posterior reacción de éste con el haluro de alquilo formando un complejo reactivo que podría describirse como un carbonación estabilizado, que es capaz de reaccionar con los nucleófilos presentes.

10. La presencia de sales de amonio terciarias $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BAr}'_4]$ no impide la inserción de CO_2 y la formación de alquilcarbonatos $[\text{M}]\text{-OCOOR}$, pero no ácidos suficientemente fuertes para activar la formación de especies alquilantes electrófilas a partir de los alcoholes (H_2OR^+), por lo que no actúan como cocatalizadores en la síntesis catalítica de carbonatos de alquilo.

11. Los complejos *pinza* de Ni y Pd estudiados en esta memoria catalizan la transesterificación del carbonato de etilo con MeOH. En estas reacciones el catalizador $[\text{Pd}]\text{-OMe}$ es más activo que el $[\text{Ni}]\text{-OMe}$, aunque se desactiva antes debido a la reducción del complejo.

