

R.4290

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUIMICA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

+  
374

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
SECRETARIA GENERAL



Queda registrada la esta Tesis Doctoral  
al folio 171 número 1 del libro  
correspondiente.

Sevilla, 9 OCT. 1986

El Jefe del Negociado de Tesis,

*Isabel González*

PIRROLIL, HIDROXO Y CARBONATO COMPLEJOS  
ORGANOMETALICOS DE NIQUEL. INSERCION DE  
ISONITRILOS EN LOS ENLACES NIQUEL-CARBONO.

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

M<sup>a</sup> del Pilar Palma Ramírez

Sevilla, Octubre de 1986

PIRROLIL, HIDROXO Y CARBONATO COMPLEJOS ORGANOMETALICOS DE NI-  
QUEL. INSERCIÓN DE ISONITRILOS EN LOS ENLACES NIQUEL-CARBONO.

por

M<sup>a</sup> del Pilar Palma Ramírez.

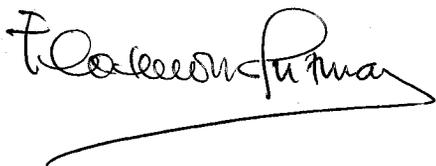
Trabajo presentado para aspirar  
al Título de Doctora en Ciencias  
Químicas.

SEVILLA, Octubre de 1986.

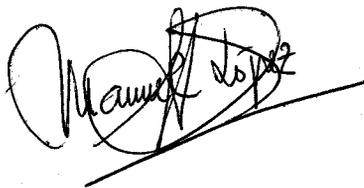
M<sup>a</sup> del Pilar Palma

Fdo.: M<sup>a</sup> del Pilar Palma Ramírez.

Los Directores:



Fdo.: Ernesto Carmona Guzmán.  
Catedrático de Q. Inorgánica.



Fdo.: Manuel López Poveda.  
Prof. Titular de Q. Inorgánica.

D. Ernesto Carmona Guzmán, Catedrático  
Director del Departamento de Química Inorgánica  
de la Facultad de Química de la Universidad  
de Sevilla,

CERTIFICA: que los trabajos correspondientes a  
la Tesis Doctoral presentada por D<sup>a</sup>  
M<sup>a</sup> del Pilar Palma Ramírez han sido  
realizados en su totalidad en este  
Departamento.

Sevilla, 7 de Octubre de 1986



Ernesto Carmona Guzmán

INDICE

I.-INTRODUCCION.....	1
I.1.-Consideraciones generales.....	2
I.2.-Compuestos organometálicos de níquel.....	5
I.2.1.-Procedimientos de síntesis.....	10
I.2.2.-Propiedades químicas.....	13
I.2.3.- $\eta^3$ -Alil, $\eta^1$ -alquil ó aril complejos de Ni(II).....	17
I.2.3.1.-Procedimientos de síntesis y consi- raciones estructurales.....	17
I.2.3.2.-Propiedades químicas.....	18
I.3.-Reacciones de carbonilación catalizadas por comple- jos de níquel.....	19
I.4.-Iminoacil derivados de los metales de transición.....	23
I.4.1.-Algunas consideraciones sobre la aplicación de la espectroscopía de IR a la caracteriza- ción de los iminoacilos complejos.....	26
II.-MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.....	30
II.1.- $\eta^1$ -Pirrolil derivados de Ni(II).....	33
II.2.- $\mu$ -Hidroxo y $\mu$ -carbonato complejos binucleares.....	38
II.3.-Iminoacil derivados de Ni(II).....	41
II.3.1.-Carbenos catiónicos de Ni(II).....	46
II.3.2.-Poliisonitril derivados de Ni(II).....	48
II.4.-o-Xilil derivados de Ni(II).....	49

II.5.-2-Metilalil derivados de Ni(II).....	50
III.-RESULTADOS Y DISCUSION.....	52
III.1.- $\eta^1$ -N-Pirrolil derivados de Ni(II) de composición	
Ni(R)(NC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> X <sub>2</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> X=H, Me .....	53
III.1.1.-Reactividad de los alquil-pirrolilos	
frente al monóxido de carbono.....	64
III.2.- $\mu_2$ -Hidroxo y $\mu_2$ -carbonato complejos de Ni(II) de	
composición [Ni(R)(PMe <sub>3</sub> )( $\mu_2$ -OH)] <sub>2</sub> y Ni <sub>2</sub> (R) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
( $\mu_2$ - $\eta^3$ -CO <sub>3</sub> ).....	69
III.2.1.-Reacción de los compuestos Ni <sub>2</sub> (R) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
( $\mu_2$ - $\eta^3$ -CO <sub>3</sub> ) con CO.....	86
III.3.-Iminoacil derivados de Ni(II).....	92
III.3.1.-Síntesis y caracterización de iminoacil	
derivados.....	93
III.3.2.-Propiedades químicas. Formación de car-	
benos catiónicos.....	116
III.3.3.-Poliisonitril derivados	
NiCl[(Bu <sup>t</sup> N=C) <sub>3</sub> R]CNBu <sup>t</sup> .....	128
III.4.-o-Xilil y 2-metilalil derivados de Ni(II).....	134
III.4.1.-o-Xilil derivados.....	141
III.4.2.-Derivados de $\pi$ -alilo.....	147
IV.-CONCLUSIONES.....	157
V.-BIBLIOGRAFIA.....	161

## I. INTRODUCCION

## I.1. CONSIDERACIONES GENERALES.

La química organometálica de los elementos de las series de transición es un área relativamente moderna de la Química que posee una extraordinaria importancia en la actualidad. Aunque las aplicaciones más importantes de los compuestos organometálicos corresponden a la síntesis de sustancias orgánicas, los mencionados compuestos presentan además un interés teórico excepcional, que deriva, fundamentalmente, de los nuevos tipos estructurales y de las nuevas formas de enlace con ellos asociados<sup>1</sup>.

Durante la década de los años 60 se aislaron numerosos compuestos organometálicos, muy estables térmicamente, que contenían, además de grupos alquilo o arilo, determinados ligandos "estabilizadores", como el monóxido de carbono, las fosfinas terciarias, el grupo ciclopentadienilo, etc. El empleo de

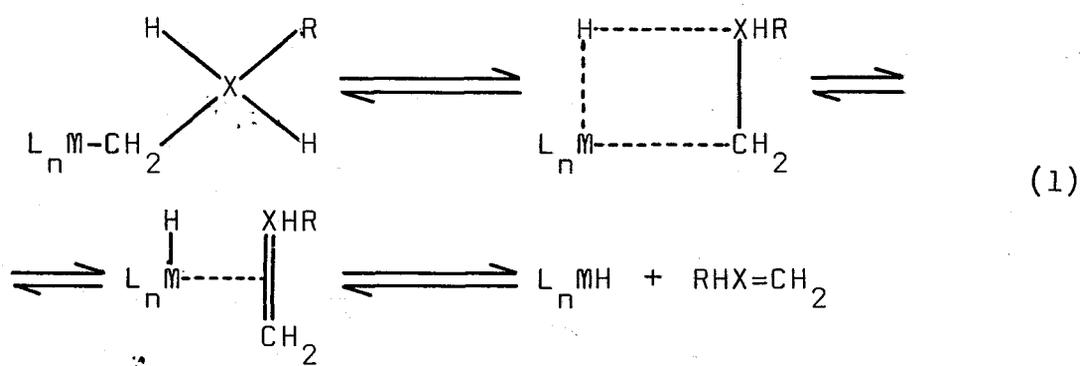
dichos ligandos proporcionó un notable impulso a la química de estos compuestos y permitió profundizar en el conocimiento de la naturaleza de los enlaces formados por los metales de transición y el carbono. Resultaba sin embargo sorprendente la inestabilidad característica de los denominados alquilos binarios homolépticos,  $MR_n$ , en los que varios fragmentos hidrocarbonados se unen al metal mediante enlaces de tipo  $\sigma$ .

Los datos termodinámicos existentes en aquellos años, en relación con la fuerza de los enlaces metal de transición-carbono, aunque escasos y correspondientes a compuestos que contienen ligandos estabilizadores, ponían de manifiesto<sup>2</sup> que su magnitud es comparable o incluso en ocasiones superior a la de los enlaces carbono-metal de las series s y p. De cualquier forma, dichos datos no permitían inferir, como generalizadamente se creía, que el enlace metal de transición-carbono es más débil que el que forman los mismos metales con otros elementos del primer período como el oxígeno o el nitrógeno, en compuestos de tipo alcóxido y dialquilamiduro, que por entonces eran bien conocidos.

La creencia generalizada en la inestabilidad intrínseca de los enlaces metal de transición-carbono tenía como único soporte experimental la dificultad de preparar y aislar estos compuestos. Diversos hechos experimentales entre los que cabe mencionar el aislamiento y la marcada estabilidad de los derivados alquílicos "estabilizados" por ligandos clásicos con átomos donadores de oxígeno y nitrógeno pusieron claramente de manifiesto la invalidez de las hipótesis aceptadas y supuso el comienzo de una nueva etapa, cuyo desarrollo se ha debido fundamentalmente a los trabajos iniciales<sup>3</sup> de Wilkinson y Lappert a comienzos de la década de los años 70, quienes de manera independiente y casi simultánea, demostraron que la inestabilidad

térmica de numerosos derivados alquílicos de los metales de transición no era de origen termodinámico sino cinético. Esta etapa ha contemplado en poco más de una década una incesante proliferación en el número de alquilos homolépticos y heterolépticos de los metales de transición, de manera que en la actualidad se conocen alquilos binarios de casi todos estos elementos.

Los mencionados investigadores consideraron que uno de los caminos de descomposición más comunes en los alquilos de los metales de transición es el de la denominada "reacción de transferencia de hidruro-eliminación de alqueno" también conocida como eliminación  $\beta$ . Dicha reacción implica la transferencia de un átomo de hidrógeno desde el átomo en posición  $\beta$  de una cadena alquílica al átomo metálico:



En ausencia de ligandos estabilizadores, el hidruro metálico, que se encuentra solvatado en disolución, se descompone con producción en muchos casos de metal e hidrógeno. La reacción de eliminación implica un aumento del número de coordinación del metal (por formación del hidruro) de manera que si no existe una posición de coordinación vacante dicha reacción no tiene lugar. La estabilización de los alquilos metálicos requiere, en consecuencia, no solo la presencia de ligandos estabilizadores, sino también que éstos no se disocien

fácilmente y que el compuesto esté coordinativamente saturado.

Una forma más sutil de evitar la reacción de transferencia de hidruro consiste en utilizar un grupo alquilo que no contenga átomos de hidrógeno en el carbono en  $\beta$ , o en el que este átomo se haya sustituido por un elemento que no pueda formar un doble enlace con el carbono y, por tanto, formar un alqueno. Entre estos grupos se encuentran el metilo, Me; el bencilo,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; el fenilo,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; etc. y en especial los grupos trimetilsililmetilo,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ; neopentilo,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ; neofilo,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  y otros similares. El empleo de estos grupos alquilo estabilizados respecto a la eliminación  $\beta$ , ha permitido la síntesis de un número muy elevado de alquilos metálicos, y en consecuencia, el estudio de sus características estructurales y de enlace y la investigación de sus propiedades químicas<sup>4</sup>.

## I.2. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE NIQUEL.

La química de los derivados organometálicos de este elemento se inició en 1890 con el aislamiento del tetracarbonylo de níquel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , y adquirió gran interés con el descubrimiento en 1940 de los catalizadores de Reppe (sales de Ni(II) con ligandos de tipo acetilacetato y aldehído salicílico que catalizan la ciclooligomerización de hidrocarburos olefínicos y acetilénicos) y del níqueloceno en 1953. El interés actual por el estudio de estos compuestos es en gran parte consecuencia de los trabajos de Wilke y colaboradores<sup>5</sup>, quienes llevaron a cabo, entre 1960 y 1970, la preparación de complejos de Ni(0) con olefinas:  $\text{Ni}(\text{cdt})$  (cdt=diferentes isómeros del ciclododecatrieno),  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (cod=1,5-ciclooctadieno), etc.

El níquel fué uno de los elementos más estudiados en

las primeras etapas del desarrollo de los Compuestos Organometálicos de los Metales de Transición, en las que se aislaron compuestos que contienen ligandos estabilizadores, en particular fosfinas terciarias. El número de derivados de esta clase preparados en la década de los 60 fué extraordinariamente elevado, aunque en la mayoría de los casos se trataba de derivados arilados y con mucha menor frecuencia de especies alquílicas. Estas han recibido, sin embargo, mucha mayor atención en las décadas siguientes.

El interés por el estudio de los alquil y aril derivados de níquel con ligandos estabilizadores ha aumentado en los últimos años debido a sus numerosas aplicaciones como promotores en síntesis orgánica, por ejemplo en reacciones de acoplamiento<sup>6,7</sup>, carbonilación<sup>8</sup>, ciclotrimerización del etileno<sup>9</sup>, etc.

La presente Tesis Doctoral tiene por objeto la síntesis y la caracterización química y espectroscópica de alquil y aril derivados de Ni(II) que contienen trimetilfosfina como coligando, y el estudio de su reactividad frente a diversos agentes químicos tales como el monóxido y el dióxido de carbono y diversos isonitrilos. El trabajo realizado se describirá de acuerdo con la siguiente distribución en grupos de compuestos afines:

- Alquil y aril derivados de Ni(II) que contienen ligandos  $n^1$ -pirrolilo (compuestos 1 á 12).
- $\mu$ -hidroxo y  $\mu$ -carbonato complejos binucleares (compuestos 13 á 20).
- Iminoacil complejos y otros compuestos similares (carbenos catiónicos y poliisonitrilos) (compuestos 21 á 45).
- o-xilil y 2-metilalil derivados (compuestos 46 á 58).

A continuación se relacionan los nuevos compuestos sintetizados, clasificados como se acaba de indicar.

1.  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$
2.  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$
3.  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$
4.  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$
5.  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$
6.  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$
7.  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$
8.  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$
9.  $\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$
10.  $\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$
11.  $\text{Ni}(\text{NC}_4\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_2$
12.  $\text{Ni}(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)_2(\text{PMe}_3)_2$
  
13.  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$
14.  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$
15.  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$
16.  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$
  
17.  $\text{Ni}_2(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)$
18.  $\text{Ni}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)$
19.  $\text{Ni}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)$
20.  $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)$

21.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$
22.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$
23.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$
24.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$
25.  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)$
26.  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)$
27.  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$
28.  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)$
29.  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)$
30.  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)$
31.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NCy})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$
32.  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)(\eta^2\text{-O}_2\text{COH})(\text{PMe}_3)$
33.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)$
34.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\text{PMe}_3)$
35.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})=\text{NBu}^t)(\text{PMe}_3)$
36.  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{Cl}^-$
37.  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$
38.  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{NO}_3^-$
39.  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{BPh}_4^-$
40.  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)]^+ \text{BF}_4^-$
41.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)(\text{PMe}_3)]^+ \text{BF}_4^-$
42.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})=\text{NHBu}^t)(\text{PMe}_3)]^+ \text{BF}_4^-$
43.  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$

44.  $\text{NiCl} [(\text{Bu}^t\text{N}=\text{C})_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})] \text{Bu}^t\text{NC}$
45.  $\text{NiCl} [(\text{Bu}^t\text{N}=\text{C})_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)] \text{Bu}^t\text{NC}$
46.  $\text{Ni}(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$
47.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\text{NCS})(\text{PMe}_3)_2$
48.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$
49.  $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{I}(\text{PMe}_3)$
50.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\text{PMe}_3)$
51.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)$
52.  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\eta^2\text{-S}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)(\text{PMe}_3)$
53.  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl}(\text{PMe}_3)$
54.  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl}(\text{dmpe})$
55.  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl}(\text{dppm})$
56.  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)$
57.  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{PMe}_3)$
58.  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\text{PMe}_3)$

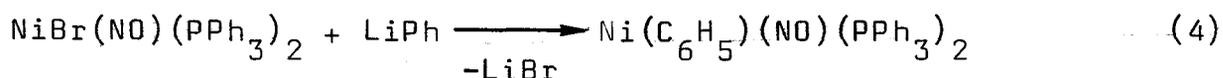
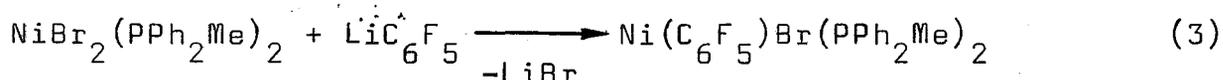
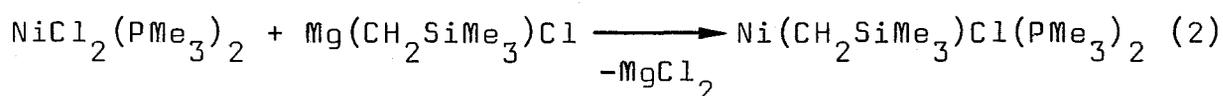
Antes de iniciar el estudio de estos complejos y el de las reacciones investigadas es conveniente describir, siquiera de forma somera, los procedimientos de síntesis comúnmente utilizados y las características más importantes de estas clases de compuestos.

### I.2.1. Procedimientos de síntesis.

La mayoría de los alquilos o arilos de níquel que contienen dos ligandos estabilizadores, de tipo fosfina o similar, se obtienen por reacción de un agente de alquilación con el dihaluro de níquel apropiado o mediante procesos de sustitución o adición oxidativa de complejos cerivalentes de níquel<sup>5,10</sup>.

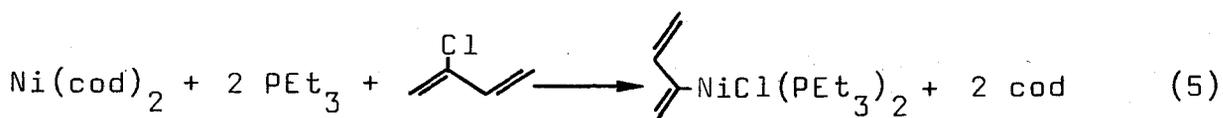
#### A.Reacciones con derivados organometálicos de elementos de los grupos principales.

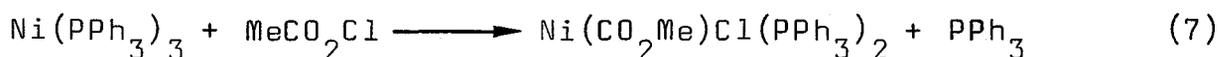
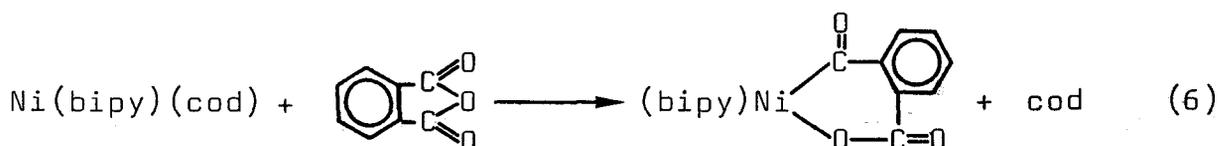
La mayoría de los compuestos conocidos se ha obtenido por reacción del dihaluro de níquel apropiado con reactivos organometálicos, fundamentalmente reactivos de Grignard y alquilos de litio, y con menor frecuencia de aluminio, sodio y mercurio.



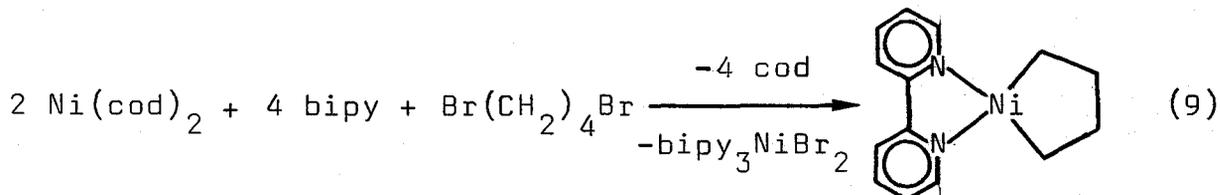
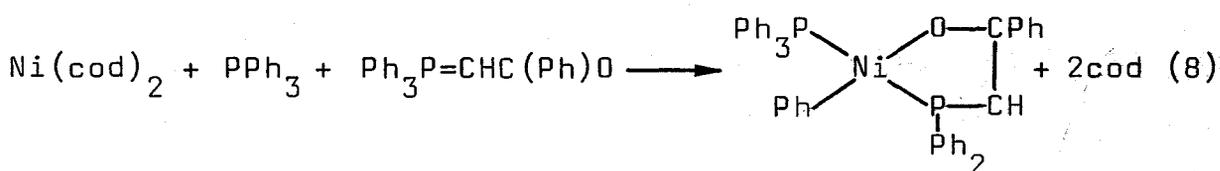
#### B.Adición o sustitución oxidativa.

La adición oxidativa a complejos de Ni(0) es en la actualidad el método más importante para la preparación de mono alquil- o aril- derivados de Ni(II). Los reactivos más utilizados son el bis(ciclooctadieno)níquel, Ni(cod)<sub>2</sub>, en presencia de ligandos fosfina o similares y los complejos de composición Ni(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, NiL<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), etc.

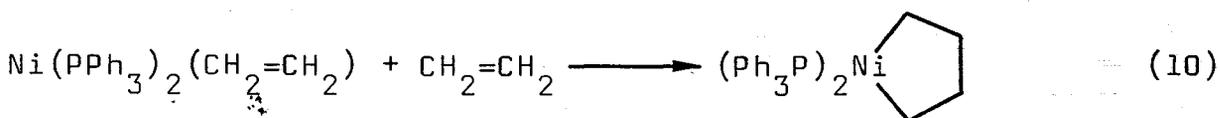




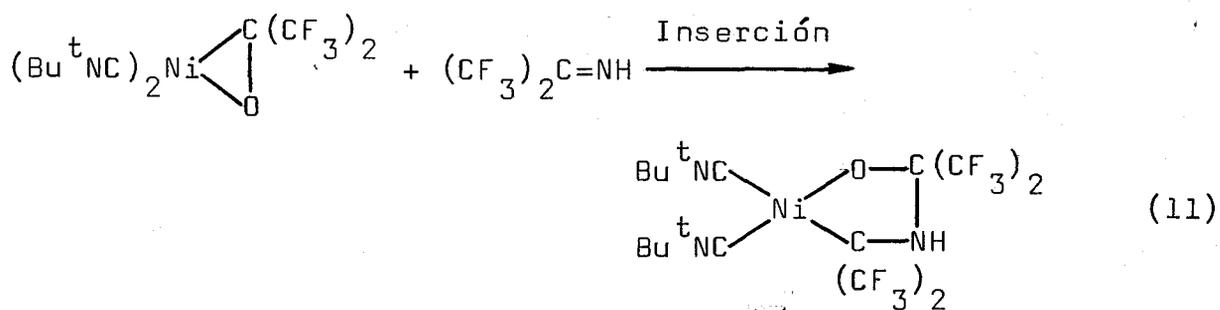
Algunos complejos relativamente poco frecuentes se pueden obtener mediante reacciones de adición oxidativa:



Los complejos de esta clase, que contienen anillos de niquelaciclo-pentano, se pueden preparar también mediante reacciones en las que se produce una dimerización del alqueno para formar el metalaciclo.

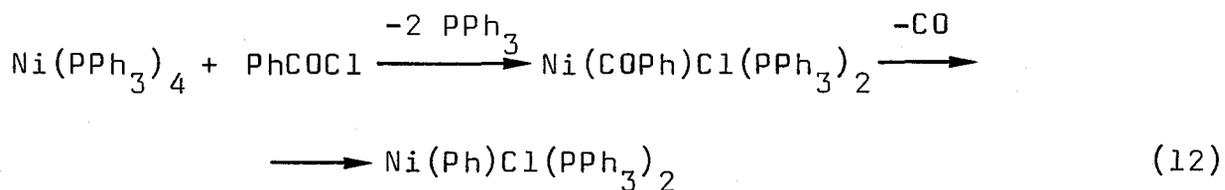


Relacionadas mecanísticamente con estas últimas son las reacciones del tipo:



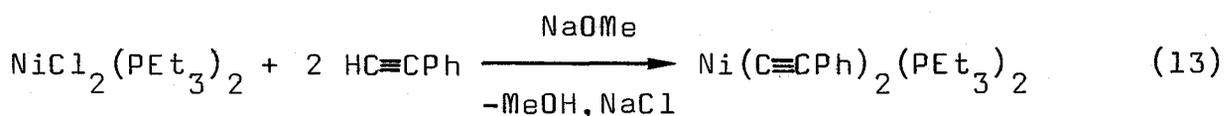
En general, los acil derivados resultantes de las reac-

ciones de adición o sustitución oxidativa con haluros de acilo no se pueden aislar, debido a la eliminación espontánea de monóxido de carbono como se indica en la ecuación 12:

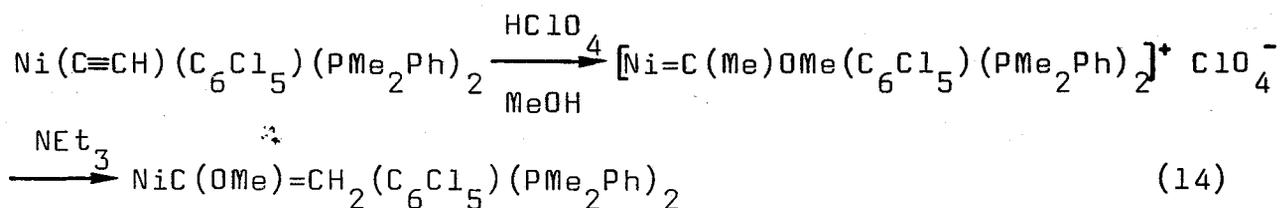


### C. Otros procedimientos.

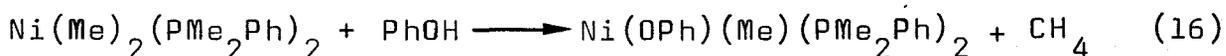
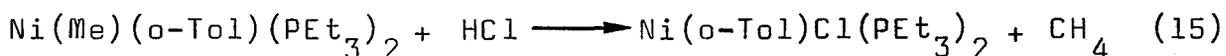
La deshidrohalogenación asistida por una amina o un alcóxido es un método de utilidad para la preparación de alquínil complejos de níquel:



Por otra parte, la desprotonación de los carbenos catiónicos de níquel (formados por reacción de un alquínil complejo con alcohol en ácido perclórico) conduce a la formación de vinil derivados sustituidos:



Los dialquil derivados  $\text{NiR}_2\text{L}_2$  se pueden transformar en los correspondientes monoalquilos,  $\text{Ni}(\text{R})\text{XL}_2$ , mediante protólisis controlada con ácidos inorgánicos, imidas o alcoholes:



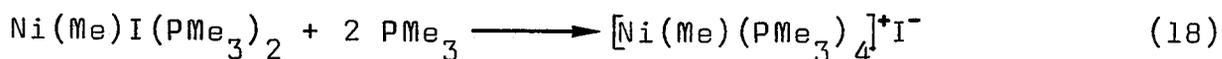
### I.2.2. Propiedades químicas.

#### A. Reacciones en las que el enlace Ni-C permanece inalterado.

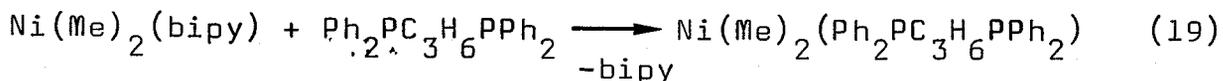
El curso de las reacciones de los complejos de composición  $Ni(R)XL_2$  y  $NiR_2L_2$ , con moléculas adicionales de los ligandos L, depende de la naturaleza de los mismos y del grupo X.



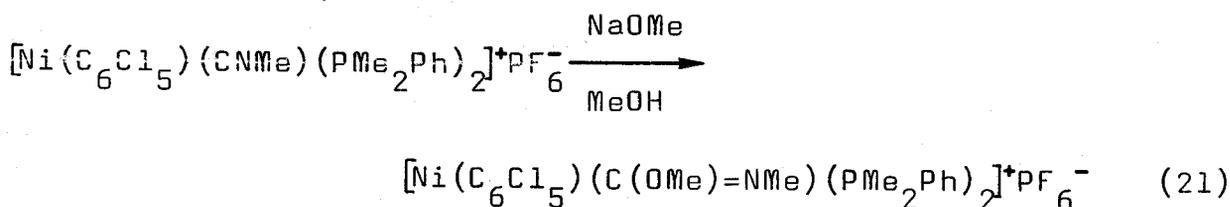
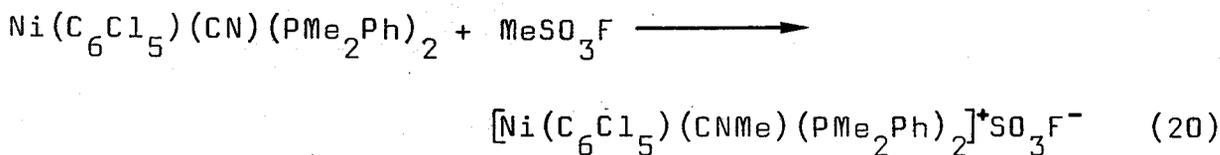
En ocasiones la adición de una tercera molécula de ligando transcurre con formación de especies iónicas:

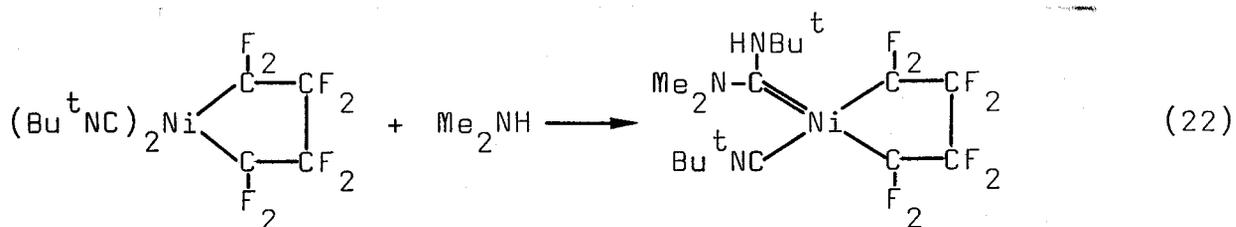


mientras que en otros casos se observa un intercambio de ligandos en lugar de la reacción de adición.



La metilación de diversos cianuros complejos con fluorosulfonato de metilo conduce a la formación de isocianuros catiónicos complejos, los cuales se pueden convertir en carbenos por reacción con aminas o alcoholes<sup>11,12</sup>.

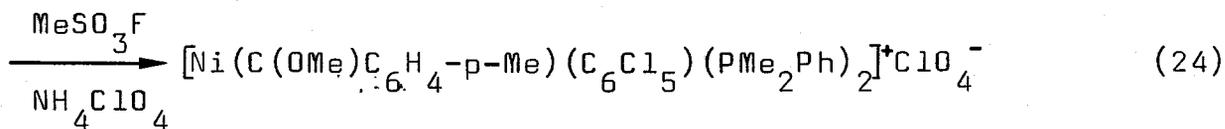
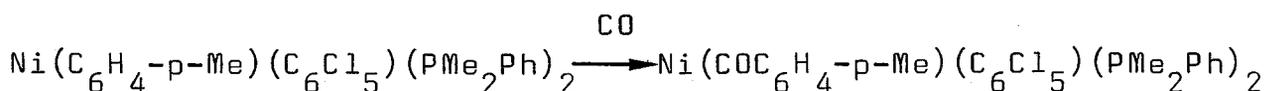




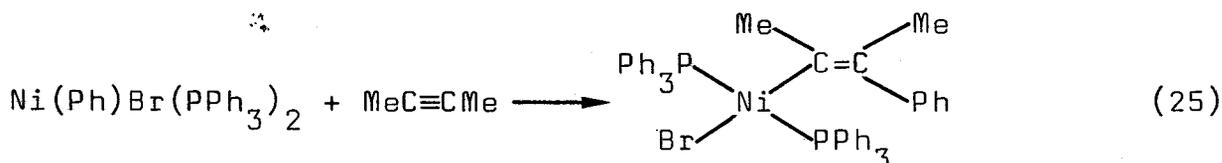
### B. Reacciones en las que se forman nuevos enlaces Ni-C.

La mayoría de los procesos que se incluyen en este grupo corresponden a reacciones de inserción de moléculas insaturadas en los enlaces Ni-C.

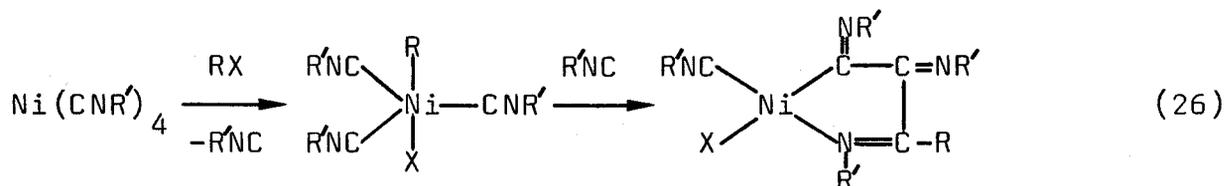
Muchos alquil y aril complejos de níquel reaccionan con monóxido de carbono pero únicamente en algunos casos ha sido posible aislar los acil o aroil derivados correspondientes<sup>13</sup>.



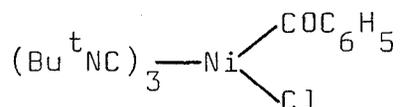
También se ha comprobado que los hidrocarburos acetílicos se pueden insertar en el enlace Ni-C.



La adición oxidativa de los haluros orgánicos a los complejos de composición  $\text{Ni}(\text{CNR}')_4$  va acompañada de una reacción de inserción de varias moléculas del isonitrilo en el enlace Ni-C, obteniéndose iminoacil derivados de Ni(II)<sup>14</sup>:

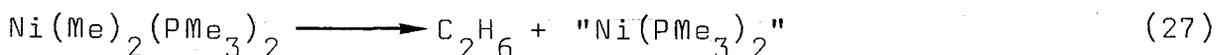


La formación del intermedio pentacoordinado que se postula se ha comprobado al efectuar la reacción del cloruro de benzoílo con  $\text{Ni}(\text{CNBu}^t)_4$ , la cual ha permitido el aislamiento del cloro acil derivado correspondiente:

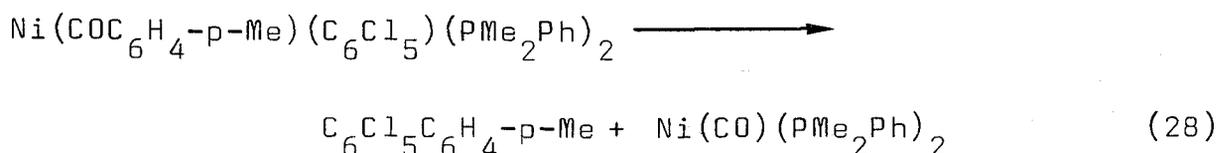


C. Reacciones en las que se desplaza el grupo alquilo o arilo.

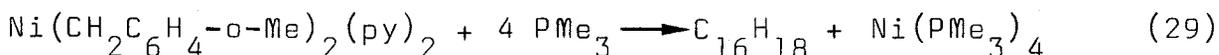
La descomposición térmica de los complejos  $\text{NiR}_2\text{L}_2$  y  $\text{Ni}(\text{R})\text{XL}_2$  origina con frecuencia una mezcla de productos resultantes del acoplamiento reductivo, de la transferencia de H en posición  $\beta$  y de la ruptura homolítica de los enlaces Ni-C.



La descomposición térmica de los acilos complejos puede transcurrir con descarbonilación inicial:

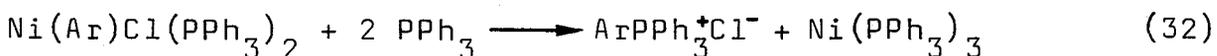
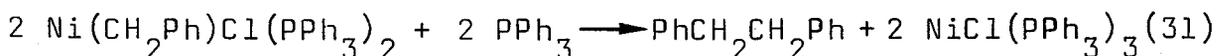
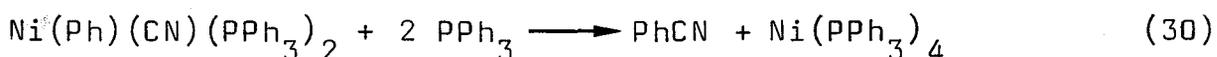


El curso de la reacción de los alquil y aril derivados de níquel que contienen ligandos estabilizadores, con un exceso del ligando, está estrechamente relacionada con la descomposición térmica antes mencionada. Por lo general, los complejos de fórmula  $\text{NiR}_2\text{L}_n$  reaccionan para dar el producto de la eliminación reductiva, R-R (ecuación 29)<sup>15</sup>, mientras que los



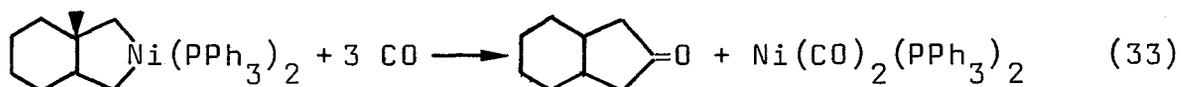
complejos de tipo  $\text{Ni}(\text{R})\text{XL}_2$  muestran un comportamiento más hete-

rogéneo (ecuaciones 30-32)<sup>16-18</sup>.

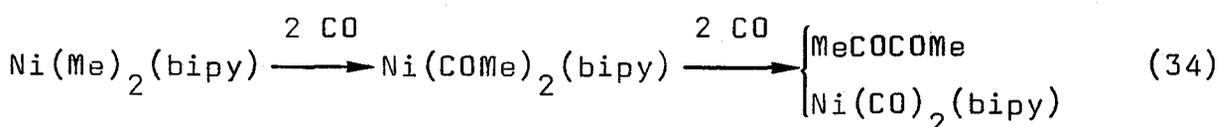


La naturaleza del producto que resulta de la reacción de los complejos  $\text{NiR}_2\text{L}_2$  con CO, depende de las condiciones de reacción, de la geometría de la molécula y de la reactividad de los enlaces Ni-C. Se pueden distinguir tres tipos de reacciones, además de la que origina el producto de eliminación R-R:

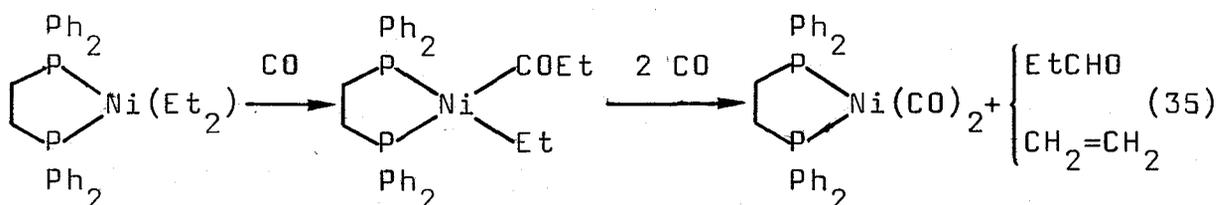
a) Monoinserción seguida de eliminación reductiva:



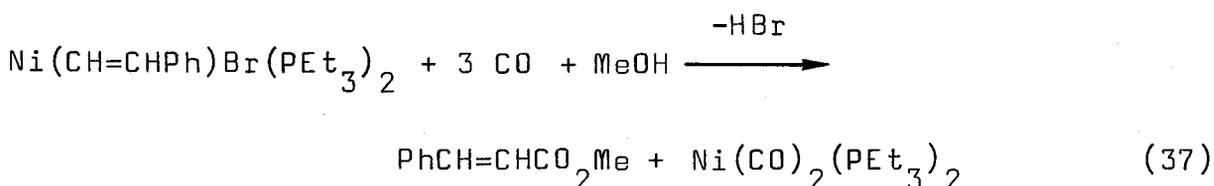
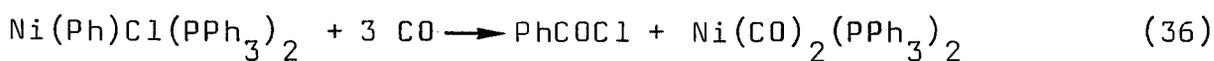
b) Doble inserción seguida de eliminación reductiva:



c) Combinación de monoinserción y eliminación  $\beta$  (eliminación de alqueno) para dar un aldehído:



La carbonilación de los complejos  $\text{Ni}(\text{R})\text{XL}_2$  puede conducir a la formación del correspondiente haluro de acilo  $\text{RCOX}$  (ecuación 36)<sup>8,19</sup>, el cual, puede reaccionar con posterioridad con un alcohol para producir un éster.

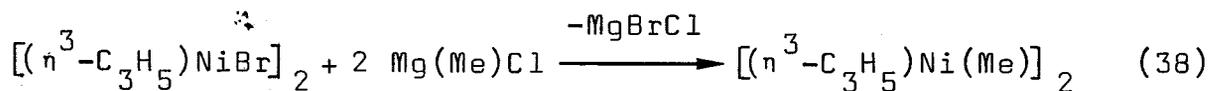


### I.2.3. $\eta^3$ -Alil, $\eta^1$ -alquil ó aril complejos de Ni(II).

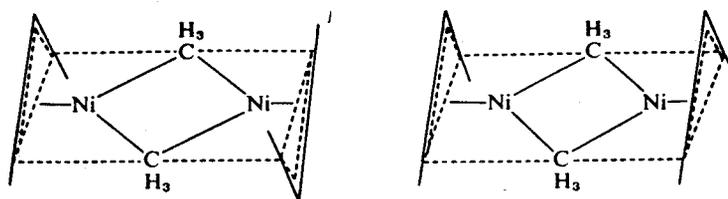
Los complejos de este tipo son de especial importancia en la química organometálica del níquel, puesto que participan en diversas transformaciones catalíticas de las olefinas. A continuación, se expondrán brevemente algunas de las características de estos complejos.

#### I.2.3.1. Procedimientos de síntesis y consideraciones estructurales.

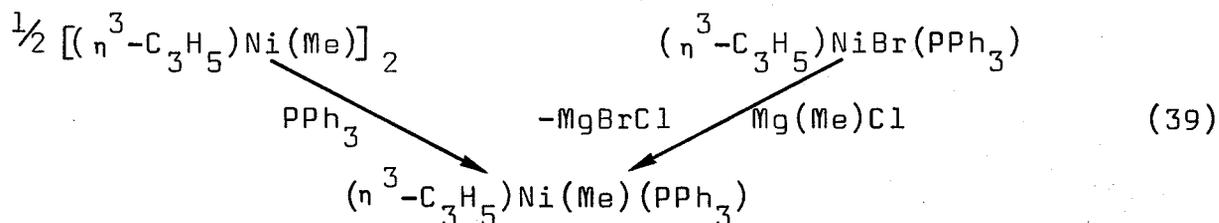
Los complejos diméricos  $[(\eta^3\text{-alilo})\text{Ni}(\text{R})]_2$ , (R=grupo alquilo o arilo) se pueden preparar por reacción de los derivados halogenados  $[(\eta^3\text{-alilo})\text{NiX}]_2$  con el correspondiente reactivo de Grignard (ecuación 38)<sup>20</sup>.



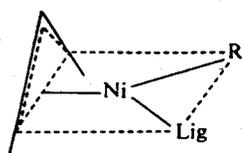
Los isómeros posibles para este dímero difieren en la disposición cis y trans de los grupos  $\eta^3$ -alilo, que como se muestra en la figura, están situados casi perpendicularmente al plano formado por los átomos de níquel y los grupos metilo.



Por otra parte, la reacción de los complejos  $[(\eta^3\text{-alilo})\text{Ni}(\text{R})]_2$  con un ligando donador conduce a la formación de los complejos monómeros de composición  $(\eta^3\text{-alilo})\text{Ni}(\text{R})\text{L}$ , los cuales se pueden obtener también a partir de los derivados halogenados  $(\eta^3\text{-alilo})\text{NiXL}$  con el reactivo de Grignard apropiado (ecuación 39)<sup>20</sup>.

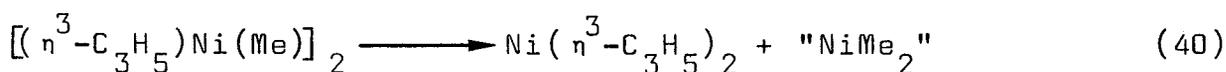


La no equivalencia magnética en el espectro de RMN de los cuatro sustituyentes sin y anti en los complejos  $(\eta^3\text{-alilo})\text{Ni}(\text{R})\text{L}$  sugiere que la geometría alrededor del átomo de níquel no es tetraédrica sino aproximadamente plano cuadrada. Las distorsiones del grupo  $\eta^3\text{-alilo}$  dan lugar a la aparición de un ángulo diédrico de aproximadamente  $110\text{-}125^\circ$  entre los planos molecular y alílico, como se muestra en la figura.



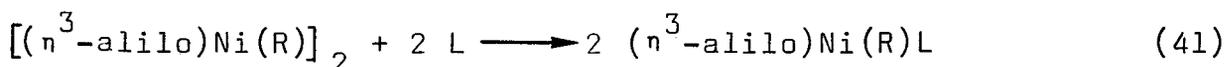
#### I.2.3.2. Propiedades químicas.

Algunos de estos compuestos son muy poco estables, y así, el complejo  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Me})]_2$  se desproporciona a  $-70^\circ\text{C}$ <sup>20</sup> de acuerdo con la ecuación 40:

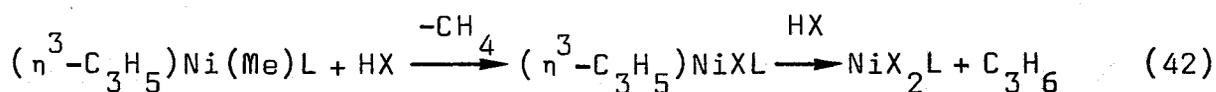


El derivado análogo de etilo es aún menos estable, descomponiéndose a  $-110^\circ\text{C}$  con formación de Ni, etileno y propeno. Como re-

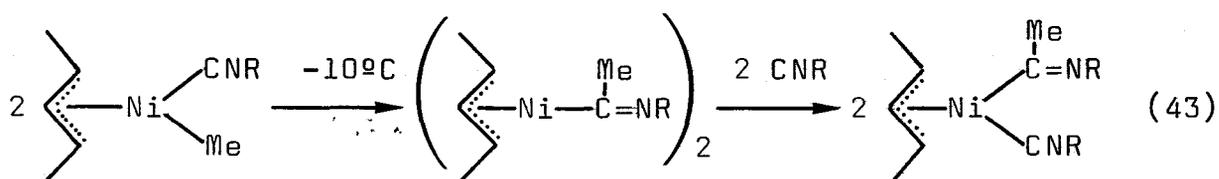
gla casi general se observa que la adición de una molécula de ligando donador a estos alquil-alil derivados incrementa apreciablemente la estabilidad térmica de los mismos (ecuación 41).



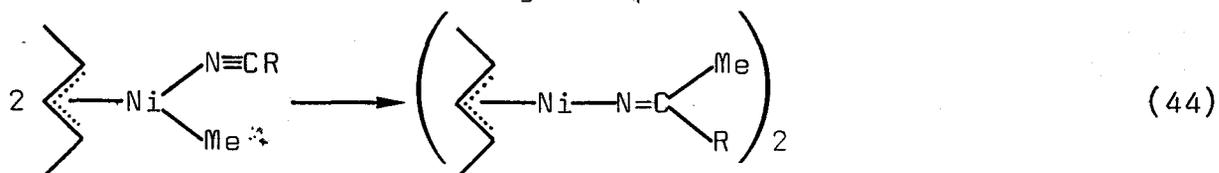
La protonación controlada de los alquil alilos  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{R})\text{L}$  produce los correspondientes derivados halogenados:



Algunos alquil-alil derivados de níquel que contienen un ligando isonitrilo experimentan un proceso de inserción intramolecular que conduce a un iminoacil derivado dímero<sup>5,10</sup>, como se muestra en la ecuación 43.



Los nitrilos análogos experimentan reacciones similares:



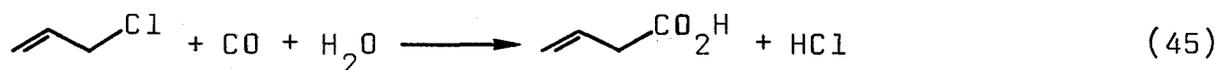
### I.3. REACCIONES DE CARBONILACION CATALIZADAS POR COMPLEJOS DE NIQUEL.

El descubrimiento de que, en presencia de níquel, el monóxido de carbono se puede incorporar directamente a diversos sistemas orgánicos es principalmente el resultado de los trabajos realizados por Reppe y col. durante los años 1938-45. Las primeras investigaciones se centraron en el estudio de la

carbonilación de alquinos, olefinas, alcoholes y éteres, pero recientemente la atención se ha desplazado al estudio de esta reacción con los haluros orgánicos.

En condiciones apropiadas la mayor parte de los haluros orgánicos se puede carbonilar en presencia de níquel. Si las reacciones se llevan a cabo en disolventes inertes los productos son generalmente los correspondientes haluros de acilo o aroílo, mientras que en presencia de agua o alcohol se forman ácidos o ésteres. La observación reciente de que los alquinos y los alquenos se pueden incorporar en la reacción, ha ampliado de modo muy considerable su utilidad sintética al permitir la síntesis catalítica de moléculas relativamente complicadas. Aunque el catalizador más frecuentemente utilizado es el  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , se pueden también utilizar diversas sales de níquel reducidas en presencia de CO, los haluros iónicos de níquel tricarbonilo y los carbonilos aniónicos polinucleares.

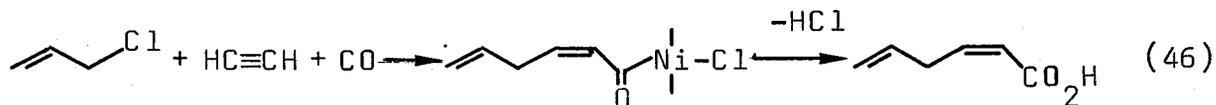
Los haluros de alilo reaccionan con CO en condiciones suaves en presencia de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  con formación de haluros de acilo si la reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte o de los correspondientes ácidos carboxílicos insaturados, o sus ésteres, si tiene lugar en presencia de agua o de alcohol.



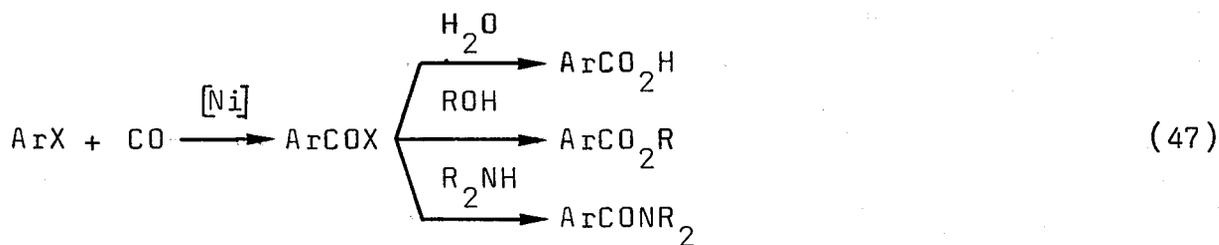
Como se ha indicado con anterioridad, los hidrocarburos acetilénicos se pueden incorporar fácilmente en el proceso de carbonilación, y así, la inserción sucesiva de moléculas de alquino y CO origina una mezcla de productos cuya composición depende, en gran parte, de la naturaleza del disolvente<sup>21,22</sup>.

En medio acuoso o alcohólico, la reacción del cloruro de alilo con una mezcla de acetileno y CO, tiene lugar con in-

serción de una molécula de acetileno y una de CO, y formación del ác. cis-2,5-hexadienoico o su éster, con rendimientos moderados.

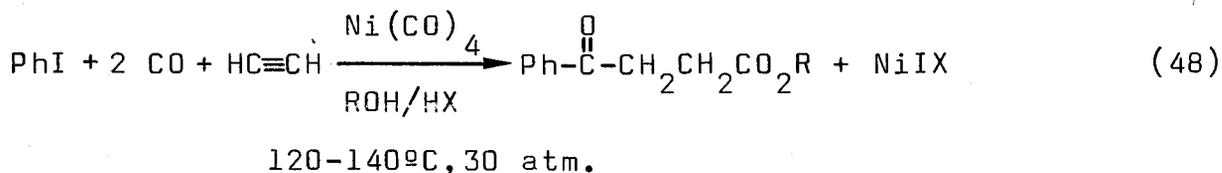


De otra parte, el producto primario de la carbonilación de los haluros de arilo es probablemente un haluro de aróilo que reacciona con posterioridad en presencia de agua, alcoholes o aminas con formación del ácido carboxílico, el éster o la amida o el nitrilo correspondiente. La reactividad de los



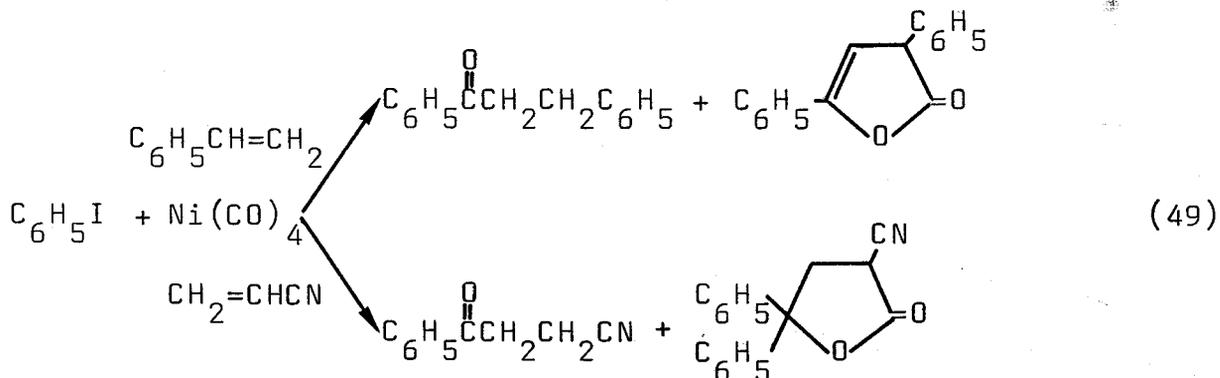
haluros de arilo, decrece en el orden: I > Br > Cl > F.

Como en el caso de los haluros de alilo, la reacción de carbonilación se puede llevar a cabo en presencia de alquinos y alquenos con formación de cetonas y lactonas<sup>21,22</sup>. Así, la reacción del iodobenceno con acetileno y CO, en presencia de Ni(CO)<sub>4</sub>, transcurre con inserción alternativa de una molécula de acetileno y dos moléculas de CO y posterior hidrogenación, de acuerdo con la ecuación 48.

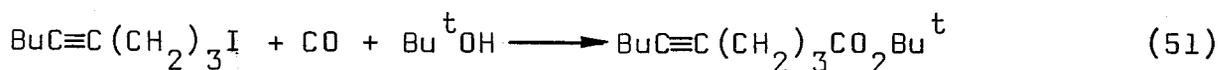
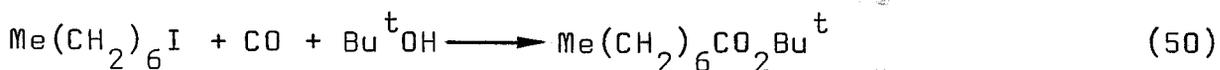


Las olefinas reaccionan de forma similar aunque los productos resultantes pueden ser de dos tipos: el primero, resultado de la inserción de una molécula de CO seguida de la

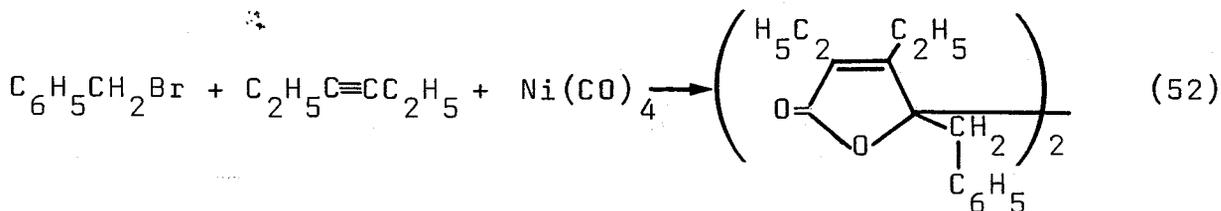
inserción de una de olefina y el segundo resultado de la inserción adicional de una segunda molécula de CO.



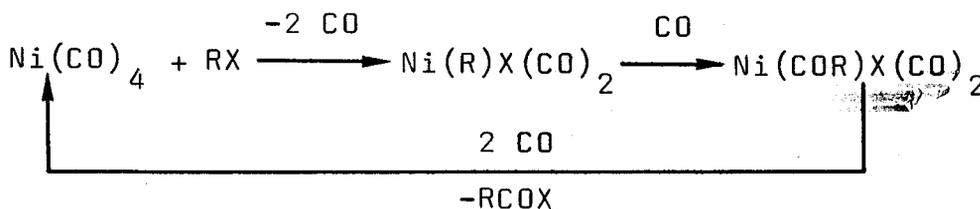
Finalmente, aunque los haluros de alquilo son más difíciles de carbonilar que los de arilo, recientemente se ha comprobado que los ioduros de alquilo y los  $\omega$ -iodoalquinos se carbonilan eficientemente en presencia de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  y  $\text{Bu}^t\text{O}^-$ .



Se ha estudiado<sup>23</sup> la reacción entre bromuro de bencilo y  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  en presencia de 3-hexino y se ha encontrado que el producto resultante es una  $\gamma$ -2-enolactona dímica, como se muestra en la ecuación 52:



El proceso de carbonilación de los haluros de alquilo y arilo transcurre al parecer como se muestra en el esquema siguiente:



Como puede observarse, la adición oxidativa del haluro orgánico está seguida por la inserción de una molécula de CO con la subsiguiente eliminación reductiva del haluro de acilo.

#### I.4. IMINOACIL DERIVADOS DE LOS METALES DE TRANSICION.

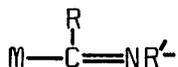
Aunque las reacciones de inserción de los isonitrilos en los enlaces metal-carbono de los alquilos y los arilos metálicos se conocen desde hace muchos años<sup>24</sup> su estudio presenta un interés considerable en la actualidad, no solo por las características del ligando isocianuro, isoelectrónico y similar estructuralmente con el monóxido de carbono, sino también por la posible participación de iminoacil derivados complejos en procesos de síntesis orgánicas catalizados por los metales de transición.

El curso de la reacción de inserción depende del tamaño de los ligandos en la esfera de coordinación del metal, del volumen del ligando isonitrilo, del carácter nucleofílico del átomo de carbono que experimenta la reacción de inserción y del carácter aceptor de electrones de los grupos incorporados a los ligandos isocianuro y fosfina.

En comparación con los sistemas carbonílicos, las inserciones de isonitrilos resultan por lo general más simples y producen grupos iminoacilos más estables que los correspondientes acilos, de tal manera que en estos compuestos no suele observarse la reacción inversa de migración del radical alquilo o arilo del grupo iminoacilo. También se ha comprobado, de nuevo en contraste con los sistemas carbonílicos, la existencia de inserciones múltiples de isonitrilos, especialmente en complejos de los metales con marcado carácter nucleofílico,

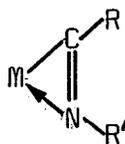
que conducen a la formación de heterometalaciclos de 4 ó 5 miembros.

Aunque la molécula del isonitrilo se inserta generalmente en el enlace M-C con formación de mono- o dihaptoiminoacilos mononucleares, recientemente se han aislado diversos



MONOHAPTO

$\eta^1$ -Iminoacilos

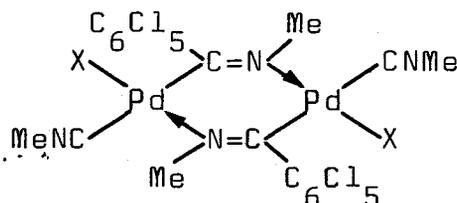


DIHAPTO

$\eta^2$ -Iminoacilos

complejos binucleares de Pd(II) de composición

$\text{Pd}_2\{(\mu\text{-C}_6\text{Cl}_5)_2\text{NMe}\}_2(\text{CNMe})_2$ , en los que el grupo iminoacilo actúa como puente entre los dos átomos metálicos<sup>25</sup>.



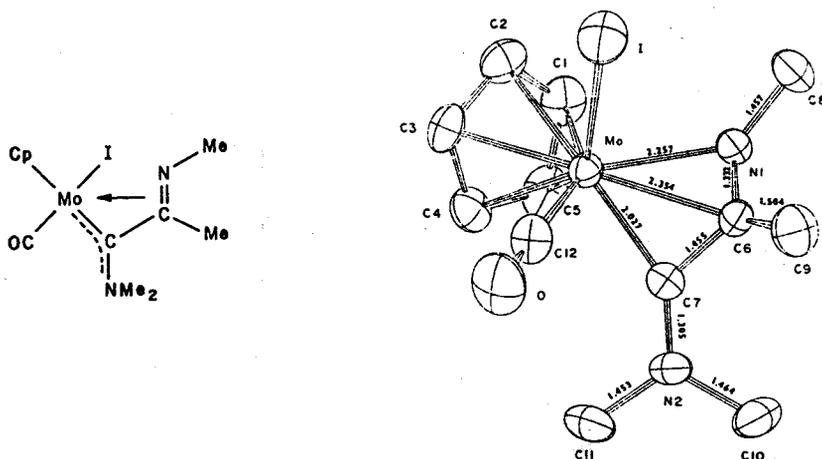
La reacción de los complejos  $\text{Cp}_2\text{TiRR}^1$  ( $\text{R}=\text{R}^1=\text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$ ;  $\text{R}=\text{Me}, \text{R}^1=\text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$ ) con diversos isonitrilos, a  $-30^\circ\text{C}$ , conduce a la formación de iminoacil derivados inestables de fórmula:  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-CR}^1=\text{NR}^2)$  ( $\text{R}=\text{R}^1=\text{Me}, \text{R}^2=\text{Bu}^t$ <sup>26</sup>,  $\text{Cy}$ <sup>27</sup>;  $\text{R}=\text{Me}, \text{R}^1=\text{C}_6\text{F}_5, \text{Ph}, \text{R}^2=\text{Cy}$ <sup>28</sup>). Como puede observarse el ligando isocianuro se inserta en el enlace Ti-C del grupo arilo, mientras que la inserción de CO ocurre preferentemente en el enlace Ti-C alquílico. En la reacción de los compuestos  $\text{Cp}_2\text{TiR}$  ( $\text{R}=\text{grupo alquilo}$ <sup>29</sup> o arilo) con  $\text{R}'\text{NC}$  se forman inicialmente los aductos  $\text{Cp}_2\text{TiR}(\text{CNR}')$  pero éstos experimentan un proceso de reordenación para dar finalmente los  $\eta^2$ -iminoacilos,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-CR}=\text{NR}')$  ( $\text{R}=\text{grupo alquilo}$  o arilo,  $\text{R}'=\text{xililo}$ ). La oxidación de estos últimos complejos con  $\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{SPh}$ ) origina los productos  $\text{Cp}_2\text{TiX}(\eta^2\text{-CR}=\text{NR}')$ .

Por otra parte, la interacción de los complejos  $TaCl_{5-x}(Me)_x$  ( $x=1,3$ ) con  $CNR$  ( $R=C_6H_4-p-Me, CH_2Ph, Cy$ ) produce los compuestos térmicamente inestables  $TaCl_2(Me)(CMe=NR)_2$  y  $TaCl_4(CMe=NR)$ , mientras que el dihaluro  $TaCl_2(Me)_3$  reacciona con  $Bu^tNC$  con formación de  $TaCl_2(CMe=NBu^t)_3$ . La reacción del complejo  $Zr(CH_2CMe_3)_4$  con  $Bu^tNC$  origina cristales de color blanco de fórmula  $Zr(CH_2CMe_3)_3(CNBu^t)(C(CH_2CMe_3)=NBu^t)$  y por su parte el alquilo de renio  $ReMe_6$  conduce al derivado  $Re(CNBu^t)_2(CMe=NBu^t)_3$ <sup>26</sup>. Otros iminoacil complejos preparados mediante reacciones de inserción en los enlaces metal-alquilo o arilo son:  $CpFe(CMe=NBu^t)(CO)(CNBu^t)$ <sup>30</sup>;  $Ru(CR=NR)Cl(CO)(PPh_3)_2$  ( $R=C_6H_4-p-Me$ );  $CpNi(CR=NC_6H_4-p-Me)(CNC_6H_4-p-Me)$  ( $R=CpMn(CO)_3, Ph, 2,4,6-C_6H_2Me_3$ ). La referencia 24 incluye otros muchos ejemplos de complejos de este tipo, y constituye una excelente fuente de consulta de numerosos aspectos relacionados con la química de los isonitrilos complejos.

Los iminoacil derivados se pueden preparar también mediante la adición de agentes alquilantes a complejos con isocianuros coordinados. Así, los aniones  $[CpM(CO)_2(CNR)]^-$  ( $M=Mo, R=Me, Ph; M=W, R=Me$ ) reaccionan con  $MeI$  para dar los compuestos  $CpMo(CO)_2(\eta^2-CMe=NR)$  ( $R=Me, Ph$ ) y  $CpW(CO)_2(CNMe)Me$ <sup>31</sup>. Estos complejos fueron los primeros dihapto iminoacilos aislados y la estructura del complejo para  $M=Mo, R=Ph$  fué confirmada por un estudio de difracción de rayos X<sup>32</sup>.

El carácter fuertemente básico del nitrógeno del grupo iminoacilo se ha puesto de manifiesto mediante reacciones de protonación con  $NH_4PF_6$  y  $HBF_4$  y de alquilación con  $MeI$  para dar los correspondientes carbenos. Así, la reacción del complejo  $[(cod)RuCl(Me)(NCMe)]_2$  con  $RNC$  a reflujo en etanol en presencia de  $NaBPh_4$  permite aislar sales de composición  $[Ru(C(Me)=NHR)(CNR)_5](BPh_4)_2$  ( $R=Bu^t, xililo$ ). De otro lado, la

adición de MeI a los aniones  $[\text{CpMo}(\text{CO})_{3-x}(\text{CNMe})_x]^-$  ( $x=1,2$ ) en THF conduce a los compuestos  $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{I}(\text{MeCNHMe})$  y  $\text{CpMo}(\text{CO})\text{I}[\text{C}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{Me})\text{NMe}]$ <sup>31</sup>. La estructura cristalina de este último complejo se ha determinado mediante técnicas de difracción de rayos-X y se muestra esquemáticamente en la figura.



En este complejo el iminodimetilamino carbeno resulta de dos reacciones de metilación consecutivas.

#### I.4.1. Algunas consideraciones sobre la aplicación de la espectroscopía de IR a la caracterización de los iminoacilos complejos.

Los primeros iminoacil derivados obtenidos por inserción de isonitrilos en los enlaces metal-carbono fueron los complejos de Ni(II) de composición  $\text{CpNi}(\text{CNR})(\text{CMe}=\text{NR})$  ( $\text{R}=\text{Cy}, \text{Bu}, p\text{-Tol}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Cl}$ )<sup>33</sup>, caracterizados como derivados monohapto,  $\eta^1$ . Para estos compuestos las absorciones correspondientes a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  aparecen en la región de  $1580\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ . Más recientemente Adams y colaboradores<sup>31,32</sup> prepararon una serie de  $\eta^1$ - y  $\eta^2$ -iminoacilos de Mo(II),  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-CMe}=\text{NR})\text{L}$  ( $\text{L}=\text{TCNE}, \text{R}=\text{Me}; \text{L}=\text{TCNE}, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{PPh}_3, \text{R}=\text{Ph}$ ) y  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CMe}=\text{NR})$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$ ) encontrando que  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se desplaza a valores de frecuencia más

altos al pasar de la coordinación monohapto ( $1570-1630 \text{ cm}^{-1}$ ) a la dihapto ( $1670-1720 \text{ cm}^{-1}$ ), comportamiento que resulta opuesto al que generalmente se observa en los acil derivados. Estos  $\eta^2$ -iminoacilos fueron los primeros compuestos caracterizados de esta clase. Los  $\eta^1$ -iminoacil derivados de otros metales de transición, como Fe(II), Co(III), Pd(II) y Pt(II), conocidos hasta entonces, también presentan la banda correspondiente a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en la región  $1570-1630 \text{ cm}^{-1}$  (por ejemplo:  $\text{CpFe}(\text{CO})(\eta^1-\text{CR}=\text{NR}')(\text{CNR}')$ ,  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{R}'=\text{Bu}^t$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})=1634 \text{ cm}^{-1}$  <sup>30</sup>;  $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{R}'=\text{Me}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})=1580 \text{ cm}^{-1}$  <sup>34</sup>;  $\text{Pd}(\eta^1-\text{CR}=\text{NR}')\text{XL}_2$ ,  $\text{R}=\text{grupo alquilo o arilo}$ ,  $\text{R}'=\text{Cy}$ ,  $\text{Bu}^t$ ,  $\text{X}=\text{I}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{L}=\text{fosfina terciaria}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})=1603-1631 \text{ cm}^{-1}$  <sup>35</sup>;  $\text{Pt}(\eta^1-\text{CR}=\text{NR}')\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{R}=\text{R}'=\text{grupo alquilo o arilo}$ ,  $\text{X}=\text{halógeno}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})=1585-1620 \text{ cm}^{-1}$ ) mientras que el dihapto iminoacilo de W(IV) de fórmula  $\text{CpW}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\eta^2-(\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NMe}))$  aislado recientemente en nuestro Departamento presenta  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1690 \text{ cm}^{-1}$  <sup>36</sup>.

Buena parte de los trabajos realizados en los últimos años sobre la química de los iminoacilos complejos corresponde a los metales de los primeros grupos de las series de transición, fundamentalmente titanio y circonio, y también al elemento 5f uranio. En los complejos de esta clase de Ti(III), Zr(IV) y U(IV) se encuentra que el grupo iminoacilo está coordinado en la forma dihapto y que origina una banda correspondiente a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en la región  $1530-1580 \text{ cm}^{-1}$  <sup>29,37-40</sup> es decir, con energía considerablemente inferior a la esperada. No obstante, se ha descrito asimismo una serie de complejos de Ti(IV) para los que se propone coordinación dihapto del grupo iminoacilo, aunque dicha agrupación origina la banda correspondiente a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a  $1650-1675 \text{ cm}^{-1}$  <sup>26-28</sup>.

Aún cuando la situación parece confusa, puede establecerse cierta relación entre el modo de coordinación y la ener-

gía de  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Los complejos de los metales que poseen una alta afinidad por el nitrógeno ( $\text{Ti(III)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{U(IV)}$ ...), se caracterizan por formar, por lo general, dihaptoiminoacilos en los que existe una fuerte interacción entre el átomo de nitrógeno y el centro metálico. Ello se traduce en una disminución anormal de la energía de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  que, como se indicó con anterioridad, aparece en la región  $1530\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ . Para el resto de los elementos de las series de transición tal situación no se presenta, de manera que dichos elementos forman monhapto o dihaptoiminoacilos, con valores "normales" para la frecuencia  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , es decir, en las proximidades de  $1600$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  para iminoacilos monhapto y dihapto respectivamente. Los complejos de  $\text{Ti(IV)}$  arriba mencionados constituyen al parecer una excepción a este respecto, puesto que aunque se han formulado como derivados dihapto presentan valores de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  muy alejados de los característicos de este tipo de compuestos. Por último conviene hacer notar que las consideraciones anteriores son únicamente aplicables a especies neutras y que la asignación del modo de coordinación del grupo iminoacilo, realizada sobre la única base de los datos de IR es un tanto arriesgada y puede inducir errores de importancia.

En la figura 1 se ha efectuado una representación general de los valores de la frecuencia de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en numerosos mono y dihapto iminoacil derivados neutros de los metales de transición.

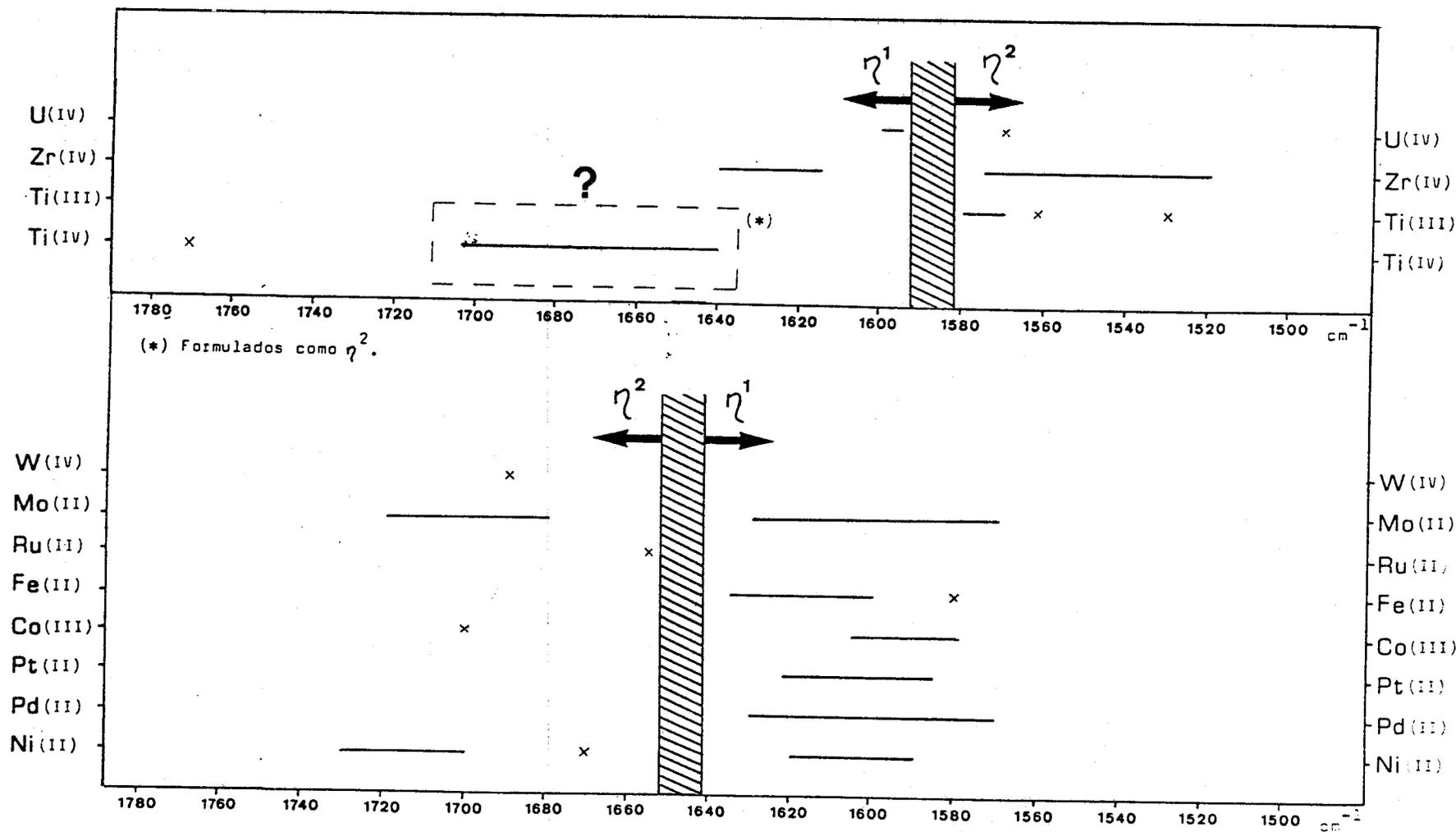


FIGURA 1.-Representación de los valores de la frecuencia de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en mono y dihaptoiminoacil  
 derivados neutros de los metales de transición.

## II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

Los análisis elementales de los nuevos compuestos preparados en este trabajo se realizaron en el centro Pascher Microanalytical Laboratories, Bonn. Los pesos moleculares se determinaron en disolución en benceno mediante técnicas crioscópicas. Los espectros de infrarrojo, y de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ ) se registraron respectivamente en espectroscopios Perkin-Elmer, modelos 577 y 684 (IR), y Perkin-Elmer, R 12 B y Varian XL-200 (RMN).

Como la mayoría de los compuestos preparados y de los reactivos utilizados reaccionan rápidamente con el oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, todas las preparaciones y operaciones se llevaron a cabo en atmósfera de  $\text{N}_2$ , siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos<sup>41</sup>. Los disolventes empleados se utilizaron absolutamente anhidros, procediéndose asimismo a la eliminación del oxígeno

disuelto inmediatamente antes de usarlos. La fracción de éter de petróleo empleada tenía punto de ebullición 40-60°.

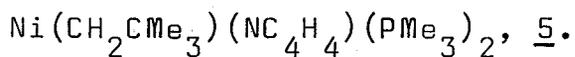
Los ligandos trimetilfosfina y terc-butil isonitrilo se sintetizaron mediante los procedimientos descritos en la bibliografía<sup>42,43</sup>. La difosfina  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ , dmpe, se obtuvo a partir del derivado comercial 1,2-bis(diclorofosfina)etano,  $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$  por reacción con  $\text{Mg}(\text{Me})\text{I}$ . Los reactivos de Grignar  $\text{Mg}(\text{R})\text{X}$  ( $\text{R}=\text{mesitilo}, 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3, \text{X}=\text{Br}$ ;  $\text{R}=\text{trimetilsililmetilo}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ; neopentilo,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ; neofilo,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ; o-xililo,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ) se obtuvieron mediante procedimientos convencionales.

Los reactivos  $\text{Na}(\text{NC}_4\text{H}_4)$ ,  $\text{Na}(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)$  y  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$  se prepararon mediante adición cuidadosa de pirrol, 2,5-dimetilpirrol o ciclopentadieno recientemente destilados, sobre una suspensión de  $\text{NaH}$  en THF. El exceso de  $\text{NaH}$  se separa mediante filtración y las disoluciones de las sales de sodio obtenidas se utilizan directamente previa valoración ácida para determinar su concentración.

El  $\text{CO}_2$  absolutamente anhidro, necesario para algunas de las reacciones investigadas, se preparó mediante reacción del  $\text{BaCO}_3$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 60-70°C, y se purificó por destilación trampa a trampa.

Los alquil derivados  $\text{trans-Ni}(\text{R})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{trimetilsililmetilo}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ; neopentilo,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ; neofilo,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ; o-xililo,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me}$ ),  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)$  y  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2$  se prepararon mediante los procedimientos descritos en trabajos realizados en este Departamento<sup>13a, 44-46</sup>; asimismo  $\text{trans-Ni}(\text{R})\text{X}(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{fenilo}, \text{C}_6\text{H}_5$ ; bencilo,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ; mesitilo,  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ;  $\text{X}=\text{Br}$ ) se han sintetizado con anterioridad en nuestro laboratorio<sup>47</sup>. Finalmente, los complejos  $\text{Ni}(\text{Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  se sintetizaron mediante los procedimientos descritos en la bibliografía<sup>48-50</sup>.

## II.1. $\eta^1$ -PIRROLIL DERIVADOS DE Ni(II).



Sobre una disolución del compuesto  $Ni(CH_2CMe_3)Cl(PMe_3)_2$  (0.73 g, aprox. 2.3 mmol) en éter dietílico (40 ml) enfriada a  $-30^\circ C$ , se añade un exceso de pirrolilo de sodio (3 ml de una disolución 1 M en THF). La mezcla resultante se agita durante 15 min. a esta temperatura y después, durante 4-5 h a la temperatura ambiente cambiando el color de la disolución desde marrón rojizo a amarillo anaranjado. El disolvente se evapora en vacío y el residuo se extrae con éter dietílico (20 ml). La disolución se centrifuga, y el complejo se obtiene en forma de cristales de color naranja al enfriar a  $-30^\circ C$ , después de evaporar parcialmente el disolvente. Rdto=60%.

De forma semejante y partiendo de los correspondientes (halo)alquilos disueltos en éter dietílico se han sintetizado los complejos:  $Ni(Me)(NC_4H_4)(PMe_3)_2$ , 1, (cristales de color amarillo-anaranjado, desde éter de petróleo, rdto. 80%);  $Ni(CH_2SiMe_3)(NC_4H_4)(PMe_3)_2$ , 3, (cristales de color naranja, de  $Et_2O$ , rdto. 60%);  $Ni(CH_2CMe_2Ph)(NC_4H_4)(PMe_3)_2$ , 7, (cristales de color naranja, de  $Et_2O$ , rdto. 60%);  $Ni(2,4,6-C_6H_2Me_3)(NC_4H_4)(PMe_3)_2$ , 9, (cristales de color amarillo-marrón, de éter de petróleo, rdto. 60%).

### Reacción con CO.

Para el estudio de la reactividad de estos compuestos frente al monóxido de carbono, se seleccionaron los derivados de trimetilsililmetilo y mesitilo.

A través de una disolución del complejo  $Ni(CH_2SiMe_3)(NC_4H_4)(PMe_3)_2$ , 3, (0.73 g, 2 mmol) en éter dietí-

lico (30 ml), se hace pasar una corriente de monóxido de carbono a la temperatura ambiente y presión atmosférica durante 5 min, lo que origina un cambio de coloración de naranja rojizo a amarillo pálido. El disolvente se evapora a presión reducida, obteniéndose un residuo cuyos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  indican la formación de la amida  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_4$  junto con  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ .

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_4$ : RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -0.10 (s, 9 H, Si-Me<sub>3</sub>), 2.10 (s, 2 H, Si-CH<sub>2</sub>), 6.05, 7.10 (s, 2 y 2 H, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -1.6 (s, Si-Me<sub>3</sub>), 27.1 (s, Si-CH<sub>2</sub>), 112.3, 119.1 (s, 2 y 2 C, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), 168.8 (s, C=O).

A diferencia del compuesto 3, el complejo  $\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$ , 9, no reacciona con monóxido de carbono a la presión atmosférica, requiriéndose una presión de CO de 2 atm y un tiempo de reacción de 4-5 h. En estas condiciones se observa un cambio de color desde amarillo a incoloro. Sobre la base de los datos espectroscópicos que se detallan a continuación y que corresponden al residuo líquido que se obtiene cuando esta disolución se lleva a sequedad, se deduce la formación del derivado orgánico análogo de mesitilo,  $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_4$ , y de los complejos  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)$ .

$2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_4$ : IR (nujol)  $\nu(\text{C=O})=1710\text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  1.95 (s, 6 H, 2 Me), 2.10 (s, 3 H, Me), 6.00, 6.20, 6.32, 7.70 (sa, 1, 1, 1 y 1 H, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  18.6 (s, 2 C, 2 Me), 20.8 (s, 1 C, Me), 113.3, 113.6, 118.0, 120.8 (s, 1, 1, 1 y 1 C, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), 128.2 (s, 2 C, 2 C<sub>ar</sub>-H), 132.2 (s, C<sub>ar</sub>-CO), 134.4, 139.2 (s, 2 y 1 C, C<sub>ar</sub>-Me), 168.0 (s, C=O).

$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ : RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  20.5

(doblete con intensidad central,  $\text{PMe}_3$ ,  $J_{\text{HP}}^* = 23.8$  Hz), 201.0 (t,  $\underline{\text{C}}=0$ ). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -17.3 (s,  $\underline{\text{PMe}}_3$ ).

$\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)$ : RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  18.6 (d,  $\underline{\text{PMe}}_3$ ,  $J_{\text{HP}} = 21.7$  Hz), 197.0 (s,  $\underline{\text{C}}=0$ ). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -19.6 (s,  $\underline{\text{PMe}}_3$ ).

$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 4.

Se adicionan 4 ml de una disolución 0.25 M de 2,5-dimetilpirrolilo de sodio en THF sobre una disolución del compuesto  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  (0.33 g, aprox. 1 mmol) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 ml) que se mantiene a  $-40^\circ\text{C}$  con agitación. La mezcla se calienta hasta la temperatura ambiente y la suspensión resultante se agita durante 4-5 h. Se evapora el disolvente en vacío y el residuo se disuelve en 30 ml de éter de petróleo, se centrifuga la suspensión y se reduce parcialmente el volumen. El producto cristaliza en forma de cristales de color rojo al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$  (rdto. 60%) y puede purificarse mediante recristalización desde éter de petróleo a  $-30^\circ\text{C}$ .

De forma análoga y a partir de la disolución en  $\text{Et}_2\text{O}$  del correspondiente alquilo se preparan y purifican los complejos:  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 2, (cristales de color rojo, desde  $\text{Et}_2\text{O}$ -éter de petróleo, rdto. 70%);

$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 6, (cristales de color rojo-anaranjado, desde éter de petróleo, rdto. 65%);

$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 8, (cristales de color rojo, desde éter de petróleo, rdto. 60%);

$\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 10, (cristales de color naranja-amarillo, desde  $\text{Et}_2\text{O}$ -éter de petróleo, rdto. 60%).

El compuesto  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 2, se aísla en

ocasiones junto con el aducto  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2 \cdot \text{HNC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$  (cristales de color amarillo).

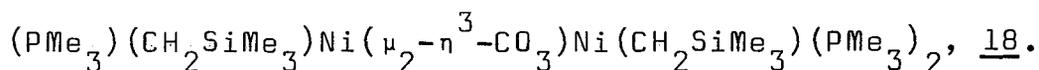
### Reacción con CO.

La presencia de dos grupos metilo en las posiciones 2 y 5 de la molécula de pirrol modifica apreciablemente la reactividad de estos compuestos frente al monóxido de carbono.

El complejo  $\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 10, no reacciona con CO a la temperatura ambiente y presión atmosférica y tampoco lo hace bajo una presión de este gas de 2 atm durante 4 días. Por el contrario, si se burbujea CO (1 atm, 20°C) a través de una disolución del derivado de trimetilsililmetilo,  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 4, durante 15 min se observa un cambio de color en la disolución de naranja rojizo a amarillo pálido. Los espectros de IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del residuo que queda al evaporar el disolvente a presión reducida sugieren la formación de la amida  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$  y el producto orgánico  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$  junto con  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ .

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ : IR (nujol)  
 $\nu(\text{C}=\text{O})=1700 \text{ cm}^{-1}$ . RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -0.08 (s, 9 H, Si-Me<sub>3</sub>), 0.01 (s, 9 H, Si-Me<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6 H, NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 2.21 (s, 6 H, NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 5.75 (s, 2 H, NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 5.81 (d, 2 H, NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>,  $^3J_{\text{HH}}=2.4 \text{ Hz}$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -1.7 (s, Si-Me<sub>3</sub>), -0.6 (s, Si-Me<sub>3</sub>), 12.9 (s, NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 16.0 (s, NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 32.1 (s, Si-CH<sub>2</sub>), 41.2 (s, Si-CH<sub>2</sub>), 105.9 (s, C-H (NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)), 110.7 (s, C-H (NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)), 125.0 (s, C-Me (NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)), 129.0 (s, C-Me (NC4H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)), 173.3 (s, C=O).

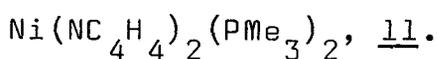
Reacción del compuesto 4 con dióxido de carbono: síntesis de



Una disolución del compuesto  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 4, (0.4 g, aprox. 1 mmol) en éter de petróleo (40 ml), a la que se añade una gota de agua, se hace reaccionar con  $\text{CO}_2$  a la temperatura ambiente, bajo una presión de 2.5 atm durante 24 h, observándose un cambio de color desde naranja rojizo a rojo. El disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se disuelve en éter de petróleo y se centrifuga. Al concentrar la disolución resultante y enfriar a  $-30^\circ\text{C}$ , cristaliza el complejo esperado en forma de agujas de color rojo oscuro. Rdto. 60% .

El mismo compuesto 18 se puede obtener por reacción del pirrolil derivado  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$ , 3, con  $\text{CO}_2$  en condiciones análogas o por interacción de una disolución de  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 4, en acetona con un exceso de  $\text{NaHCO}_3$  durante 24 h.

Los complejos  $\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 10, y  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 6, no reaccionan con  $\text{CO}_2$  en las mismas condiciones y tiempos de reacción de 2-3 días.

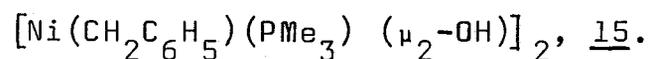


Sobre una suspensión del compuesto  $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  (0.28 g, 1 mmol) en éter dietílico (30 ml) enfriada a  $-40^\circ\text{C}$  se añade un pequeño exceso de pirrolilo de sodio (2.3 ml de una disolución 1 M en THF). La mezcla se mantiene con agitación durante 30 min a la temperatura ambiente, observándose un cambio de color desde el rojo inicial al amarillo. La disolución se evapora a sequedad y el producto se extrae con THF. El compues-

to se aísla en forma de microcristales de color amarillo por enfriamiento a  $-30^{\circ}\text{C}$ . Rdto. 50%.

El derivado de 2,5-dimetilpirrol,  $\text{Ni}(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)_2(\text{PMe}_3)_2$ , 12, se prepara de manera análoga, obteniéndose en forma de cristales de color naranja con un rdto. del 50%.

## II.2. $\mu$ -HIDROXO Y $\mu$ -CARBONATO COMPLEJOS BINUCLEARES.



El alquilo  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  (0.5 g, 1.5 mmol) disuelto en THF (30 ml) se agita con un exceso de NaOH (0.5 g) durante 3-4 h a la temperatura ambiente. El color de la disolución cambia desde el rojo oscuro al naranja; se evapora el disolvente a presión reducida y el residuo se extrae con una mezcla de éter de petróleo-éter dietílico (1:2), se centrifuga y la disolución resultante, después de reducir parcialmente el volumen, se enfría a  $-30^{\circ}\text{C}$ . El complejo 15 se obtiene en forma de cristales de color rojo oscuro con un rendimiento prácticamente cuantitativo.

De forma similar, a partir de los correspondientes alquilos se aislan los compuestos:  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$ , 14, (cristales en forma de agujas de color marrón-amarillo, de éter de petróleo);  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$ , 16, (microcristales de color amarillo, de éter de petróleo-diclorometano (2:1));  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$ , 13, (cristales en forma de placas de color rojo-marrón, de éter de petróleo). Este último compuesto se puede obtener también por el método que se describe a continuación aunque no resulta de interés práctico, y el rendimiento es considerablemente menor:

Sobre una disolución del dialquilo  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2$  (0.6 g, 1.5 mmol) en acetona (30 ml) se añade, con agitación una gota de agua. La agitación se continua durante 10-12 h, evaporando a continuación el disolvente. El producto se disuelve en éter de petróleo, se centrifuga la disolución resultante y se reduce el volumen, por evaporación a presión reducida. El producto cristaliza en forma de placas de color rojo-marrón con rendimiento del 40%.

Reacción de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{Me})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$ , 13, 15 y

16 con  $\text{CO}_2$ : síntesis de los carbonatocomplejos

$(\text{PMe}_3)(\text{R})\text{Ni}(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)_2$  (R=Me, 17;  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 18;

$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 19;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20).

La suspensión resultante de la reacción de formación de los hidroxocomplejos  $[\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$  R=Me;  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 13;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 15;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 16; se filtra rápidamente a un reactor Fischer-Porter en el que se somete a una presión de  $\text{CO}_2$  de 3 atm, a la temperatura ambiente, durante 3 h. A continuación se evapora el disolvente mediante vacío y el residuo se extrae con el disolvente apropiado y se centrifuga. El carbonatocomplejo cristaliza al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$  una vez evaporado parcialmente el disolvente, con un rendimiento prácticamente cuantitativo. R=Me, 17; cristales en forma de placas de color amarillo-marrón, de éter de petróleo-éter dietílico (1:2); R= $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 18; cristales en forma de agujas de color rojo oscuro, de éter de petróleo; R= $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 19; cristales en forma de agujas de color naranja, de éter dietílico; R= $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20; microcristales de color amarillo, de éter de petróleo-éter dietílico (1:2).

Para el carbonatocomplejo de trimetilsililmetilo, 18,

se describe una ruta alternativa de síntesis a partir de los derivados  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{X}_2)(\text{PMe}_3)_2$  X=H, 3; X=Me, 4 en un apartado anterior (página 37).

Reacción de los compuestos  $(\text{PMe}_3)(\text{R})\text{Ni}(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)_2$

R=Me, 17;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20; con CO.

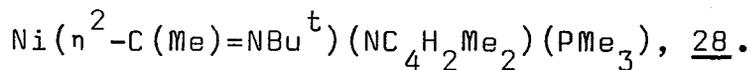
Una disolución del carbonato complejo en 0.5 ml de  $\text{C}_6\text{D}_6$  se hace reaccionar con CO a la temperatura ambiente bajo una presión de 2 atm durante 15-30 min. Se observa un cambio de color al amarillo pálido y al término de la reacción se registran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , los cuales, junto con el espectro de IR del residuo que resulta al evaporar el disolvente, ponen de manifiesto la formación de los complejos  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)$  y del correspondiente anhídrido  $(\text{RCO})_2\text{O}$ .

A continuación se indican los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondientes a los anhídridos orgánicos formados en las reacciones de los derivados de metilo (anhídrido acético) y fenilo (anhídrido benzoico).

$(\text{MeCO})_2\text{O}$ : RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  21.1 (s, Me), 165.8 (sa, (MeCO)<sub>2</sub>O).

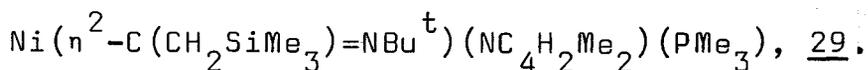
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ : RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  128.6, 130.3, 134.1 (s, 2, 2 y 1 C, C<sub>ar</sub>-H), 132.8 (s, C<sub>ar</sub>-CO), 162.2 (s, (PhCO)<sub>2</sub>O).

### II.3. IMINOACIL DERIVADOS DE Ni(II).



Sobre una disolución del complejo  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 2; (0.69 g, aprox. 2 mmol) en éter dietílico (40 ml) que se mantiene a  $-40^\circ\text{C}$  con agitación, se añaden 0.23 ml de  $\text{Bu}^t\text{NC}$  (2 mmol) y la mezcla se agita durante 5 h a la temperatura ambiente, observándose un cambio de color desde naranja a rojo. Se evapora el disolvente a sequedad, se extrae el residuo con una mezcla de éter de petróleo-éter dietílico (2:1) y la disolución se centrifuga y concentra. El producto se aísla en forma de cristales de color rojo al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$ . Rdto. 45%. El compuesto 28 se puede recrystalizar de la misma mezcla de disolventes.

El complejo  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$ , 27; se prepara de manera similar al anterior a partir del pirrolil derivado  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$ , 1. Cristaliza de éter dietílico en forma de cristales de color rojo con un rendimiento semejante.



Se adicionan 0.26 ml de  $\text{Bu}^t\text{NC}$  (2.35 mmol) sobre una disolución del compuesto  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 4; (0.92 g, 2.35 mmol) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 ml) enfriada a  $-40^\circ\text{C}$ . La mezcla resultante se agita a la temperatura ambiente durante 2 h, sin que se observe cambio de color apreciable en la misma. El disolvente se evapora en vacío y el producto se disuelve en  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se centrifuga y el complejo cristaliza en forma de microcristales de color amarillo a  $-30^\circ\text{C}$ . Rdto. 40%.

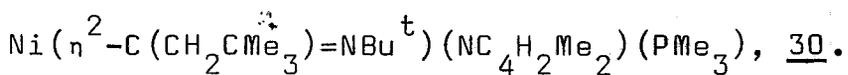
El compuesto 29 es extremadamente sensible a la humedad por lo que su síntesis y caracterización requieren la ausencia total de agua.

Reacción de hidrólisis del compuesto 29.

Esta reacción transcurre con formación del compuesto  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)$ , 28; y constituye por tanto una ruta alternativa de síntesis para este último.

El rendimiento es sin embargo apreciablemente inferior al del procedimiento de obtención descrito anteriormente para este complejo.

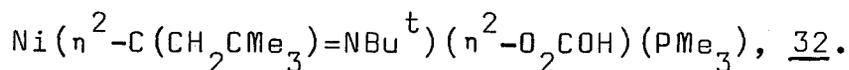
Sobre una disolución del complejo 29 en acetona se añade una gota de agua y la mezcla se agita durante 30 min a la temperatura ambiente, observándose un cambio de coloración del amarillo al rojo. El disolvente se evapora a presión reducida y el compuesto se disuelve en una mezcla de éter de petróleo-éter dietílico (2:1). La disolución se centrifuga y el producto cristaliza en forma de cristales de color rojo oscuro al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$  después de concentrar la disolución.



A una disolución de  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 6; (0.8 g, aprox. 2 mmol) en 40 ml de  $\text{Et}_2\text{O}$  se le añaden a  $-40^\circ\text{C}$  y con agitación, 0.24 ml (aprox. 2 mmol) de  $\text{Bu}^t\text{NC}$ . La mezcla se mantiene con agitación a la temperatura ambiente durante 5 h, a continuación se reduce el volumen en vacío y se añade una mezcla de éter de petróleo-éter dietílico (1:1) para extraer el producto. Se centrifuga la disolución y después de reducir parcialmente su volumen, el compuesto cristaliza a  $-30^\circ\text{C}$  en forma de cristales de color naranja con un rendimiento pró-

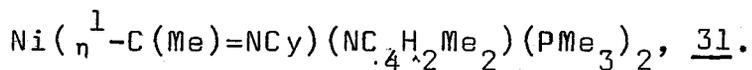
ximo al 40%.

Reacción con CO<sub>2</sub>.

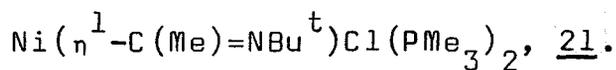


Una disolución del complejo 30 en éter dietílico a la que se ha adicionado una gota de agua se hace reaccionar con CO<sub>2</sub> (2 atm) a la temperatura ambiente durante 24 h. El compuesto que precipita se separa por filtración, se lava con Et<sub>2</sub>O, se seca en vacío y se cristaliza de una mezcla acetona-agua por enfriamiento a -30°C en forma de placas de color amarillo. Rdto. 50%.

De la disolución que sobrenada al compuesto anterior se aísla por cristalización el producto Ni(NC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12.

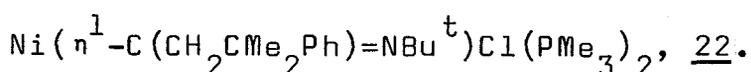


Sobre una disolución del complejo Ni(Me)(NC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2; (0.85 g, 2.6 mmol) en éter dietílico (40 ml) que se mantiene a -40°C con agitación, se añaden 0.19 ml (2.6 mmol) de CyNC. La agitación se continúa durante 3 h a la temperatura ambiente, observándose un cambio de color del naranja al rojo y a continuación se evapora el disolvente y el residuo se extrae con una mezcla éter de petróleo-éter dietílico (1:2), se centrifuga y concentra. El producto cristaliza en forma de placas de color amarillo al enfriar a -30°C (rdto. 40%) y se purifica por recristalización desde Et<sub>2</sub>O.

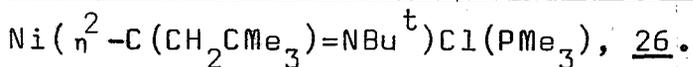
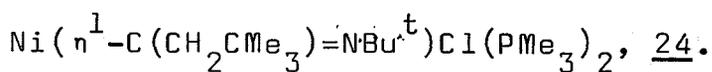


Se adicionan 0.3 ml (2.6 mmol) de Bu<sup>t</sup>NC sobre una di-

solución del compuesto  $\text{Ni}(\text{Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  (0.67 g, 2.6 mmol) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 ml) enfriada a  $-40^\circ\text{C}$ . La mezcla resultante se agita a la temperatura ambiente durante 3 h, observándose que el color naranja inicial se intensifica. Se evapora el disolvente mediante vacío y el producto se disuelve en  $\text{Et}_2\text{O}$ , centrifugándose a continuación la disolución. Al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$  cristaliza el compuesto en forma de agujas de color naranja con un rendimiento del 80%.



Este compuesto puede obtenerse en forma de cristales de color amarillo con un rendimiento del 75% a partir del correspondiente alquilo siguiendo un procedimiento similar al utilizado para la preparación del complejo 21. Cristaliza de una mezcla éter de petróleo-éter dietílico (1:1.5) a  $-30^\circ\text{C}$ .

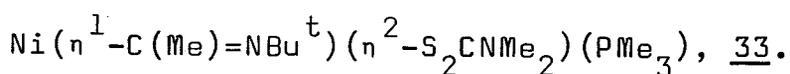


Sobre una disolución del alquilo  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  en éter dietílico se añade 1 equiv. de  $\text{Bu}^t\text{NC}$  a  $-40^\circ\text{C}$ , con agitación. La mezcla se calienta lentamente hasta la temperatura ambiente y se agita durante 3 h, observándose un cambio de color desde el rojo oscuro al naranja rojizo. Se reduce el volumen en vacío, se añade una mezcla de éter de petróleo-éter dietílico (1:2) y se centrifuga la disolución. Al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$ , se obtiene una mezcla de los compuestos 24 (cristales de color rojo) y 26 (cristales de color amarillo), en proporciones relativas que dependen de las condiciones de cristalización. Ambos compuestos se interconvierten con facilidad:

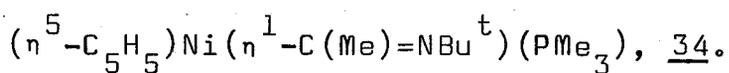
La adición de  $\text{PMe}_3$  a una mezcla de los dos complejos

origina el derivado rojo 24, mientras que el calentamiento de la mezcla en vacío produce el compuesto amarillo 26.

Los complejos  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , 23; (cristales de color rojo) y  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , 25; (cristales en forma de agujas de color naranja-marrón) se sintetizan de forma similar a partir del alquilo  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ .



El complejo 21 (0.34 g, 1 mmol) disuelto en THF (30 ml) se agita con un exceso de  $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$  (0.21 g, 1.5 mmol) durante 10-12 h a la temperatura ambiente. El disolvente se evapora en vacío y el residuo se extrae con una mezcla éter de petróleo-éter dietílico en proporción 1:2. La disolución se centrifuga y el producto se aísla en forma de cristales de color rojo al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$  previa concentración por reducción parcial del volumen a presión reducida. Rdto. 75%.



Sobre una disolución del compuesto 21 (0.53 g, 1.5 mmol) en 30 ml de  $\text{Et}_2\text{O}$  se añaden a  $-40^\circ\text{C}$  y con agitación, 2 ml (1.5 mmol) de una disolución 0.8 N de NaCp en THF. La agitación se continúa durante 3 h a la temperatura ambiente, observándose en este tiempo un cambio de coloración del naranja al rojo oscuro. El volumen se reduce mediante vacío y se extrae el residuo con una mezcla de éter de petróleo-éter dietílico (1:1). Se centrifuga la disolución y se reduce parcialmente el volumen, aislándose el producto en forma de cristales de color rojo oscuro al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$ , con un rendimiento aproximado del 60%.

De forma análoga, por reacción del complejo 22 con NaCp se prepara el ciclopentadienil derivado de neofilo:

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})=\text{NBu}^t)(\text{PMe}_3)$ , 35; (cristales de color rojo oscuro, de éter de petróleo, 70%).

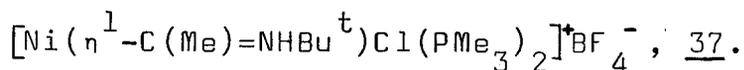
### II.3.1. Carbenos catiónicos de Ni(II).

$[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ , 36.

a) Sobre una disolución del complejo 21 (0.47 g, 1.4 mmol) en éter dietílico (30 ml) que se mantiene con agitación a  $-40^\circ\text{C}$  se añaden 0.15 ml (aprox. 1.7 mmol) de HCl (disolución al 35%). Aunque se produce la precipitación de un compuesto de color amarillo, se continúa la agitación durante 3 h a la temperatura ambiente hasta que la reacción se completa. El sólido se separa por filtración con un rendimiento prácticamente cuantitativo y se cristaliza de una mezcla tolueno-diclorometano, aislándose en forma de cristales de color naranja.

b) A través de una disolución del complejo 21 en diclorometano se burbujea cloruro de hidrógeno ( $20^\circ\text{C}$ , 1 atm) durante 5 min. La disolución se lleva a sequedad, se extrae el residuo con diclorometano y se centrifuga la disolución resultante. Por evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a  $-30^\circ\text{C}$ , se obtiene el compuesto 36 con un rendimiento prácticamente cuantitativo.

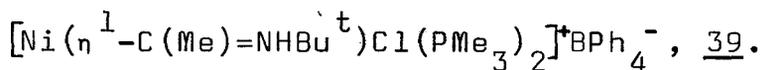
c) Sobre una disolución del complejo 21 en éter dietílico se añade agua (una o dos gotas) y la mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 4 días. El compuesto se separa por filtración y se cristaliza de una mezcla tolueno-diclorometano. El rendimiento es moderado, en ningún caso superior al 50%.



Se añaden 0.3 ml (aprox. 1.5 mmol) de una disolución acuosa de  $\text{HBF}_4$  al 35% sobre una disolución del complejo 21 (0.34 g, 1 mmol) en  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 ml) enfriada a  $-40^\circ\text{C}$ . Precipita un producto de color amarillo y la suspensión se agita a la temperatura ambiente durante 30 min al término de los cuales se separa el sólido por filtración y se seca en vacío. El rendimiento es prácticamente cuantitativo. El compuesto se puede cristalizar de una mezcla tolueno-diclorometano, en forma de cristales de color amarillo-anaranjado.

El compuesto  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$ , 38; (cristales de color naranja-amarillo) se sintetiza, mediante un procedimiento similar, por reacción del complejo 21 con  $\text{HNO}_3$ .

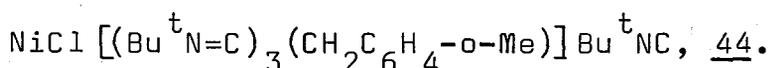
Por otra parte, los complejos  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)]^+\text{BF}_4^-$ , 40; (cristales amarillo-marrón);  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)(\text{PMe}_3)]^+\text{BF}_4^-$ , 41; y  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})=\text{NHBu}^t)(\text{PMe}_3)]^+\text{BF}_4^-$ , 42; (microcristales de color verde); y  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ , 43; (cristales de color amarillo-marrón); se preparan de forma semejante a la descrita para el compuesto 37, por reacción de los complejos 33, 34, 35 y 24 respectivamente, con  $\text{HBF}_4$ .



Sobre una disolución del complejo 21 (0.25 g, 0.6 mmol) en 30 ml de acetona, se añade con agitación, un exceso de  $\text{NaBPh}_4$  (0.35 g, aprox. 1 mmol). La agitación se continúa durante 24 h, evaporando a continuación el disolvente. El residuo

se extrae con una mezcla tolueno-diclorometano, se centrifuga la disolución resultante y se reduce el volumen por evaporación a presión reducida. El producto se obtiene en forma de cristales de color amarillo al enfriar la disolución a  $-30^{\circ}\text{C}$  (rdto. 60%). El compuesto se puede purificar por recristalización desde diclorometano.

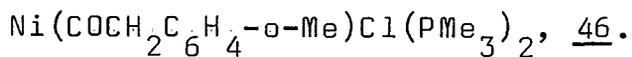
### II.3.2 Poliisonitril derivados de Ni(II).



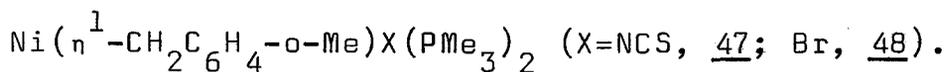
Se adicionan 1.6 ml (1.6 mmol) de una disolución 1 M de  $\text{Bu}^t\text{NC}$  en  $\text{Et}_2\text{O}$  sobre una disolución del compuesto  $\text{Ni}(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , 46; (0.14 g, aprox. 0.4 mmol) en 40 ml de éter dietílico enfriada a  $-40^{\circ}\text{C}$ . La suspensión resultante se agita a la temperatura ambiente durante 24 h, observándose durante este tiempo un cambio de coloración del amarillo al naranja. El disolvente se evapora a presión reducida y el producto se extrae con una mezcla de éter de petróleo-éter dietílico (1:2), separándose en forma de cristales de color rojo anaranjado por enfriamiento a  $-30^{\circ}\text{C}$  después de reducir parcialmente el volumen (rdto. aprox. 50%). El producto se purifica por recristalización desde éter de petróleo. Este complejo se puede preparar también por reacción de los compuestos  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  ó  $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)$  con  $\text{Bu}^t\text{NC}$  en razón molar 1:4.

Asimismo, el derivado análogo de trimetilsililmetilo,  $\text{NiCl}[(\text{Bu}^t\text{N}=\text{C})_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]\text{Bu}^t\text{NC}$ , 45; se obtiene por un procedimiento similar a partir del correspondiente alquilo  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  en forma de cristales de color rojo (éter de petróleo, rdto. 50%).

## II.4. o-XILIL DERIVADOS DE Ni(II).



A través de una disolución del complejo  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  en  $\text{Et}_2\text{O}$  se pasa una corriente de monóxido de carbono (20°C, 1 atm) durante 5 min. El compuesto precipita parcialmente. La disolución se lleva a sequedad, y el producto se cristaliza de éter dietílico en forma de cristales de color naranja con un rendimiento prácticamente cuantitativo.



Estos compuestos se preparan por reacción del alquilo  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  con un exceso de  $\text{KX}$  (X=NCS, Br) en acetona, durante 3 h a la temperatura ambiente.

De manera similar se obtienen los compuestos  $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{I}(\text{PMe}_3)$ , 49;  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\text{PMe}_3)$ , 50 y  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\eta^2\text{-S}_2\text{CNR}_2)(\text{PMe}_3)$  (R=Me, 51; i-Pr, 52), por interacción del cloro-alil derivado  $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)$  con los compuestos  $\text{MX}$  (M=K, X=I; M=Na, X=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>).

## II.5. 2-METILALIL DERIVADOS DE Ni(II).

 $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl(PMe}_3)$ , 53.

Sobre una suspensión de  $\text{Ni(cod)}_2$  (0.82 g, 3 mmol) en éter dietílico (40 ml) enfriada a  $-40^\circ\text{C}$ , se añaden 0.3 ml (3 mmol) de  $\text{PMe}_3$  y 3 ml (3 mmol) de una disolución 1 M de  $2\text{-MeC}_3\text{H}_4\text{Cl}$  en  $\text{Et}_2\text{O}$ . La suspensión se agita a la temperatura ambiente hasta que se observa que todo el producto de partida ha reaccionado, adquiriendo la mezcla una tonalidad roja. A continuación se reduce el volumen en vacío y se extrae el compuesto con  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se filtra la disolución y el complejo cristaliza en forma de agujas de color rojo anaranjado al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$ , después de evaporar parcialmente el disolvente a presión reducida. Rdto. 85%.

 $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl(dppm)}$ , 55.

Se adicionan 2 ml (2 mmol) de una disolución 1 M de  $2\text{-MeC}_3\text{H}_4\text{Cl}$  en  $\text{Et}_2\text{O}$  sobre una suspensión de  $\text{Ni(cod)}_2$  (0.55 g, 2 mmol) y dppm (0.77 g, 2 mmol) en 40 ml de  $\text{Et}_2\text{O}$  mantenida a  $-40^\circ\text{C}$  y la mezcla se agita a la temperatura ambiente hasta que todo el compuesto de partida reacciona, observándose un cambio de coloración al rojo oscuro. Al término de la reacción se evapora el disolvente mediante vacío, y el residuo se extrae con  $\text{Et}_2\text{O}$ , se centrifuga y concentra apreciablemente el volumen de la disolución, cristalizando el complejo en forma de cristales de color rojo oscuro al enfriar a  $-30^\circ\text{C}$ . Rdto. 75%.

El complejo  $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl(dmpe)}$ , 54; (cristales en forma de agujas de color rojo naranja, de  $\text{Et}_2\text{O}$ , rdto. 85% ) se sintetiza de manera similar.

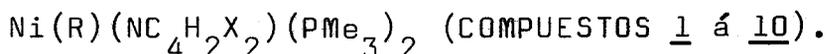
$(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)$ , 56.

Sobre una disolución del complejo  $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl}(\text{PMe}_3)$ , 53; (0.8 g, 3.5 mmol) en éter dietílico (40 ml) enfriada a  $-40^\circ\text{C}$  y mantenida con agitación se añaden 4.1 ml (3.5 mmol) de una disolución 0.8 N de  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$  en  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se observa un cambio de coloración del rojo al amarillo y se continúa la agitación a la temperatura ambiente durante 1 h. El disolvente se evapora en vacío, se extrae el producto con éter de petróleo y se centrifuga la disolución. Al evaporar el disolvente se obtiene un residuo identificado como el compuesto 56 mediante estudios de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Los complejos  $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{PMe}_3)$ , 57 y  $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\text{PMe}_3)$ , 58 se preparan y caracterizan de manera similar.

### III. RESULTADOS Y DISCUSION

III.1.  $n^1$ -N-PIRROLIL DERIVADOS DE Ni(II) DE COMPOSICION



En este apartado se describen la síntesis y la caracterización de diversas especies organometálicas de Ni(II) de la composición arriba indicada para R=Me, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph y 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>; X=H, Me; (complejos 1 á 10), así como su reactividad frente al monóxido de carbono. Con fines comparativos se han sintetizado asimismo los bis(pirrolil) derivados Ni(NC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>X<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X=H, 11; Me, 12). Los datos analíticos correspondientes a los nuevos compuestos se recogen en la Tabla 1, mientras que las Tablas 2 y 3 reflejan los datos espectroscópicos obtenidos para dichas sustancias.

La interacción de los alquil o aril derivados de Ni(II), trans-Ni(R)X(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R=Me, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph,

TABLA 1

DATOS ANALITICOS CORRESPONDIENTES A PIRROLIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	COLOR	ANALISIS (%) <sup>a</sup>	
		<u>C</u>	<u>H</u>
$\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$	naranja amar.	-	-
$\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$	rojo	48.9 (48.8)	9.0 (9.1)
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$	naranja	45.6 (45.9)	9.2 (9.0) <sup>b</sup>
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$	rojo	48.2 (49.0)	9.5 (9.4)
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$	naranja	51.5 (51.5)	9.6 (9.4)
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$	rojo anaranjado	53.9 (54.3)	9.8 (9.8)
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$	naranja	58.5 (58.6)	8.6 (8.5)
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$	rojo	59.3 (60.3)	8.9 (8.9)

.../...

TABLA 1 (CONT)

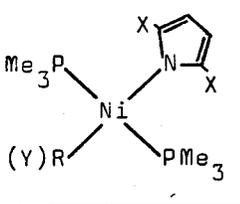
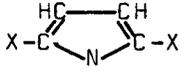
DATOS ANALITICOS CORRESPONDIENTES A PIRROLIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	COLOR	ANALISIS(%) <sup>a</sup>	
		<u>C</u>	<u>H</u>
$\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$	amar. marrón	-	-
$\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$	naranja amar.	59.1 (59.4)	8.8 (8.7)
$\text{Ni}(\text{NC}_4\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_2$	amarillo	48.5 (48.4)	7.6 (7.5) <sup>c</sup>
$\text{Ni}(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)_2(\text{PMe}_3)_2$	naranja	-	-

a) Los valores calculados figuran entre paréntesis. b) N 3.8(3.8) c) N 7.9(8.0)

TABLA 2

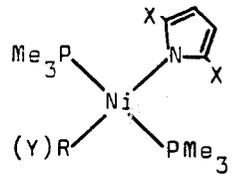
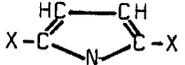
DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  CORRESPONDIENTES A PIRROLIL DERIVADOS DE Ni(II)

	$\text{PMe}_3$				R	
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	X=H	X=Me		
				C-H		C-Me
R=Me X=H	0.67 sa	-11.2s	6.82s	-	-	-0.82 (s, 3H, <u>Me</u> )
R=Me X=Me	0.67 t $J_{\text{HP}}^* = 3.2$	-9.1s	-	6.41s	2.69s	-0.87 (t, 3H, <u>Me</u> , $^3J_{\text{HP}} = 10.2$ )
R=CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> a X=H	0.86 t $J_{\text{HP}}^* = 3.0$	b	c	-	-	0.50 (s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) -0.83 (t, 2H, Ni-CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HP}} = 14.0$ )
R=CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> a X=Me	0.92 t $J_{\text{HP}}^* = 4.0$	-13.9s	-	c	2.86s	0.45 (s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) -0.90 (t, 2H, Ni-CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HP}} = 14.0$ )
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> X=H	0.76 t $J_{\text{HP}}^* = 3.4$	-15.6s	6.79s	-	-	1.38 (s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 0.34 (t, 2H, Ni-CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HP}} = 13.6$ )
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> X=Me	0.78 t $J_{\text{HP}}^* = 3.3$	-16.9s	-	6.36s	2.71s	1.22 (s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 0.32 (t, 2H, Ni-CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HP}} = 13.7$ )

.../...

TABLA 2 (CONT)

DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}(^1\text{H})$  CORRESPONDIENTES A PIRROLIL DERIVADOS DE Ni(II)

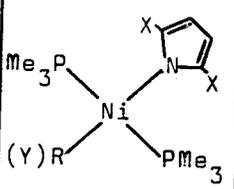
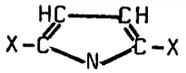
	PMe <sub>3</sub>				R	
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	X=H	X=Me		
				C-H		C-Me
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph a X=H	0.84sa	-14.8s	c	-	-	1.80(s, 6H, <u>Me</u> <sub>2</sub> )
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph a X=Me	0.71t J* <sub>HP</sub> =3.0	b	-	c	2.81s	1.63(s, 6H, <u>Me</u> <sub>2</sub> )
R=2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> a X=H	0.64t J* <sub>HP</sub> =4.0	b	c	-	-	2.32(sa, 3H, <u>Me</u> ) 2.92(s, 6H, 2 <u>Me</u> )
R=2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> X=Me	0.51t J* <sub>HP</sub> =3.3	-13.6s	-	6.40s	2.78s	2.22(s, 3H, <u>Me</u> ), 2.84(s, 6H, 2 <u>Me</u> ) 6.65(s, 2H, C <sub>ar</sub> -H)
Y=NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> X=H	0.39sa	-13.0s	d	-	-	-
Y=NC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> X=Me	0.41t J* <sub>HP</sub> =3.5	-15.7s	-	6.32s	2.86s	-

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$  en ppm, J en Hz. \*J aparente. a) 60 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. b) No registrado. c) No se observa la señal.

d) Sistema AA'BB' 6.66(2H), 6.70(2H).

TABLA 3

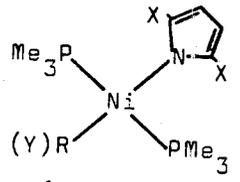
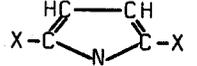
DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CORRESPONDIENTES A PIRROLIL DERIVADOS DE Ni(II)

	PMe <sub>3</sub>						R
		X=H		X=Me			
		C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C-Me	C-H	C-Me	
R=Me X=H	11.5d $^1J_{\text{CP}}=23.0$	126.1s	108.5s	-	-	-	-16.8(s, <u>Me</u> )
R=Me X=Me	12.1t $J_{\text{CP}}^*=12.7$	-	-	17.4s	106.8s	130.6s	-14.6(t, <u>Me</u> , $^2J_{\text{CP}}=26.3$ )
R=CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> X=Me	13.5t $J_{\text{CP}}^*=12.2$	-	-	17.9s	107.9s	131.0s	-15.5(t, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^2J_{\text{CP}}=22.1$ ) 4.2(s, <u>Me</u> <sub>3</sub> )
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> X=H	12.9t $J_{\text{CP}}^*=12.2$	126.5s	108.6s	-	-	-	14.2(t, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^2J_{\text{CP}}=23.0$ ) 35.0(s, <u>Me</u> <sub>3</sub> )
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> X=Me	14.2t $J_{\text{CP}}^*=12.1$	-	-	18.2s	107.9s	131.3s	12.1(t, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^2J_{\text{CP}}=23.5$ ) 35.1(s, <u>Me</u> <sub>3</sub> )

.../...

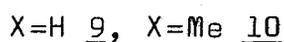
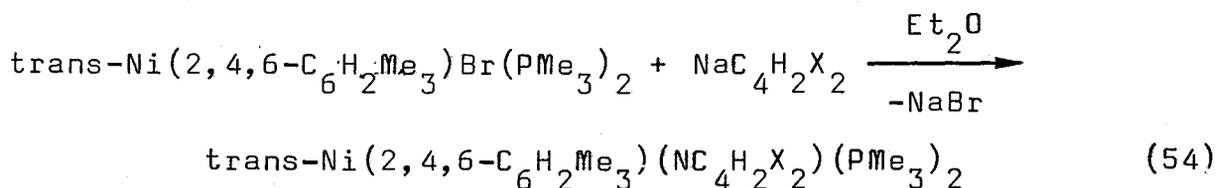
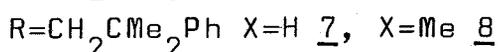
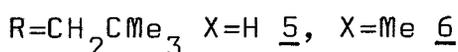
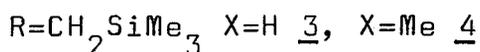
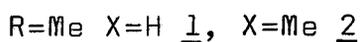
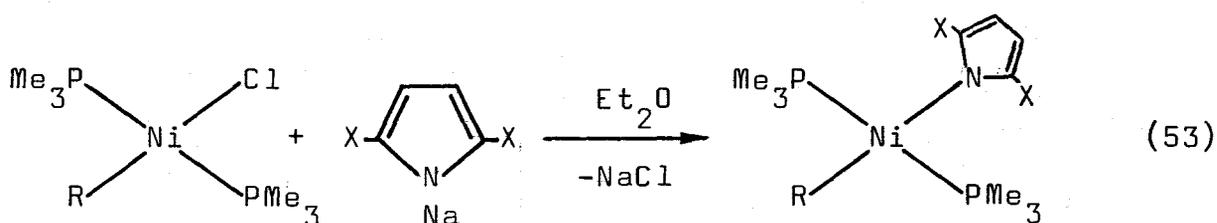
TABLA 3 (CONT)

DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A PIRROLIL DERIVADOS DE Ni(II)

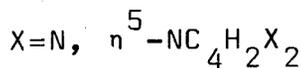
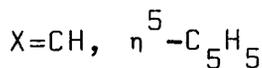
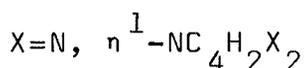
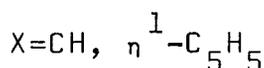
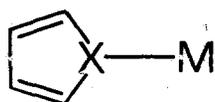
	PMe <sub>3</sub>						R
		X=H		X=Me			
		C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C-Me	C-H	C-Me	
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph X=H	12.5t J* <sub>CP</sub> =12.2	125.1s	108.5s	-	-	-	15.5(t, C <sub>H</sub> <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> =22.8) 33.9(s, Me <sub>2</sub> ); 41.5(s, C-Me) 126.5, 127.0, 127.7(s, 1, 2, y 2C, C <sub>ar</sub> -H); 153.7(s, C <sub>ar</sub> )
R=2,4,6-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> X=Me	13.4t J* <sub>CP</sub> =13.2	-	-	17.9s	107.7s	131.2s	20.6(s, 1C, Me); 25.8(s, 2C, 2Me); 126.2(s, 2C, C <sub>ar</sub> -H) 131.5(s, 1C, C <sub>ar</sub> -Me); 142.4 (s, 2C, C <sub>ar</sub> -Me); 149.5(t, 1C, C <sub>ar</sub> , <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> =34.5)
Y=NC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> X=Me	11.8t J* <sub>CP</sub> =12.7	-	-	17.6s	109.2s	130.8s	-

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ en ppm, J en Hz. \*J aparente.

2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>; X=Cl en todos los casos excepto en el último para el que X=Br) con un equivalente de la sal de sodio del pirrol o del 2,5-dimetilpirrol, en éter etílico, permite el aislamiento de sólidos cristalinos de colores que varían entre el amarillo y el rojo, de composición analítica Ni(R)(NC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>X<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X=H, Me; compuestos 1 á 10) de acuerdo con las reacciones 53 y 54.

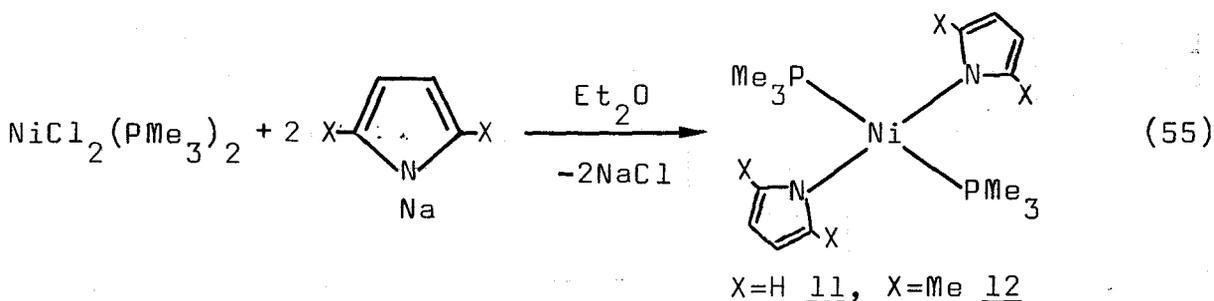


Aunque en principio cabe esperar que el ligando pirrolo (y sus derivados sustituidos) presenten un comportamiento similar al del grupo ciclopentadienilo en lo que se refiere al modo de coordinación a un centro metálico, en la práctica se



observa que el modo habitual de enlace del ligando pirrolilo es, con algunas excepciones, el  $\eta^1$ , mientras que el grupo  $C_5H_5$  suele comportarse como ligando pentahapto<sup>51,52</sup>. Estas tendencias generales se observan en la química organometálica del níquel, y así, mientras que la interacción de los compuestos  $Ni(R)Cl(PMe_3)_2$  con  $Na^+Cp^-$  conduce a los pentahaptociclopentadienil derivados<sup>13a,45</sup>  $(\eta^5-C_5H_5)Ni(R)(PMe_3)_2$ , los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para los complejos 1 á 10, que se considerarán más adelante, ponen de manifiesto que el ligando pirrolilo se une al ión metálico en la forma monohapto, a través del átomo de N.

Los bis(pirrolil) derivados,  $Ni(NC_4H_2X_2)_2(PMe_3)_2$  ( $X=H$ , 11;  $Me$ , 12), se han preparado, según se ha dicho, con fines comparativos, de la forma que se indica en la reacción 55.



Todos los complejos 1-12 son sólidos cristalinos, generalmente poco estables al aire, tanto en disolución como en estado sólido. Son sin embargo relativamente estables a la acción de la humedad, y así, mientras que el o-xililcomplejo  $Ni(CH_2C_6H_4-o-Me)(NC_4H_2Me_2)(PMe_3)_2$  se hidroliza instantáneamente en presencia de pequeñas cantidades de agua<sup>15</sup>, con formación del hidroxido derivado  $trans-[Ni(CH_2C_6H_4-o-Me)(PMe_3)(\mu_2-OH)]_2$ , los correspondientes complejos de trimetilsililmetilo, 3 y 4, se recuperan inalterados de sus disoluciones en acetona, tratadas a la temperatura ambiente con varias gotas de agua. Por último, conviene señalar que el compuesto  $Ni(Me)(NC_4H_2Me_2)(PMe_3)_2$ ,

2, puede cristalizar con una molécula de 2,5-dimetilpirrol en el retículo cristalino. Aunque los estudios de RMN realizados demuestran que el aducto está completamente dissociado en disolución en  $C_6D_6$ , en estado sólido existe muy probablemente un enlace de hidrógeno  $N-H \cdots N$ , entre el átomo de nitrógeno del ligando pirrolilo y el grupo  $H-N$  del pirrol libre. Esta suposición está fundamentada en el desplazamiento observado en las bandas correspondientes (Figura 2) a la tensión del enlace  $N-H$ , desde  $3450$  y  $3350\text{ cm}^{-1}$  (pirrol libre) a  $3350$  y  $3280\text{ cm}^{-1}$ , y sobre todo en la semejanza de comportamiento con el hidroxocomplejo  $[Ni(CH_2C_6H_4-o-Me)(PMe_3)(\mu_2-OH)]_2 \cdot HNC_4H_2Me_2$ , en el que la existencia de una interacción de tipo enlace de hidrógeno,  $O \cdots H-N$ , se ha demostrado de modo inequívoco mediante estudios de difracción de rayos  $X^{15}$ .

Los espectros de IR de los pirrolil derivados  $Ni(R)(NC_4H_2X_2)(PMe_3)_2$ , muestran (Figura 2) las absorciones características de los ligandos alquilo, fosfina y pirrolilo. La presencia de este último grupo se infiere de la aparición de dos o tres absorciones débiles, aunque agudas, en la región  $3090-3040\text{ cm}^{-1}$ , debidas a las tensiones de los enlaces  $C-H$ . Estas y otras absorciones características, guardan una estrecha semejanza con las que corresponden a otros derivados de pirrolilo y al propio anión pirrolilo.

La naturaleza diamagnética de los compuestos 1-12 se pone de manifiesto en la forma de sus espectros de RMN, los cuales están constituidos en todos los casos por señales muy agudas, sin que se observe el ensanchamiento de las bandas o el elevado desplazamiento químico que originan, por lo general, las sustancias paramagnéticas. Dicho carácter diamagnético demuestra que estas sustancias tetracoordinadas tienen geometría plano cuadrada, aunque con ligeras distorsiones causadas por la

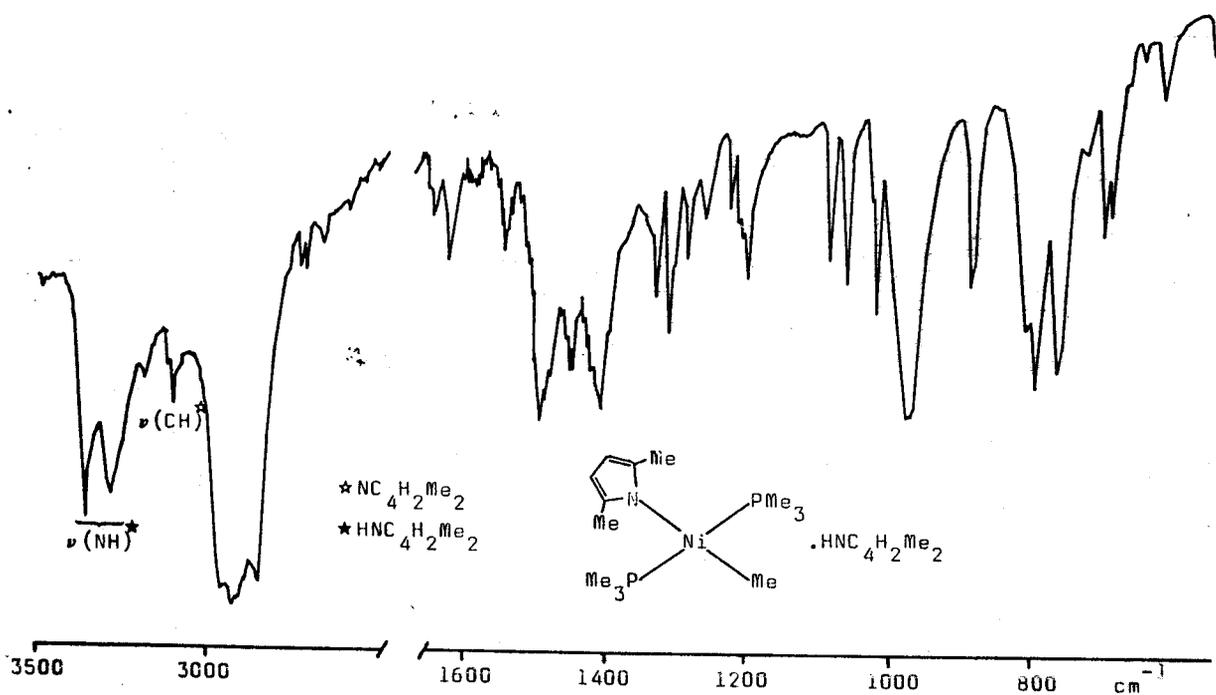
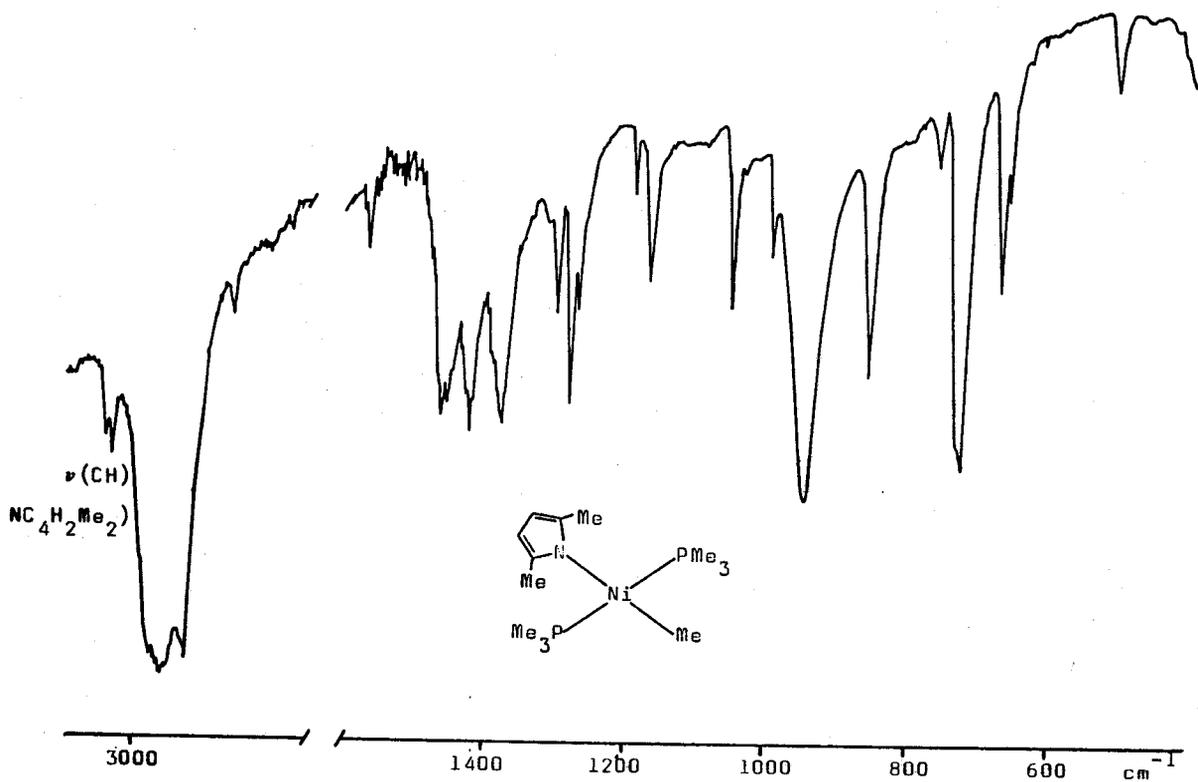


FIGURA 2.-Espectro de IR (nujol) del compuesto 2 y de su aducto con  $\text{HNC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ .

diferente naturaleza de los ligandos que constituyen las moléculas complejas. La disposición trans de los ligandos  $\text{PMe}_3$  se deduce, entre otros datos, de la aparición de una única señal en los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Tabla 2).

En lo que respecta a los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , la disposición trans de los ligandos fosfina se confirma por la aparición de un triplete, 1:2:1, de acoplamiento virtual para los átomos de hidrógeno de los grupos metilo de los mencionados ligandos, como se muestra en la Figura 3 para el complejo  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2 \cdot \text{HNC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ . Los protones del grupo metilo  $\text{Ni}-\text{CH}_3$ , aparecen en forma de triplete (Tabla 2), por acoplamiento a los dos núcleos de fósforo equivalentes, mientras que los restantes átomos de hidrógeno originan señales que se indican en la figura. Por su parte, el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , incluido asimismo en la figura, está constituido por señales bien definidas que pueden asignarse sin ambigüedad a los distintos átomos, y que confirman la geometría trans propuesta para esta molécula. Los restantes complejos que componen este grupo presentan espectros muy similares, los cuales se pueden interpretar con facilidad, y en consecuencia no se discutirán con mayor extensión. Sus parámetros característicos de RMN se recogen, como ya se ha indicado en las Tablas 2 y 3.

### III.1.1. Reactividad de los alquil-pirrolilos frente al monóxido de carbono.

Aunque los acil derivados de  $\text{Ni}(\text{II})$  se conocen desde hace muchos años<sup>53</sup>, en numerosas ocasiones, la interacción de los alquil o aril complejos,  $\text{Ni}(\text{R})\text{XL}_2$ , con  $\text{CO}$ , no permite el aislamiento de especies acílicas estables,  $\text{Ni}(\text{COR})\text{XL}_2$ , sino que se obtienen en su lugar productos procedentes de procesos de eliminación reductiva. Yamamoto y col.<sup>54</sup> han analizado recién-

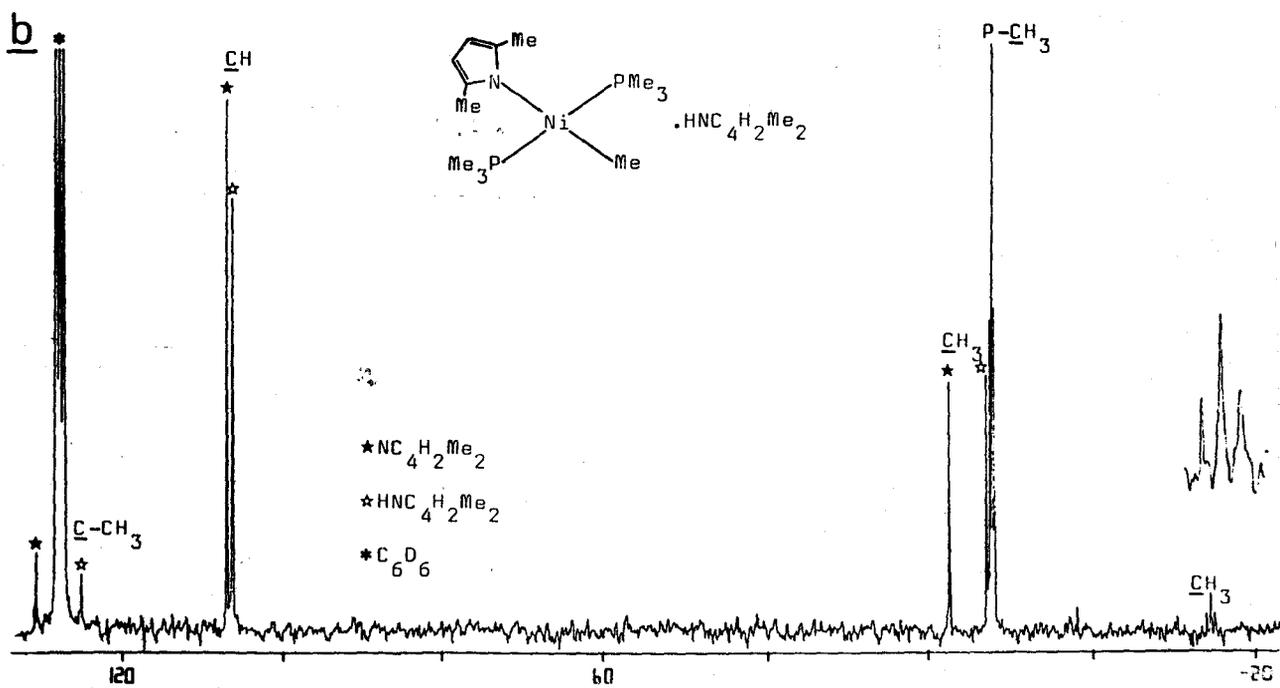
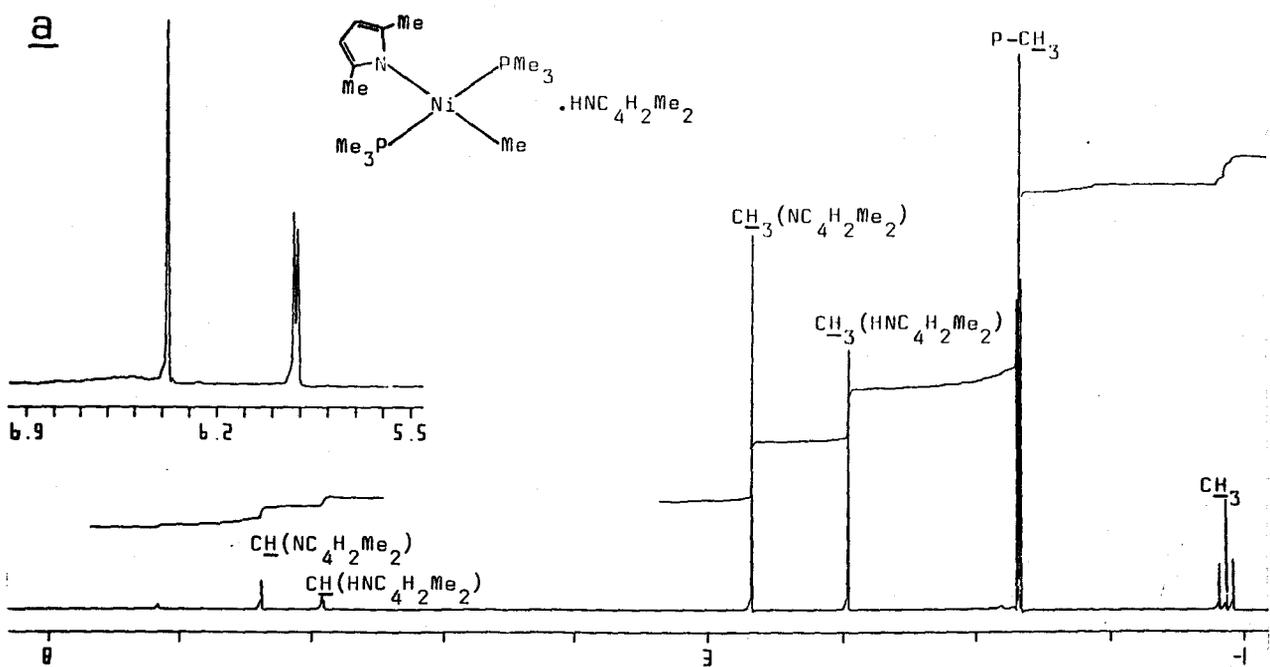
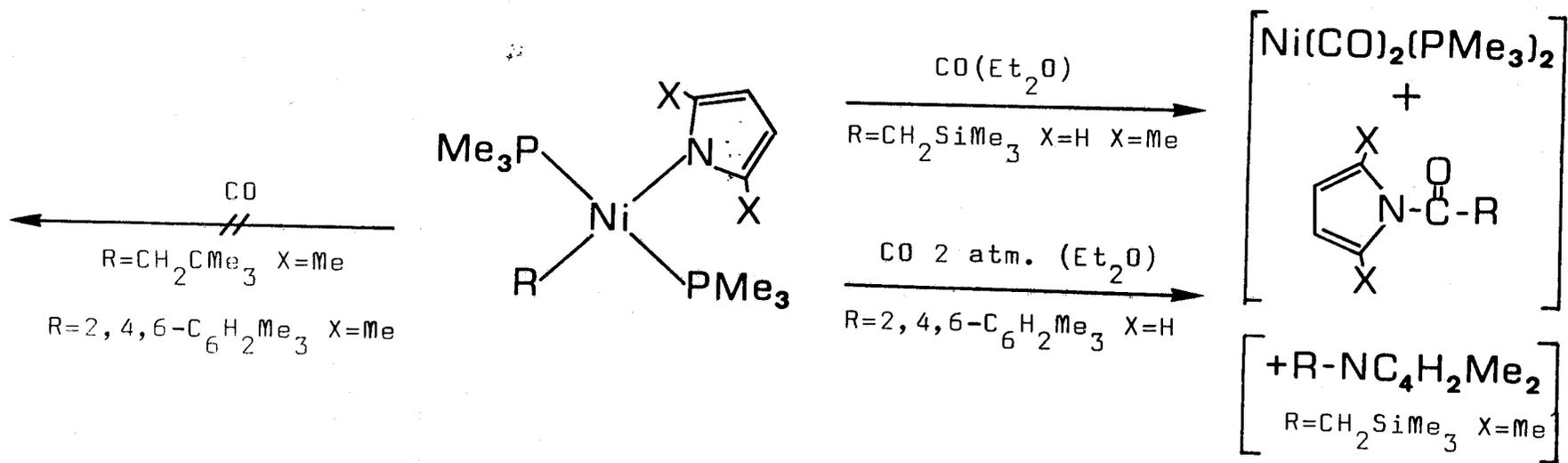


FIGURA 3.-Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (b) del compuesto  $\underline{2} \cdot \text{HNC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

temente el comportamiento de distintos complejos de Ni(II) conteniendo ligandos muy diversos en la esfera de coordinación del metal y encontrado que cuando el ligando X está fuertemente unido al ión central, la inserción origina acilos estables que no experimentan con posterioridad reacciones de eliminación reductiva inducidas por el exceso de CO. Teniendo en cuenta que los enlaces Ni-N de los pirrolil derivados descritos en el apartado anterior no son probablemente tan fuertes como los Ni-Cl y otros investigados por Yamamoto, se consideró de interés realizar un estudio de la interacción de tales complejos con CO el cual se ha efectuado seleccionando cuatro complejos, como se explicará a continuación. Las reacciones estudiadas y los productos obtenidos se muestran en el Esquema 1.

A) Las disoluciones del compuesto  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$ , 3, en  $\text{Et}_2\text{O}$ , reaccionan en condiciones suaves con CO (20°C, 1 atm) con formación de disoluciones incoloras que contienen  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{H}_4\text{C}_4\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  (identificados mediante  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ ) como únicos productos de la reacción. Como puede fácilmente colegirse, en este caso la reacción de inserción va seguida de la de eliminación reductiva.

B) La presencia de dos grupos metilo en el ligando pirrolilo (2,5-dimetilpirrolilo,  $\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2$ ) introduce un mayor impedimento estérico y probablemente mayor densidad de carga negativa sobre el átomo central que en los derivados análogos del pirrol no sustituido. El complejo  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 4, reacciona también con facilidad con CO, pero en este caso, además de los productos resultantes de la eliminación reductiva, previa carbonilación, es decir,  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{Me}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , se observa la formación del compuesto  $\text{Me}_2\text{H}_2\text{C}_4\text{NCH}_2\text{SiMe}_3$ , procedente de la eliminación reductiva directa, sin carbonilación previa.

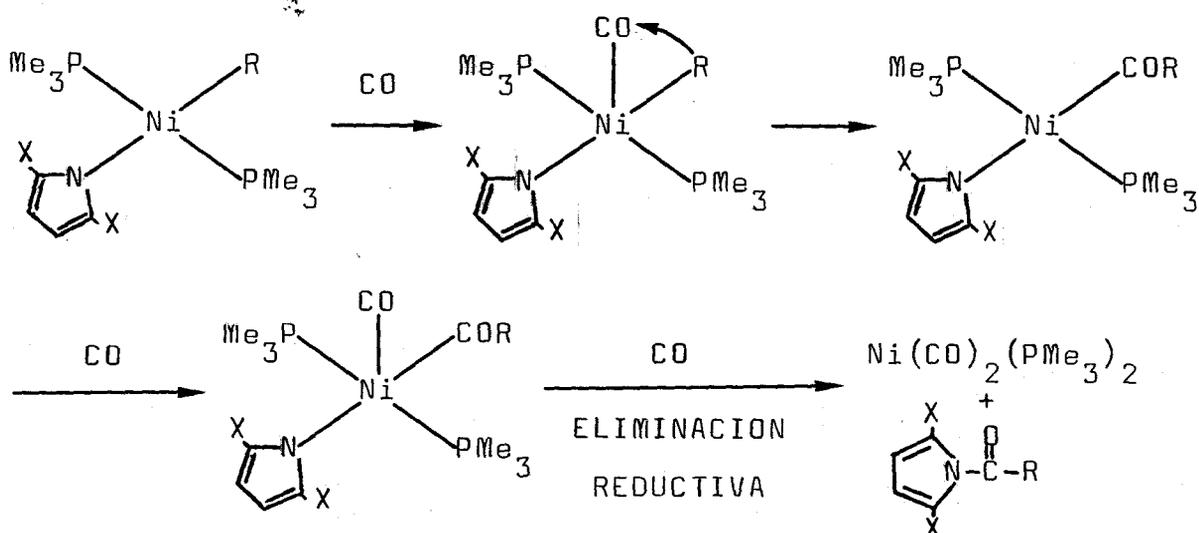


ESQUEMA 1.-Reactividad de pirrolil derivados de Ni(II) frente a CO.

C) El derivado de mesitilo,  $\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$ , 9, con mayor impedimento estérico que el anterior, sólo reacciona con CO bajo una presión de 3 atm, detectándose en este caso mediante RMN (ver Materiales y Métodos Experimentales) la formación de  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)$  como especies inorgánicas, y la del producto orgánico  $\text{H}_4\text{C}_4\text{NC}(\text{O})(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)$ .

D) El compuesto análogo de 9 que contiene al ligando 2,5-dimetilpirrolilo, es decir,  $\text{Ni}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 10, con impedimento estérico aún mayor, no reacciona con monóxido de carbono, bajo presión de 3 atm, durante 3 días, debido probablemente al bien conocido efecto orto<sup>52</sup>.

A modo de conclusión puede establecerse que los alquil- y aril-pirrolil derivados de Ni(II) descritos en esta Memoria no forman acilos estables por reacción con monóxido de carbono. La inestabilidad de estos compuestos es probablemente de origen termodinámico y puede en parte asociarse a la mayor debilidad de los enlaces Ni-N frente a los Ni-Cl. En el esquema se muestra un mecanismo posible para el proceso de inserción-eliminación reductiva:

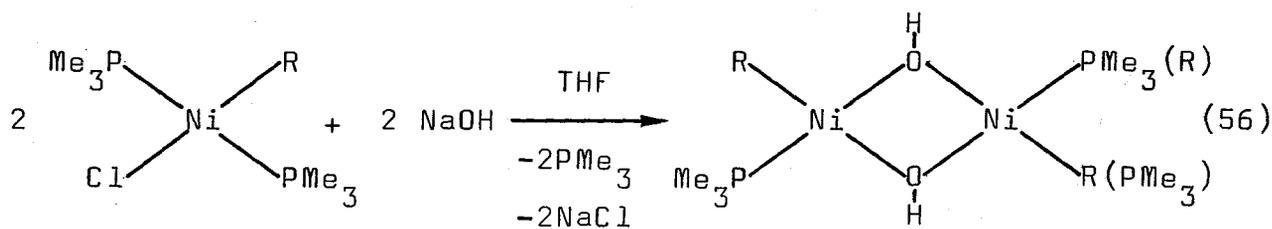


III.2.  $\mu_2$ -HIDROXO Y  $\mu_2$ -CARBONATO COMPLEJOS DE Ni(II) DE COMPOSICION  $[\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$  (COMPUESTOS 13 á 16) Y  $\text{Ni}_2(\text{R})_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)$  (COMPUESTOS 17 á 20), RESPECTIVAMENTE.

Con el fin de completar el estudio de la reactividad química de los pirrolil derivados descritos en el apartado anterior, se investigó la reacción de los complejos  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{X}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , ( $\text{X}=\text{H}$ , 3;  $\text{Me}$ , 4), con  $\text{CO}_2$ , bajo una presión de 3 atm, resultando en ambos casos un sólido cristalino, de color rojo, que no contiene ligando pirrolilo. Aunque los compuestos 3 y 4 no reaccionan con agua, ni tampoco con  $\text{CO}_2$  absolutamente anhidro, como se comprobó con posterioridad, la adición de una o dos gotas de agua a la mezcla de reacción anterior mejora muy apreciablemente las condiciones del proceso. Ello hace suponer que la especie activa en el mismo sea el ácido carbónico, " $\text{H}_2\text{CO}_3$ ". Los datos analíticos y espectroscópicos, obtenidos para el compuesto cristalino de color rojo, revelan que se trata de un carbonato binuclear de composición  $\text{Ni}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)$ .

Los intentos de generalizar la reacción anterior, para obtener otros carbonatos análogos conteniendo grupos alquilo diferentes, resultaron infructuosos. Se consideró por ello la posibilidad de obtener estos carbonatos binucleares mediante procedimientos alternativos, entre los que se escogió la reacción de  $\text{CO}_2$  con hidroxocomplejos de níquel. Como se discutirá más adelante, esta aproximación ha resultado muy adecuada para los fines propuestos. Para llevarla a término, se han aislado y caracterizado diversos hidroxocomplejos  $[\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$  de la forma que se describirá a continuación.

La reacción de los alquil o aril derivados de composición  $\text{Ni}(\text{R})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , con hidróxido de sodio finamente dividido, en THF, tiene lugar con sustitución nucleofílica del ligando cloruro por  $\text{OH}^-$ , y formación, con rendimientos prácticamente cuantitativos, de nuevos complejos binucleares de fórmula  $[\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 13;  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ , 14;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 15;  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 16), de acuerdo con la ecuación 56. Estos complejos



$\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  13, CIS, TRANS

$\text{R}=\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$  14, CIS, TRANS

$\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  15, TRANS

$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  16

forman parte de una serie bien conocida de hidroxido derivados, estudiada por Klein y Karsch<sup>48</sup>. Son sólidos cristalinos, sensibles al aire y muy solubles por lo general en los disolventes orgánicos comunes. En las tablas 4 y 5 se incluyen los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para estas sustancias.

La presencia de ligandos hidróxido en las moléculas de los complejos 13-16 se deduce mediante estudios de IR y RMN. Así los espectros de IR (Tabla 4) presentan, además de las bandas características de los grupos fosfina y alquilo, una banda aguda, de intensidad media, en las proximidades de  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , que puede asignarse a la vibración de tensión del enlace O-H. Por otra parte, los espectros de RMN revelan, además de la presencia de tales ligandos (espectros de  $^1\text{H}$ ), la existencia de isómeros cis y trans en las disoluciones de algunos de los hi-

TABLA 4

DATOS ANALITICOS Y DE ESPECTROSCOPIA IR CORRESPONDIENTES A  $\mu_2$ -HIDROXO COMPLEJOS DE Ni(II)

COMPUESTO	COLOR	ANALISIS (%) <sup>a</sup>		$\nu$ (OH) <sup>b</sup>
		<u>C</u>	<u>H</u>	
$[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$	rojo marrón	35.1 (35.2)	8.7 (8.8)	3680f
$[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$	marrón amar.	-	-	3640f
$[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$	rojo oscuro	48.0 (49.4)	6.8 (7.0)	3640f
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$	amarillo	-	-	3400fa

a) Los valores calculados figuran entre paréntesis. b) En  $\text{cm}^{-1}$ , suspensión en nujol.

TABLA 5

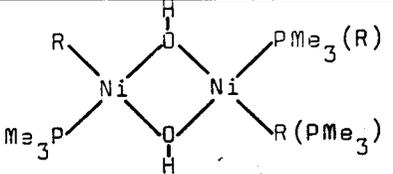
DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) Y  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A  $\mu_2$ -HIDROXO COMPLEJOS DE Ni(II)

	PMe <sub>3</sub>			OH	R
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{31}\text{P}$		
R=CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> CIS	0.65d $^2J_{\text{HP}}=9.1$	13.0d $^1J_{\text{CP}}=27.4$	-8.2s	-6.51s -2.80s	$^1\text{H}$ : -1.32(d, 4H, CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HP}}=9.6$ ) 0.52(s, 18H, Me <sub>3</sub> ) $^{13}\text{C}$ : -14.7(d, CH <sub>2</sub> , $^2J_{\text{CP}}=29.8$ ) 3.3(s, Me <sub>3</sub> )
R=CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> TRANS	0.60d $^2J_{\text{HP}}=8.8$	13.2d $^1J_{\text{CP}}=29.1$	-9.5s	-4.63s	$^1\text{H}$ : -1.52(d, 4H, CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HP}}=9.4$ ) 0.50(s, 18H, Me <sub>3</sub> ) $^{13}\text{C}$ : -14.5(d, CH <sub>2</sub> , $^2J_{\text{CP}}=32.1$ ) 3.5(s, Me <sub>3</sub> )
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph CIS	0.47d $^2J_{\text{HP}}=9.0$	12.6d $^1J_{\text{CP}}=23.1$	-7.5s	-6.59s -2.41s	$^1\text{H}$ : 0.24(d, 4H, CH <sub>2</sub> , $^3J_{\text{HP}}=8.9$ ) 1.56(s, 12H, Me <sub>2</sub> ) 6.9-8.1(m, 5H, C <sub>ar</sub> -H) $^{13}\text{C}$ : 17.6(d, CH <sub>2</sub> , $^2J_{\text{CP}}=32.3$ ) 33.1(s, C-Me <sub>2</sub> ); 40.1(s, C-Me) 124.6, 126.5, 127.6(s, 1, 2 y 2C, C <sub>ar</sub> -H); 153.9(s, C <sub>ar</sub> )

.../...

TABLA 5 (CONT)

DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) Y  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A  $\mu_2$ -HIDROXO COMPLEJOS DE Ni(II)

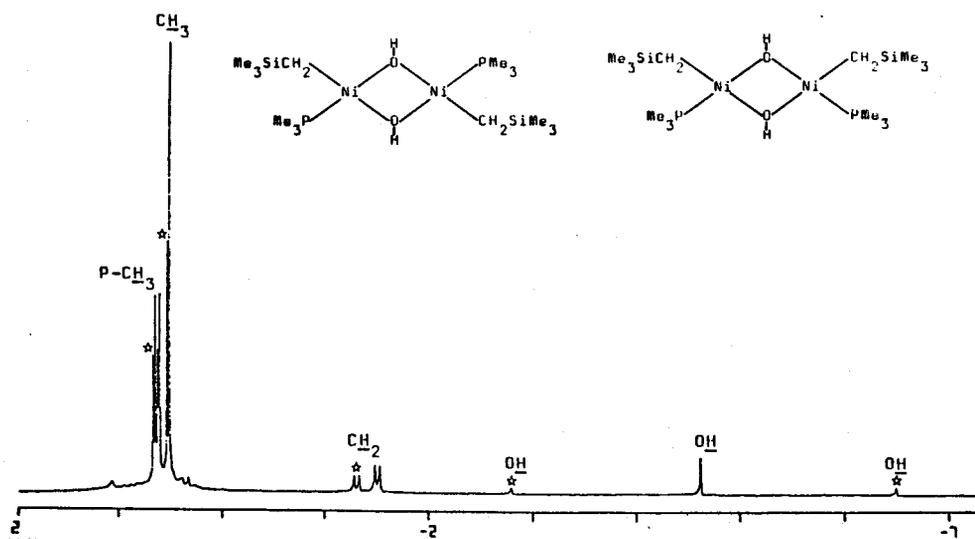
	PMe <sub>3</sub>			OH	R
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{31}\text{P}$		
R=CH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> Ph TRANS	0.41d $^2J_{\text{HP}}=8.7$	12.6d $^1J_{\text{CP}}=31.7$	-8.5s	-4.56s	$^1\text{H}$ : 0.15(d, 4H, $\underline{\text{CH}}_2$ , $^3J_{\text{HP}}=8.8$ ) 1.56(s, 12H, $\underline{\text{Me}}_2$ ) 6.9-8.0(m, 10H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ ) $^{13}\text{C}$ : 16.8(d, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ , $^2J_{\text{CP}}=34.5$ ) 33.7(s, $\text{C-}\underline{\text{Me}}_2$ ); 40.0(s, $\underline{\text{C}}\text{-Me}$ ) 124.6, 126.5, 127.6(s, 1, 2 y 2C, $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{-H}$ ); 153.8(s, $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ )
R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> TRANS	0.46d $^2J_{\text{HP}}=7.2$	12.1d $^1J_{\text{CP}}=27.1$	-7.8s	-4.80s	$^1\text{H}$ : 0.81(d, 4H, $\underline{\text{CH}}_2$ , $^3J_{\text{HP}}=6.0$ ) 6.8-7.5(mc <sup>a</sup> , 10H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ ) $^{13}\text{C}$ : 6.8(sa, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 121.5, 127.7, 128.1 (s, 1, 2 y 2C, $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{-H}$ ); 151.8(s, $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ )
R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.75sa	b	-15.0s	1.10sa	$^1\text{H}$ : 6.7-7.9(m, 10H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ )

$\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. a) mc: multiplete complejo. b) No registrado.

droxocompuestos sintetizados. Ambos isómeros se pueden distinguir con facilidad: en el trans los grupos OH son equivalentes y originan una única señal en el espectro de  $^1\text{H}$ , mientras que en el cis cada grupo da lugar a una señal diferenciada, al no existir ninguna operación de simetría que permita su intercambio.

La Figura 4 recoge el espectro de RMN de protón del derivado de trimetilsililmetilo, 13. Dicho espectro presenta tres singuletes a  $\delta$ -2.8, -4.6 y -6.5 ppm, con relación aproximada de intensidades 1.2:3.5:1, para los grupos OH de los isómeros cis y trans. Obviamente, la primera y la tercera deben de corresponder al isómero cis, mientras que la segunda es generada por el trans. Sobre la base de las asignaciones efectuadas por Klein y Karsch con otros compuestos análogos<sup>48</sup> las señales a -2.8 y -6.5 del isómero cis se pueden atribuir a los grupos hidroxilo en trans respecto a los ligandos fosfina y alquilo respectivamente. Se observan además dos dobletes a 0.65 y 0.60 ppm para los grupos metilo del ligando  $\text{PMe}_3$  en los isómeros cis y trans, dos singuletes a 0.52 y 0.50 ppm para los grupos  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  y dos dobletes a -1.32 y -1.52 ppm para los protones metilénicos de este ligando. Por otra parte, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 5) consiste de dos singuletes, con relación de intensidades ~1:1.7, mientras que en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , también representado en la Figura 5, se observan asimismo series de señales asignables a los distintos ligandos en ambos estereoisómeros.

Conviene hacer notar que, además del equilibrio que existe en disolución entre los isómeros cis y trans, los espectros de RMN ponen de manifiesto la existencia de un proceso de intercambio de los ligandos  $\text{PMe}_3$  con trazas de esta sustancia que puedan existir en disolución. Como se observa en la Figura 6a, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del derivado de neofilo,



Las señales con asterisco corresponden al isómero CIS.

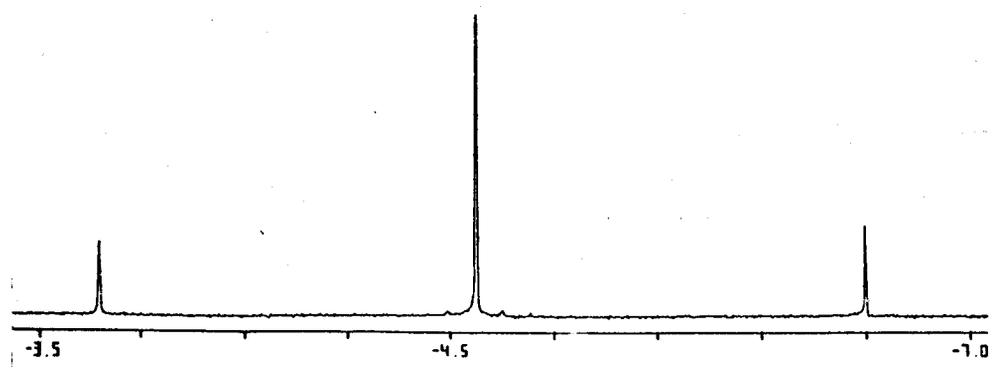
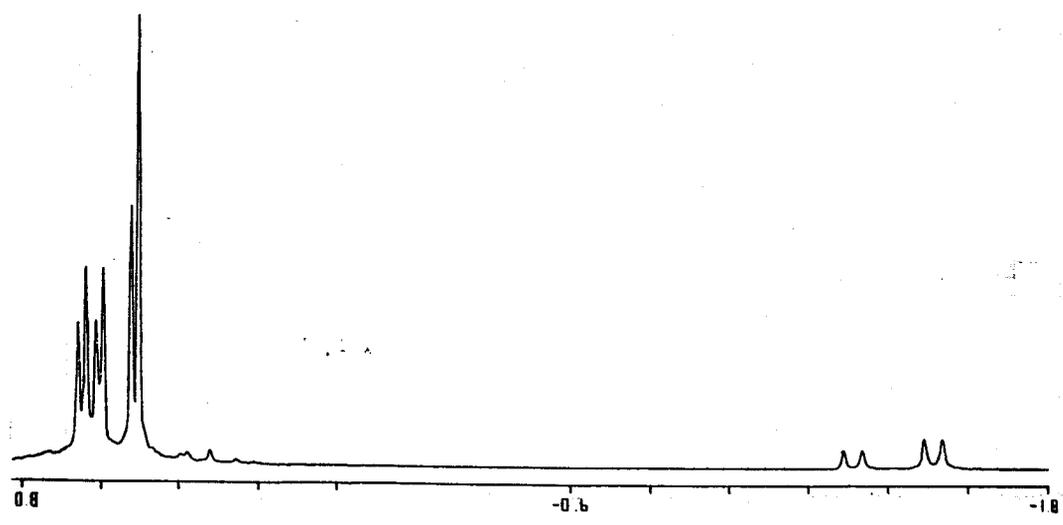


FIGURA 4.-Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto 13 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz).

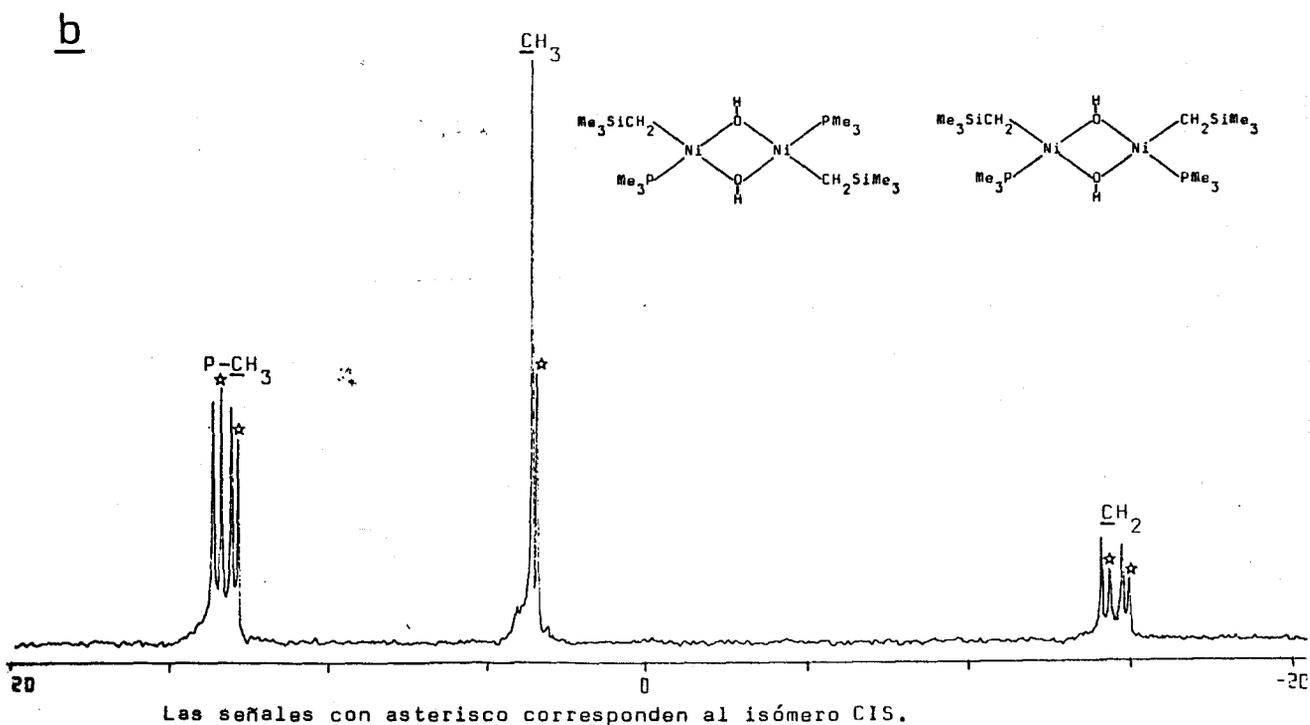
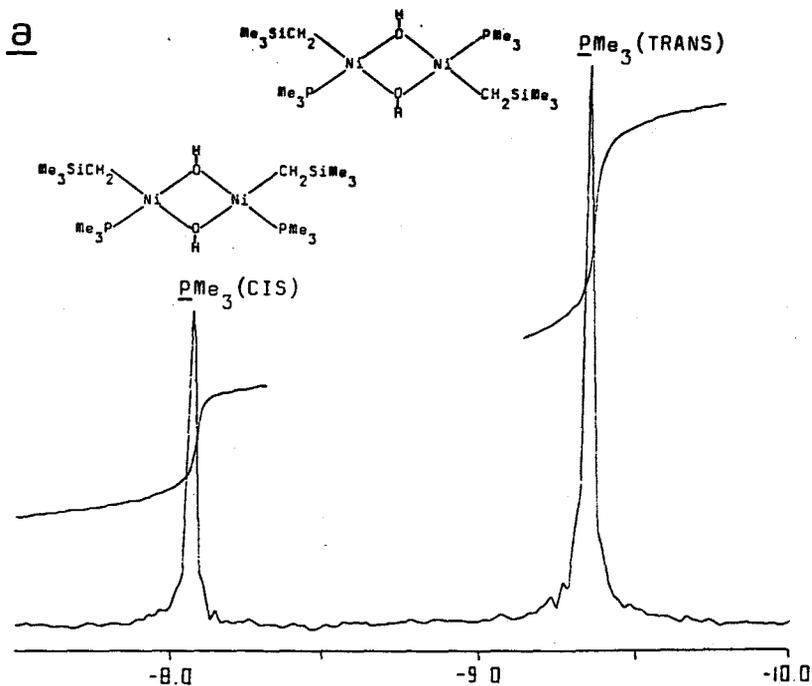


FIGURA 5.-Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) (a) y  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) (b) del compuesto 13 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

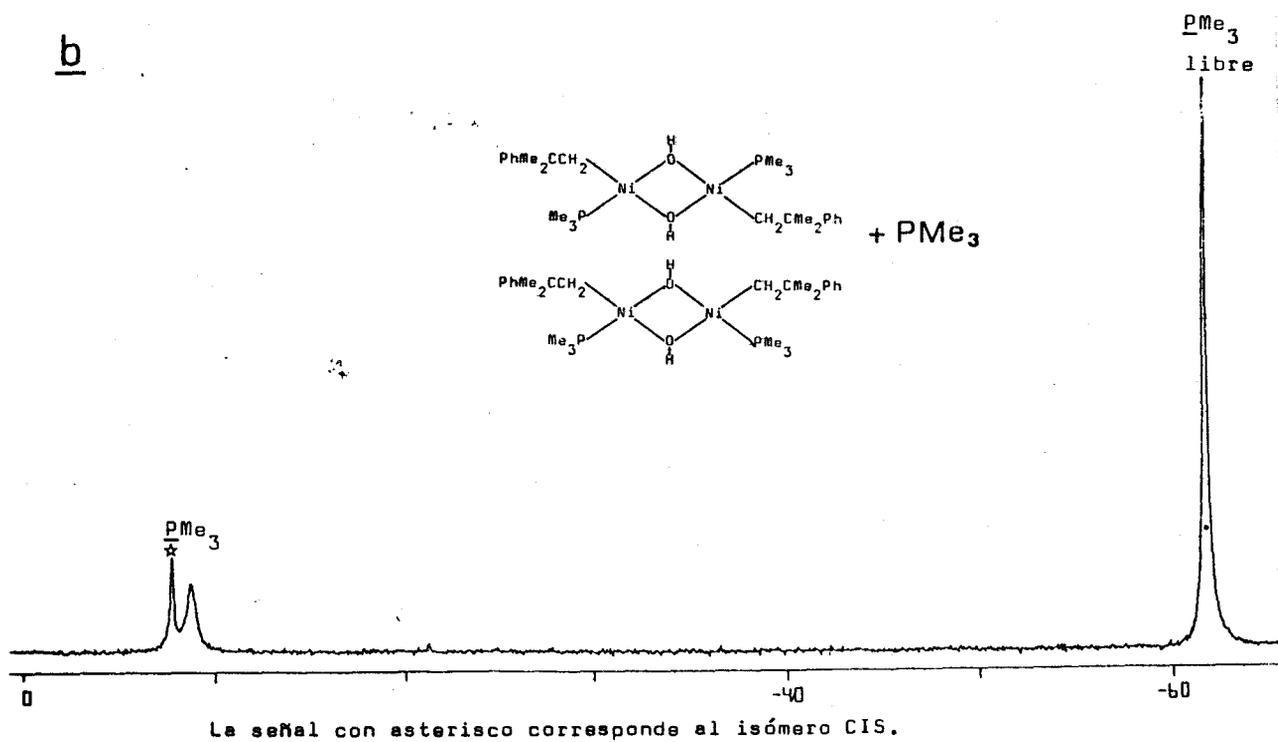
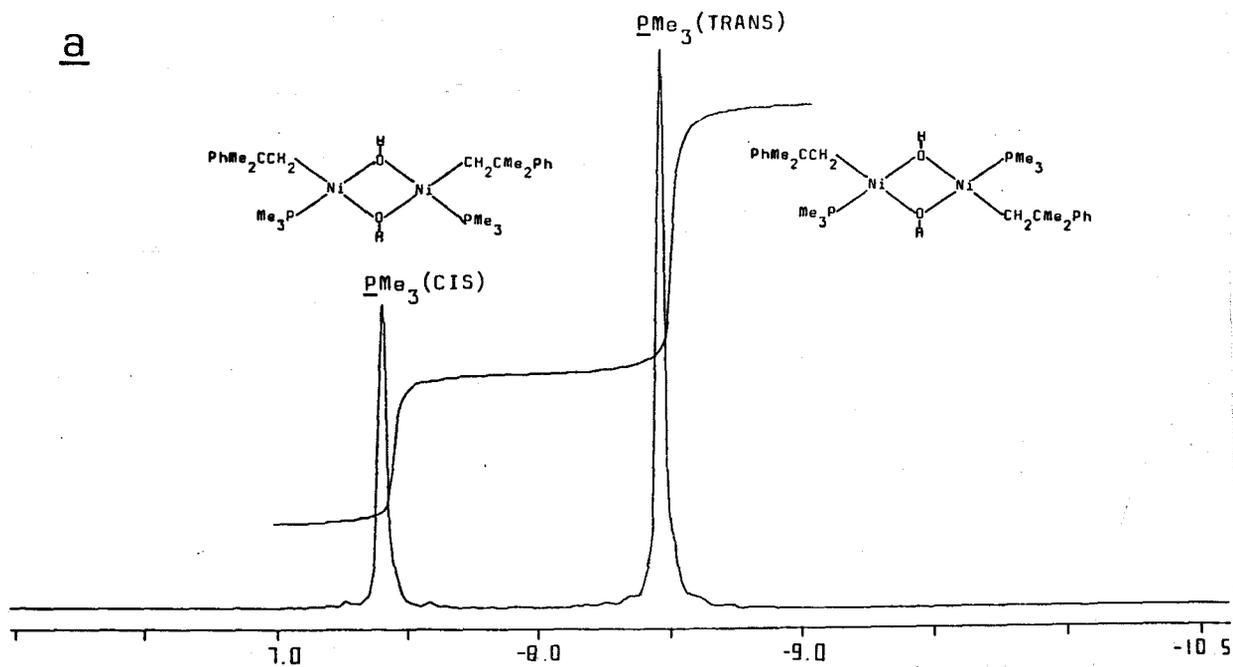
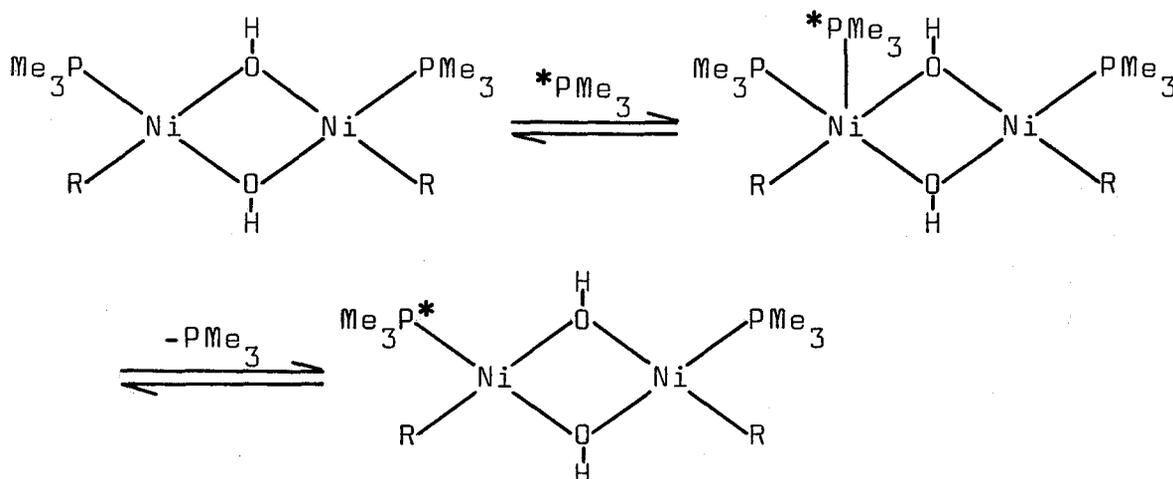


FIGURA 6.-a) Espectro de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) del compuesto 14 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz).  
 b) Idem en presencia de  $\text{PMe}_3$ .

$[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$ , 14, consiste de dos singuletes algo anchos a  $-7.5$  y  $-8.5$  ppm, los cuales se ensachan considerablemente (Figura 6b) al registrar el espectro en presencia de  $\text{PMe}_3$  libre. El proceso se puede representar de la forma siguiente:



En contraste con el comportamiento exhibido por los complejos 13 y 14, el derivado de bencilo,  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$ , 15, existe en disolución únicamente en la forma trans (Figura 7). Así, el grupo hidroxilo origina un singulete a  $-4.8$  ppm, mientras que los protones metilénicos  $\text{Ni-CH}_2$  y metálicos  $\text{PMe}_3$  dan lugar a sendos dobletes centrados a  $0.81$  ( $^3J_{\text{HP}}=6.0$  Hz) y  $0.46$  ppm ( $^2J_{\text{HP}}=7.2$  Hz). En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , asimismo representado en la Figura 7, aparece un singulete ancho a  $-6.8$  ppm para el átomo de carbono metilénico,  $\text{Ni-CH}_2$ , un doblete a  $12.1$  ppm para los ligandos  $\text{PMe}_3$  y varias señales entre  $121.5$  y  $151.8$  ppm correspondientes a los átomos de carbono aromáticos.

Los compuestos binucleares  $[\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$  pueden coexistir en disolución con pequeñas cantidades de las especies monoméricas " $\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)(\text{OH})$ " o " $\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)_2(\text{OH})$ ", resultantes de la disociación de los dímeros o del ataque de  $\text{PMe}_3$  sobre éstos o los monómeros coordinativamente insaturados que resultan. Esta suposición se ha confirmado mediante la formación de  $\mu$ -hi-

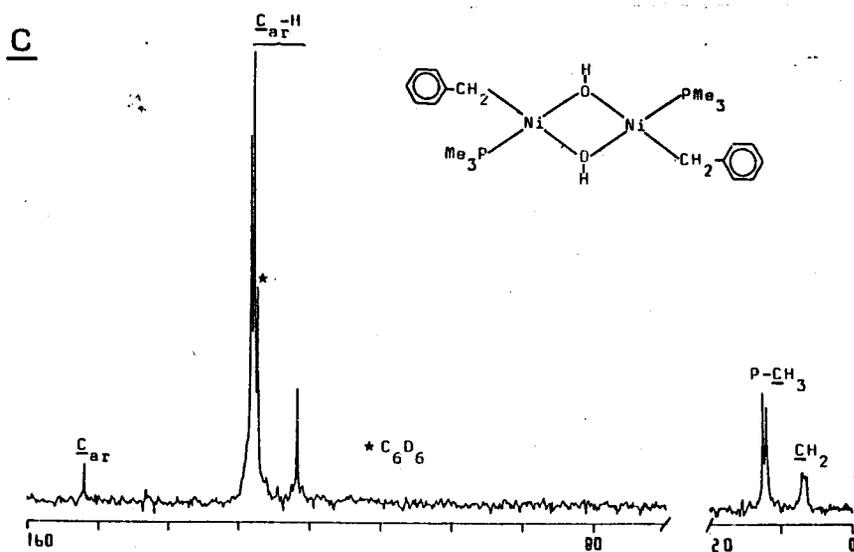
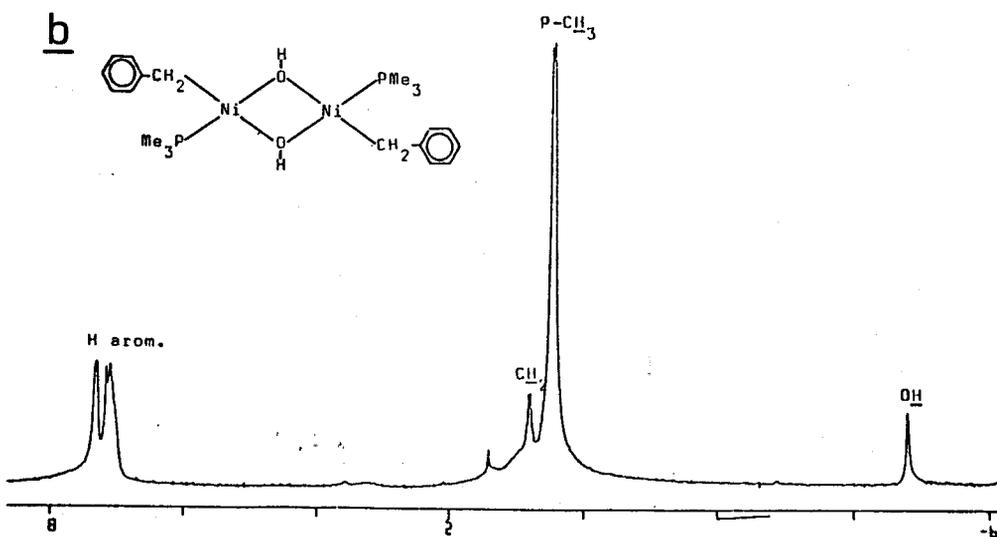
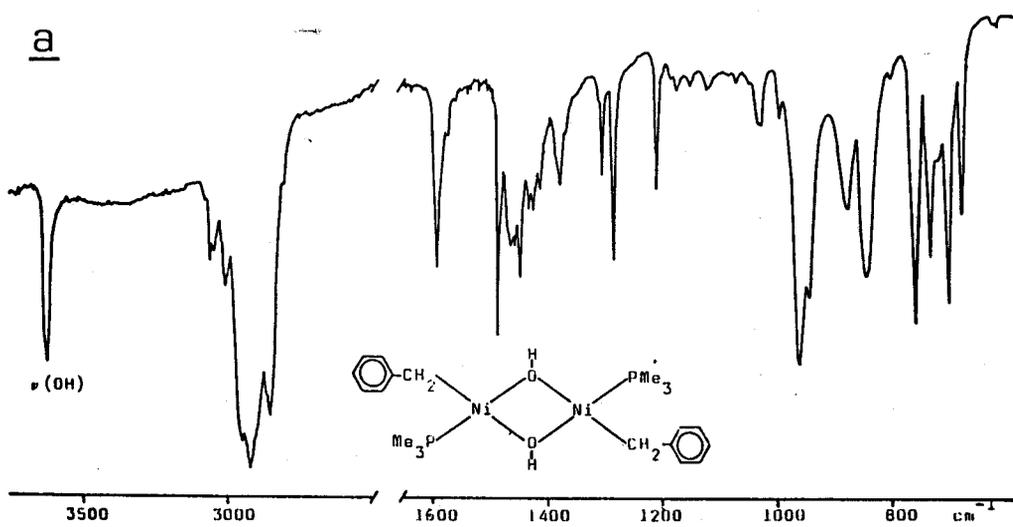
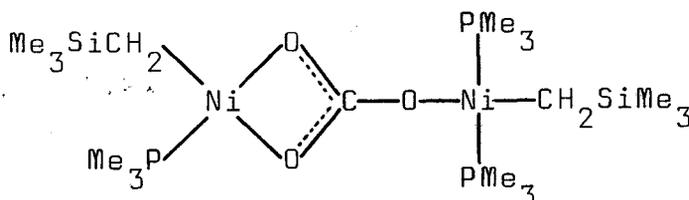


FIGURA 7.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c) del compuesto 15. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

droxo derivados mixtos  $\text{Ni}_2(\text{R})(\text{R}')(\text{PMe}_3)_2(\mu_2\text{-OH})_2$ , al mezclar disoluciones de las especies  $[\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$  y  $[\text{Ni}(\text{R}')(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})]_2$ : el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de una mezcla en  $\text{C}_6\text{D}_6$  de los complejos 14 y 15, registrado inmediatamente después de la mezcla, presenta, además de las señales debidas a los complejos de partida, otras asignables a los isómeros cis y trans de la especie mixta  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)(\mu_2\text{-OH})_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)$ .

Como se indicó al comienzo de este apartado, la interacción de los pirrolil derivados  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{X}_2)(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{X}=\text{H}$ , 3;  $\text{Me}$ , 4) con  $\text{CO}_2$  (2-3 atm), en éter de petróleo, a la temperatura ambiente produce un sólido cristalino, de color rojo, para el que los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos indican formulación  $\text{Ni}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}^3\text{-CO}_3)$ , 18. El espectro de IR de esta sustancia (Figura 8a) muestra, ade-



más de las absorciones debidas a los grupos alquilo o fosfina, una banda intensa a  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ , que sugiere la existencia de un ligando carbonato. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 8b) origina singuletes anchos para todos los protones existentes en la molécula compleja, lo que demuestra la existencia de algún proceso de intercambio de los ligandos  $\text{PMe}_3$  con trazas de  $\text{PMe}_3$  que puedan existir en disolución, hecho que por otra parte se presenta con frecuencia en los compuestos organometálicos de níquel de los tipos que se describen en esta Memoria. De manera similar, en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , también representado en la figura 8, se observan dos señales muy anchas, centradas a  $\delta$  -4.1 y -16.1 ppm, con relación aproximada de intensidades

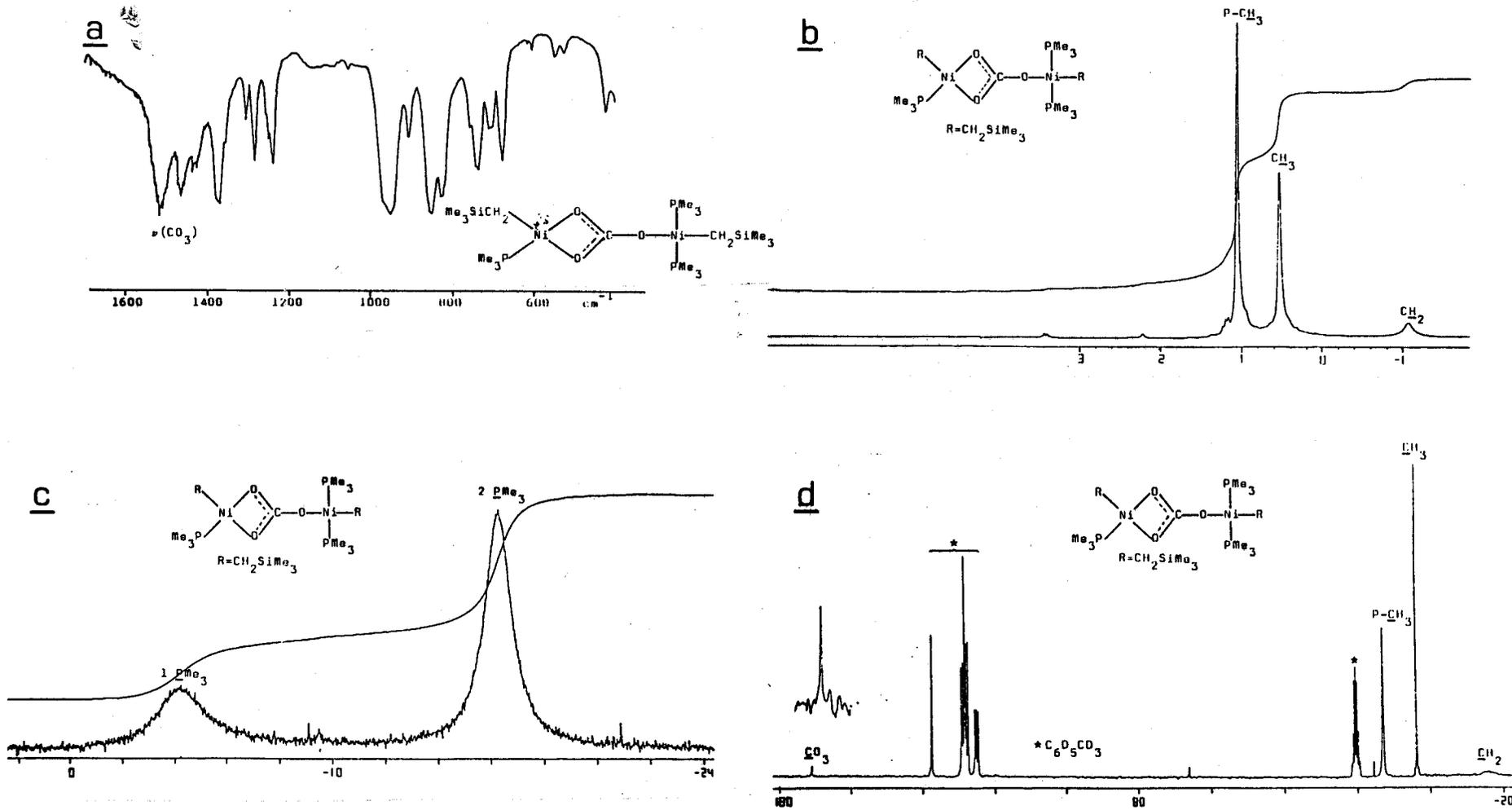
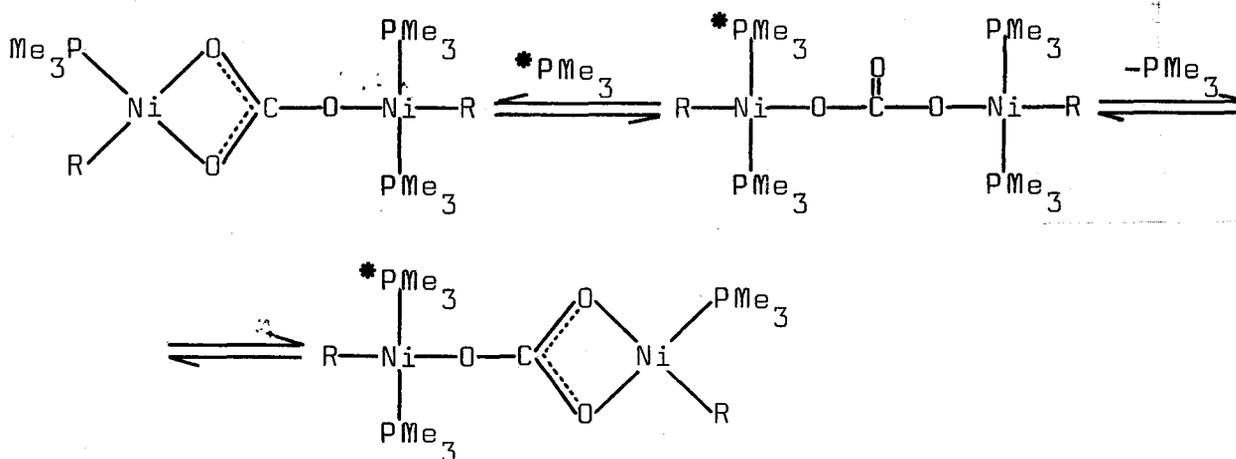


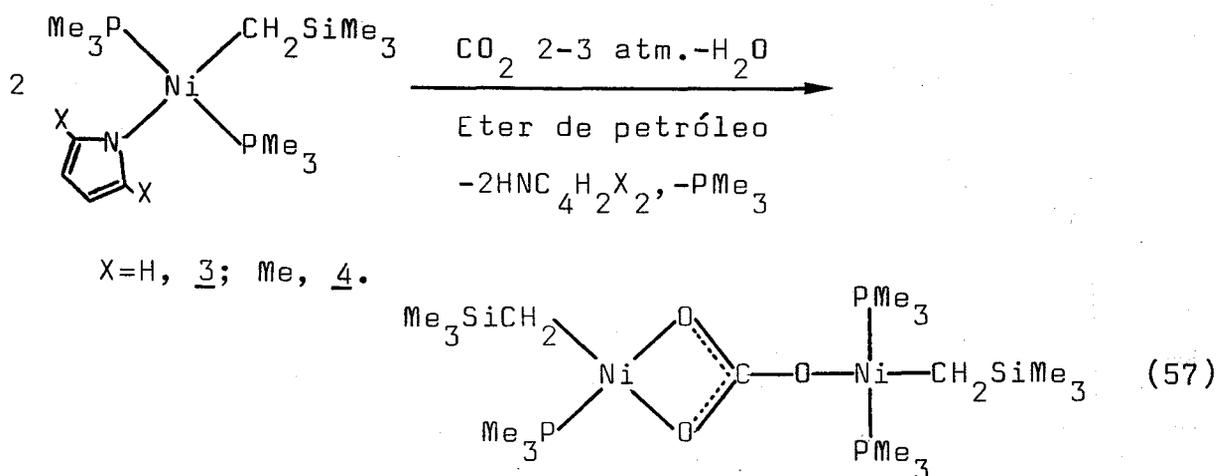
FIGURA 8.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (c) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (d) del compuesto 18 ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ).

1:2. Resulta pues evidente la existencia de dos tipos de ligandos  $\text{PMe}_3$  en la molécula compleja con desplazamientos químicos muy diferentes, lo que permite su diferenciación, a pesar del proceso de intercambio en el que se encuentran implicadas. Dicho proceso se pone muy claramente de manifiesto al registrar los espectros de  $^{31}\text{P}$  de estas sustancias en presencia de  $\text{PMe}_3$ , añadida de manera deliberada. El derivado de neofilo,  $\text{Ni}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)^{15}$ , presenta señales a  $-3.7$   $-17.5$  ppm ( $\sim 1:2$ ) debidas a los dos tipos de ligando fosfina. En presencia de un exceso de  $\text{PMe}_3$  dichas absorpciones desaparecen, observándose en su lugar una señal muy ancha, en las proximidades de la frecuencia de resonancia característica de la trimetilfosfina libre. El mencionado proceso dinámico, que permite el intercambio de los ligandos  $\text{PMe}_3$ , se podría representar como sigue:

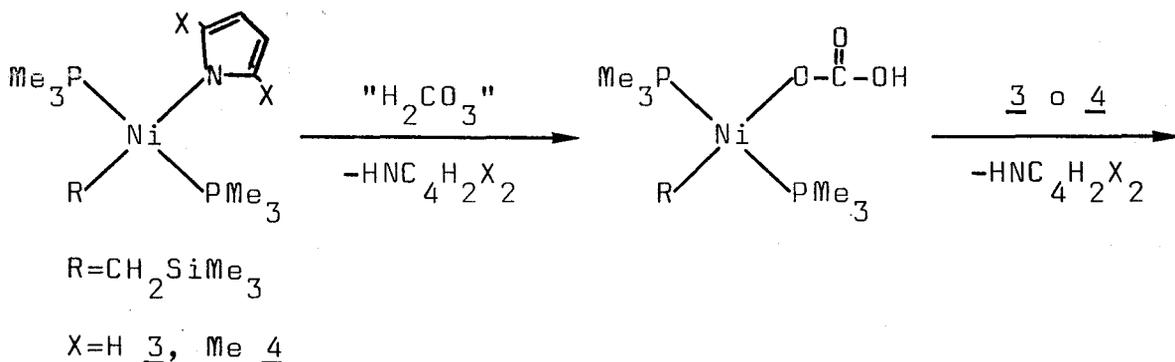


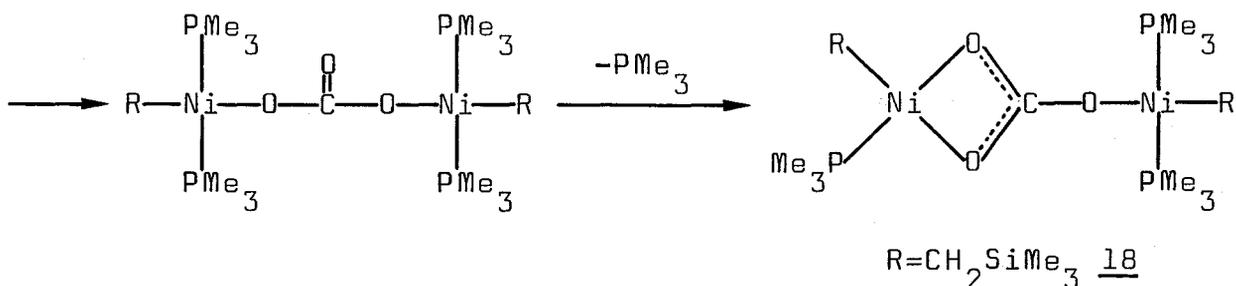
El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 8d) presenta, como era de esperar, dos singuletes anchos a  $-16.2$  y  $12.7$  ppm para los átomos de carbono de los grupos  $\text{Ni-CH}_2$  y  $\text{PMe}_3$  y otro singulete, algo más agudo, a  $\delta 3.4$  ppm para los grupos metilo del ligando alquílico. La presencia de un ión carbonato en este compuesto se confirma por la observación de una señal poco intensa a  $170.7$  ppm. Todos estos datos permiten formular el compuesto como un

carbonato binuclear, con estructura similar a otros carbonatos de rodio y paladio descritos con anterioridad<sup>55</sup>, suposición que se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X, realizado con independencia a este trabajo<sup>56</sup>. El mencionado complejo se produce por acción del  $\text{CO}_2$  y del agua (es decir,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) sobre los pirrolilos de partida, de acuerdo con la reacción 57.

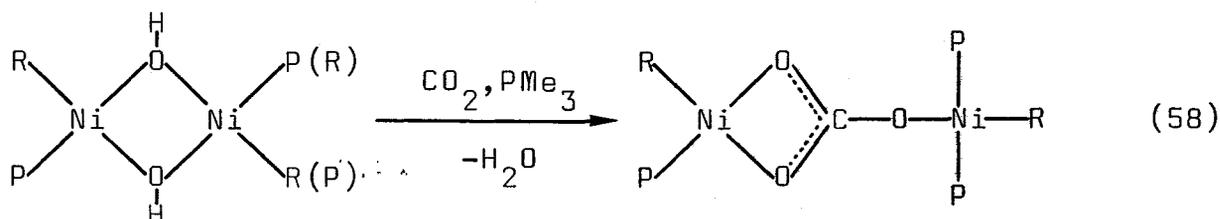


Aunque dicho compuesto no se forma por reacción directa de los pirrolilos complejos con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , puede no obstante sintetizarse por interacción con  $\text{NaHCO}_3$ . Tanto esta última transformación como la reacción con  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , se pueden considerar procesos ácido-base consistentes en la acción de un ácido débil, probablemente  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , sobre el enlace Ni-N. Es posible que la reacción tenga lugar con formación de un hidrógenocarbonato complejo intermedio<sup>57</sup>,  $\text{Ni}(\text{O}_2\text{COH})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$ , como se muestra en el esquema:

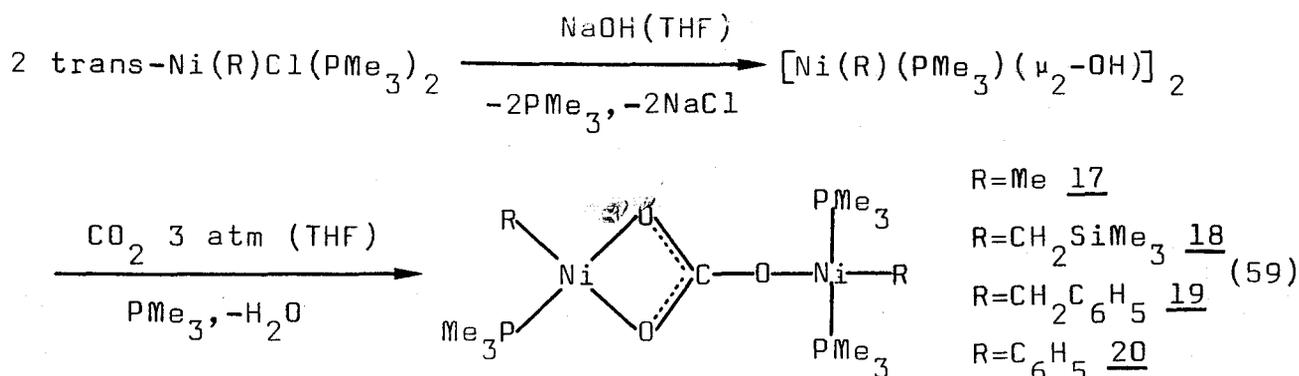


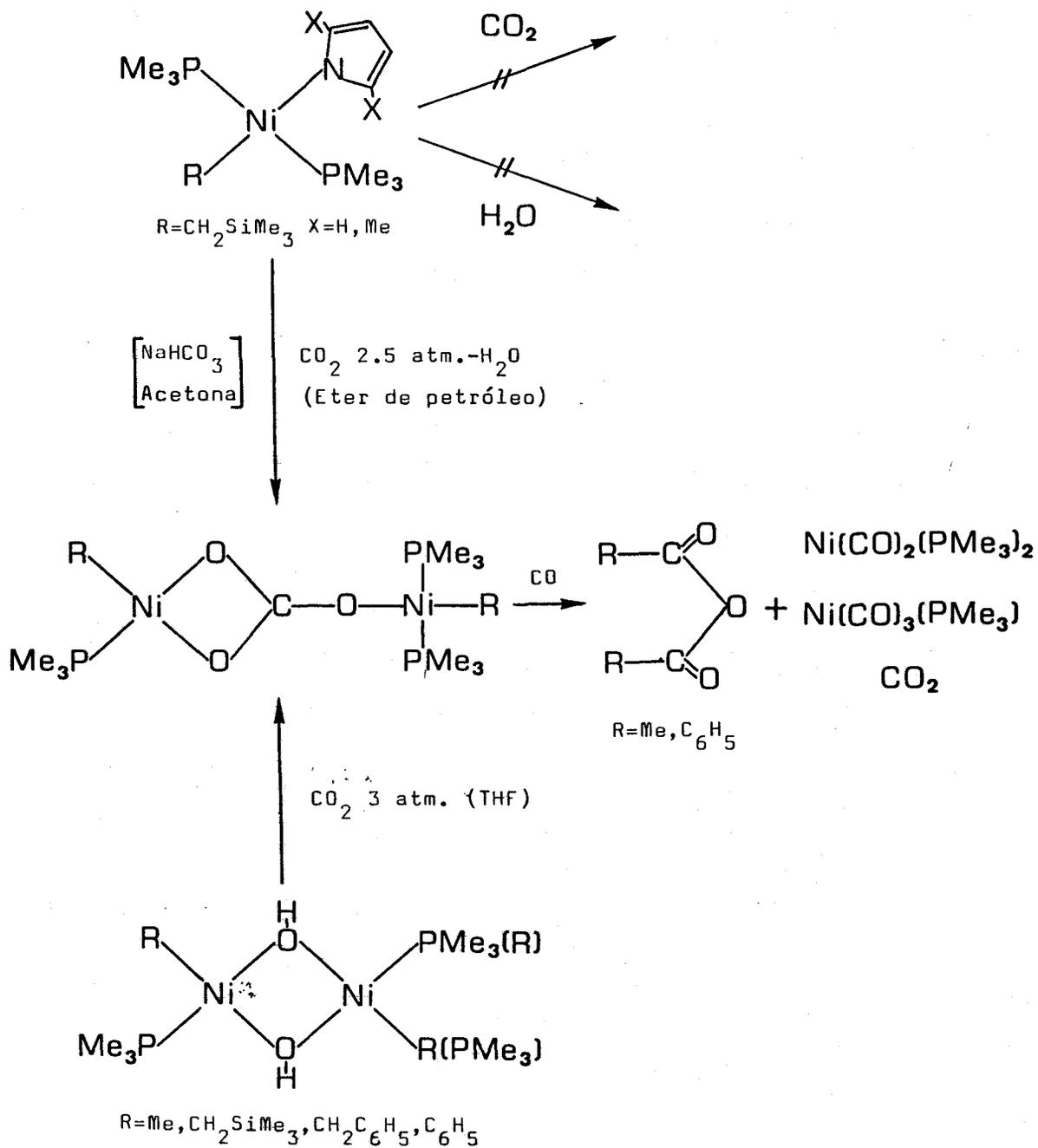


Los procedimientos anteriormente descritos para la síntesis del complejo 18, no tienen carácter general, y no pueden en consecuencia aplicarse para la preparación de otros compuestos similares, conteniendo grupos alquilo diferentes. En cambio, todos los hidroxocomplejos descritos al comienzo de este apartado, se combinan con facilidad con CO<sub>2</sub> (Esquema 2), con formación de los correspondientes carbonatos binucleares, de acuerdo con la ecuación 58. Para evitar pérdidas innecesarias



de fosfina, y simplificar el procedimiento de síntesis en la medida de lo posible, se pueden transformar los cloroalquilde-derivados Ni(R)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en los carbonatos correspondientes Ni<sub>2</sub>(R)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, sin aislar los hidroxocomplejos intermedios, haciendo reaccionar los alquilo con NaOH en THF, a la temperatura ambiente, y a continuación con CO<sub>2</sub> (3 atm), previa separación del exceso de álcali, como se indica en la ecuación 59.





ESQUEMA 2.-Síntesis y reactividad frente a CO de  $\mu_2$ - $\eta^3$ -carbonato complejos de Ni(II).

Las Tablas 6 y 7 contienen los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para estos compuestos, los cuales son sólidos cristalinos, inestables al aire, especialmente en disolución, y solubles en los disolventes orgánicos comunes. Sus espectros de IR muestran, en todos los casos, una banda intensa en las proximidades de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del ligando carbonato.

Los estudios de RMN realizados con los carbonatos 18-20 demuestran que, análogamente a lo observado para el derivado de trimetilsililmetilo, 18, dichos complejos experimentan procesos de intercambio de los ligandos  $\text{PMe}_3$  en disolución, aunque la velocidad del proceso, a la temperatura ambiente, varía lógicamente de unos compuestos a otros. Las Figuras 9 y 10 recogen diversos espectros de RMN registrados para estos complejos. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del derivado de bencilo, 19, son similares a los del complejo 18 recogidos en la Figura 8. Por el contrario, el espectro de  $^{31}\text{P}$  (no incluido en la Figura 9) consiste de una única señal ancha, centrada a  $-12.3\text{ ppm}$ , lo que indica que el ya referido proceso de intercambio de los ligandos  $\text{PMe}_3$  es más rápido en este compuesto que en el 18. El mismo fenómeno, aunque más acentuado, se observa en el derivado de metilo, 17, (Figura 10), en el que los grupos  $\text{PMe}_3$  originan dobletes en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y una única señal en el de  $^{31}\text{P}$  (Tabla 7).

### III.2.1. Reacción de los compuestos $\text{Ni}_2(\text{R})_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)$ , 17-20, con CO.

En un trabajo realizado en nuestro Departamento, de manera casi simultánea al que se describe en esta Memoria, y presentado con algunas fechas de antelación respecto a éste<sup>15</sup>, se

TABLA 6

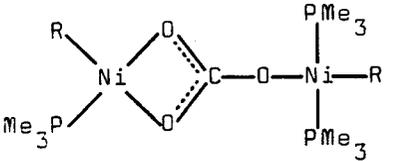
DATOS ANALITICOS Y DE ESPECTROSCOPIA IR CORRESPONDIENTES A  $\mu_2-\eta^3$ -CARBONATO COMPLEJOS DE Ni(II)

COMPUESTO	COLOR	ANALISIS (%) <sup>a</sup>		$\nu(\text{CO}_3)$ <sup>b</sup>
		<u>C</u>	<u>H</u>	
$\text{Ni}_2(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2-\eta^3-\text{CO}_3)$	amar. marrón	33.1 (33.1)	7.6 (7.6)	1510f
$\text{Ni}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2-\eta^3-\text{CO}_3)$	rojo oscuro	36.4 (37.2)	8.4 (8.4)	1510f
$\text{Ni}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2-\eta^3-\text{CO}_3)$	naranja	48.7 (49.0)	7.0 (7.0)	1510f
$\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2-\eta^3-\text{CO}_3)$	amarillo	-	-	1510f

a) Los valores calculados figuran entre paréntesis. b) En  $\text{cm}^{-1}$ , suspensión en nujol.

TABLA 7

DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  Y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CORRESPONDIENTES A  $\mu_2\text{-}\eta^3$ -CARBONATO COMPLEJOS DE Ni(II)

	PMe <sub>3</sub>			CO <sub>3</sub>	R
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{31}\text{P}$		
R=CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> a	1.06sa	12.7sa	-16.1sa (2P) -4.1sa (1P)	170.7s	$^1\text{H}$ : -1.06 (sa, 4H, CH <sub>2</sub> ) 0.53 (sa, 18H, Me <sub>3</sub> ) $^{13}\text{C}$ : -16.2 (sa, CH <sub>2</sub> ) 3.4 (s, Me <sub>3</sub> )
R=Me	0.86d J* <sub>HP</sub> =8.4	12.0d J <sub>CP</sub> =24.8	-10.7sa	170.8s	$^1\text{H}$ : -0.76 (s, 6H, Me) $^{13}\text{C}$ : -20.2 (s, Me)
R=CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.80sa	12.0d J <sub>CP</sub> =14.6	-12.3sa	170.2s	$^1\text{H}$ : 1.55 (sa, 4H, CH <sub>2</sub> ) 7.1-7.9 (m, 10H, C <sub>ar</sub> -H) $^{13}\text{C}$ : 4.9 (sa, CH <sub>2</sub> ); 123.0, 128.0, 129.1 (s, 1, 2 y 2C, C <sub>ar</sub> -H); 148.9 (s, C <sub>ar</sub> )
R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.74sa	12.0sa	-12.0sa	170.4s	$^1\text{H}$ : 6.7-7.0 (mc, 10H, C <sub>ar</sub> -H) $^{13}\text{C}$ : 121.8, 125.8, 137.1 (s, 1, 2 y 2C, C <sub>ar</sub> -H); 150.6 (s, C <sub>ar</sub> )

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ en ppm, J en Hz. \*J aparente. a) C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>. b) mc: multiplete complejo.

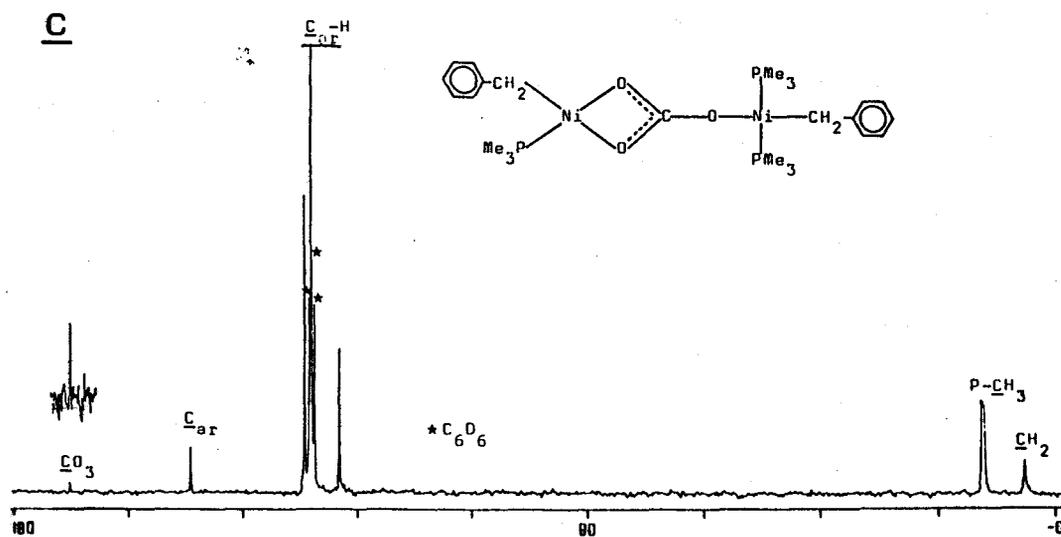
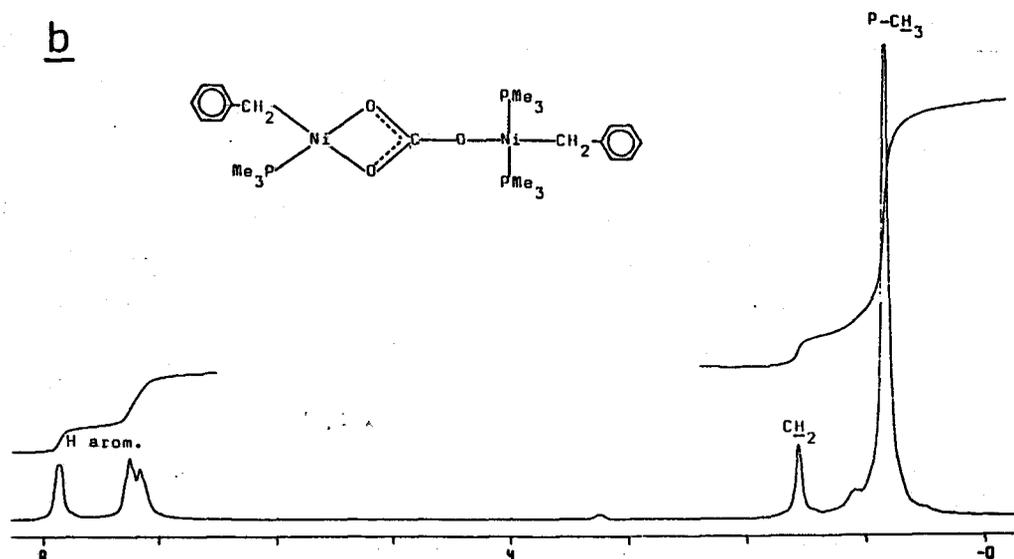
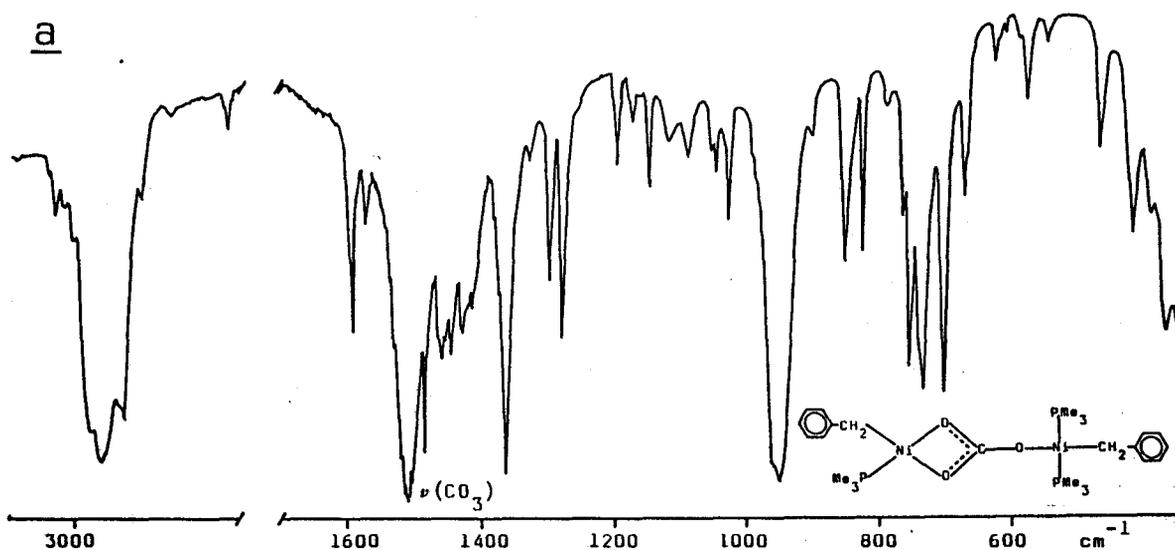


FIGURA 9.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c) del compuesto 19 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

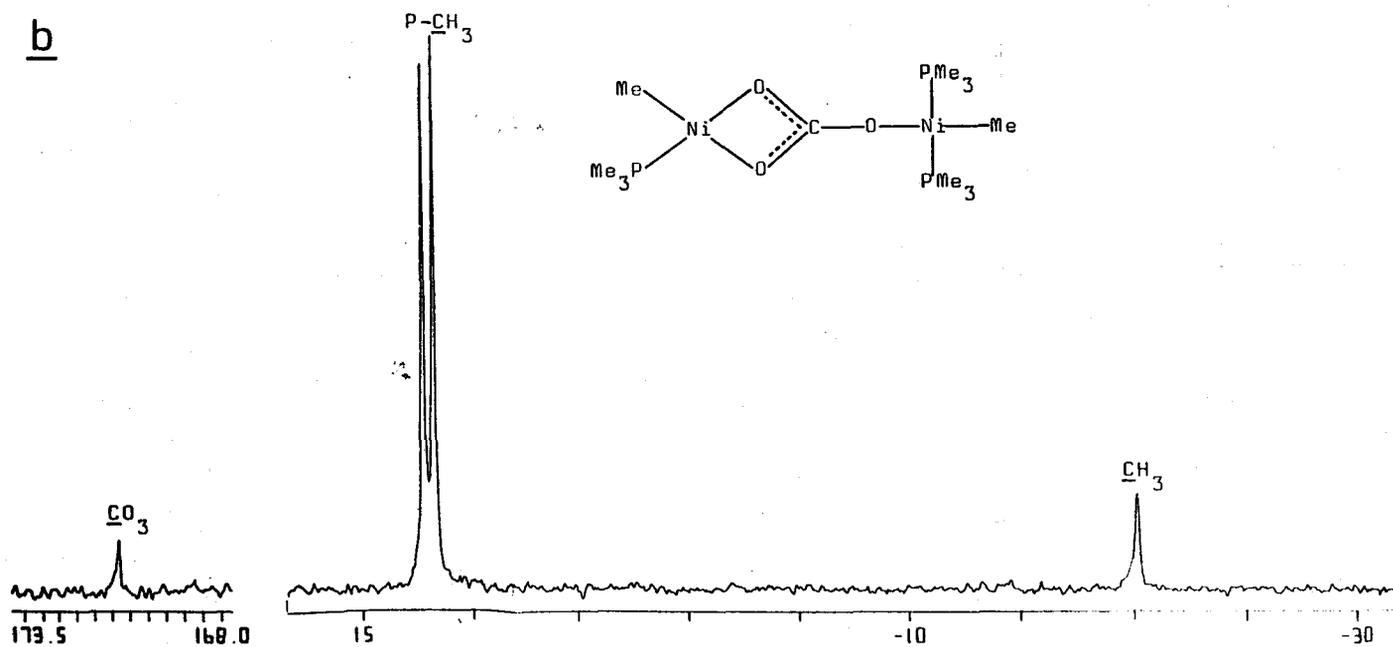
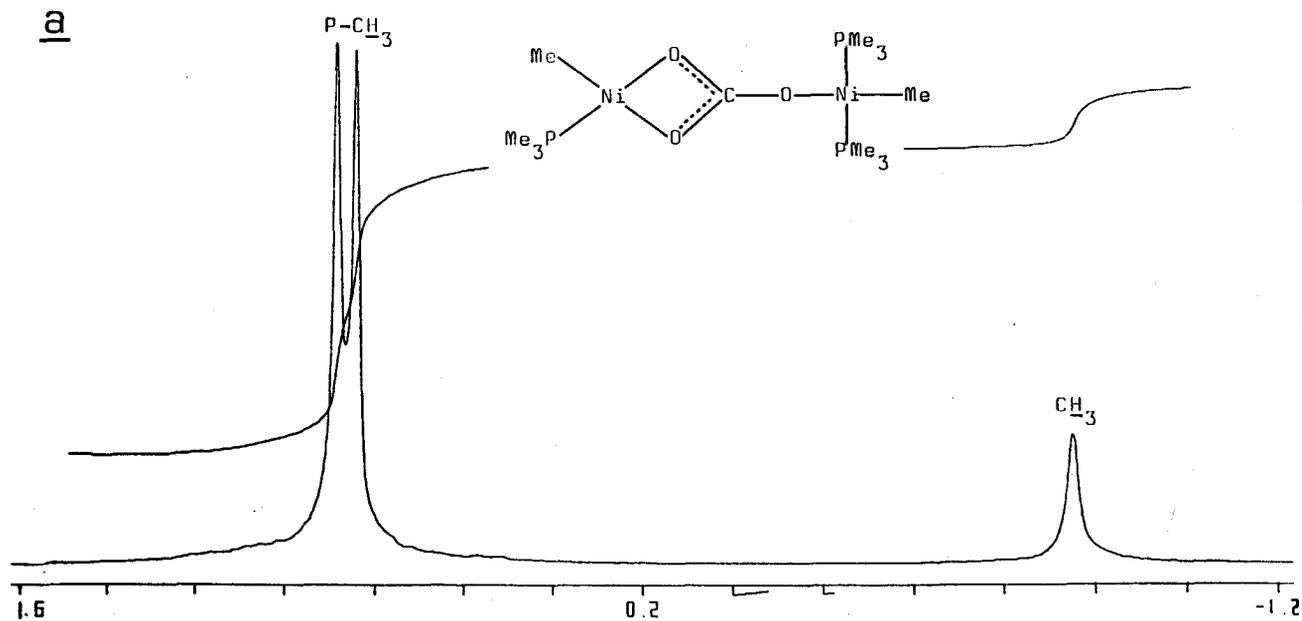
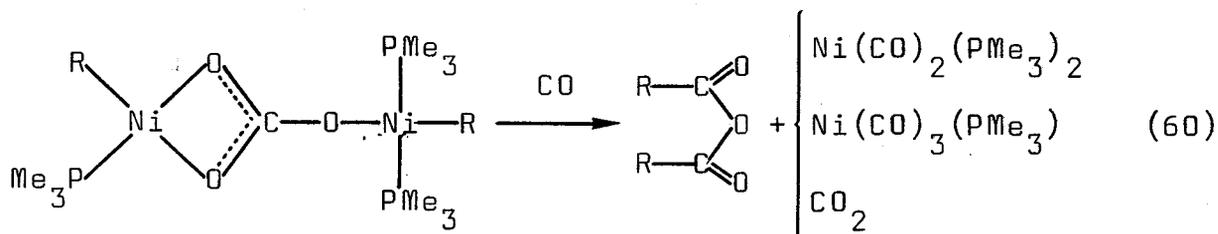


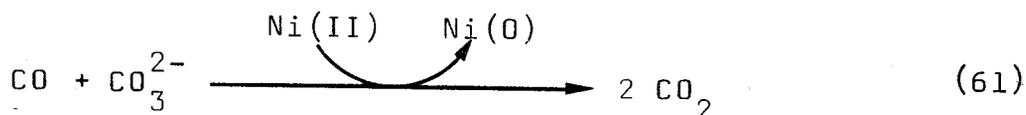
FIGURA 10.-Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (b) del compuesto 17 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

demonstró que el carbonato de neofilo,  $\text{Ni}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_3$  ( $\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3$ ), reacciona con CO, en condiciones suaves, con formación de los complejos de Ni(0),  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)$ , evolución de dióxido de carbono y producción del anhídrido  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ . Los experimentos realizados con dicho carbonato complejo, utilizando una muestra enriquecida en  $^{13}\text{C}$  en el ligando  $\text{CO}_3^{2-}$ , demostraron que el  $\text{CO}_2$  que se desprende en la reacción proviene del grupo carbonato <sup>58</sup>.

La disponibilidad de los carbonato complejos 17-20, ha permitido comprobar la aplicabilidad general de la mencionada transformación. Los compuestos  $\text{Ni}_2(\text{R})_2(\text{PMe}_3)_3(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-CO}_3)$  reaccionan con CO, en condiciones suaves con formación de los correspondientes anhídridos con rendimientos prácticamente cuantitativos (ecuación 60):



Los datos espectroscópicos que han servido de base para la identificación de los productos de la reacción, se recogen en la sección II (Materiales y Métodos Experimentales) de esta Memoria. El proceso corresponde, en un sentido formal, a una reacción de "comproporción" (inversa a la desproporción) oxidativa de monóxido de carbono e ión carbonato (ecuación 61),



para producir dos moléculas de  $\text{CO}_2$ , inducida por el complejo de Ni(II). Una de las moléculas de  $\text{CO}_2$  se desprende en forma libre, mientras que la otra se incorpora a la función anhídrido.

Por último conviene señalar que los intentos de llevar a cabo la síntesis de anhídridos mixtos,  $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-R'$ , han resultado infructuosos, debido probablemente a que, como se especificó al comienzo de este apartado, los hidróxidos mixtos,  $\text{Ni}_2(\text{R})(\text{R}')(\text{PMe}_3)_2(\text{OH})_2$ , se encuentran en equilibrio con los análogos simétricos.

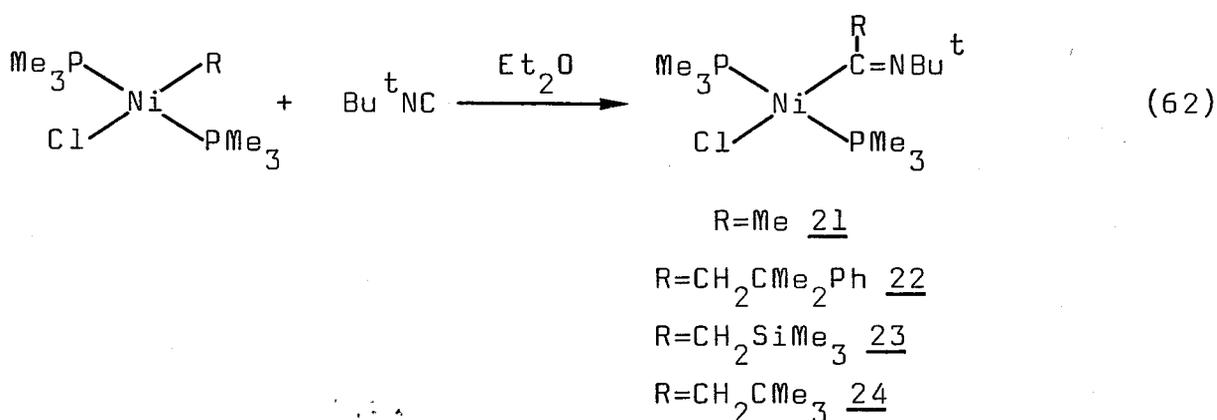
### III.3. IMINOACIL DERIVADOS DE Ni(II).

En trabajos realizados con anterioridad en nuestro Departamento se han investigado las reacciones de inserción del monóxido de carbono en los enlaces Ni-C de diversos alquil complejos de composición  $\text{Ni}(\text{R})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , con formación, en todos los casos estudiados, de monohaptoacilos,  $\text{Ni}(\text{COR})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , en los que no existe interacción entre el ión central y el átomo de oxígeno acílico. Con el fin de extender las mencionadas investigaciones al proceso análogo de inserción de isonitrilos,  $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ , isoelectrónicos con el CO, se han llevado a cabo las reacciones del terc-butylisonitrilo,  $\text{CNBu}^t$ , con diversos alquil complejos de Ni(II), las cuales han permitido el aislamiento de varios monohapto- y dihaptoiminoacilos de composición  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{R})=\text{NBu}^t)\text{X}(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{R})=\text{NBu}^t)\text{X}(\text{PMe}_3)$ , respectivamente (compuestos 21 á 32). Se han estudiado asimismo algunas propiedades químicas de estos compuestos, en particular la sustitución nucleofílica del ligando X por  $\text{S}_2\text{CNR}_2$  y  $\text{C}_5\text{H}_5$  (compuestos 33-35), y la protonación para producir aminocarbenos catiónicos (compuestos 36 á 43). Finalmente se considerará también en este apartado la formación de poliisonitril complejos, que resultan de un proceso de inserción múltiple de  $\text{CNBu}^t$  en los enlaces Ni-C (compuestos 44 y 45). Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para estos compuestos se recogen en

las Tablas 8-17, y las reacciones investigadas en los Esquemas 3 y 4.

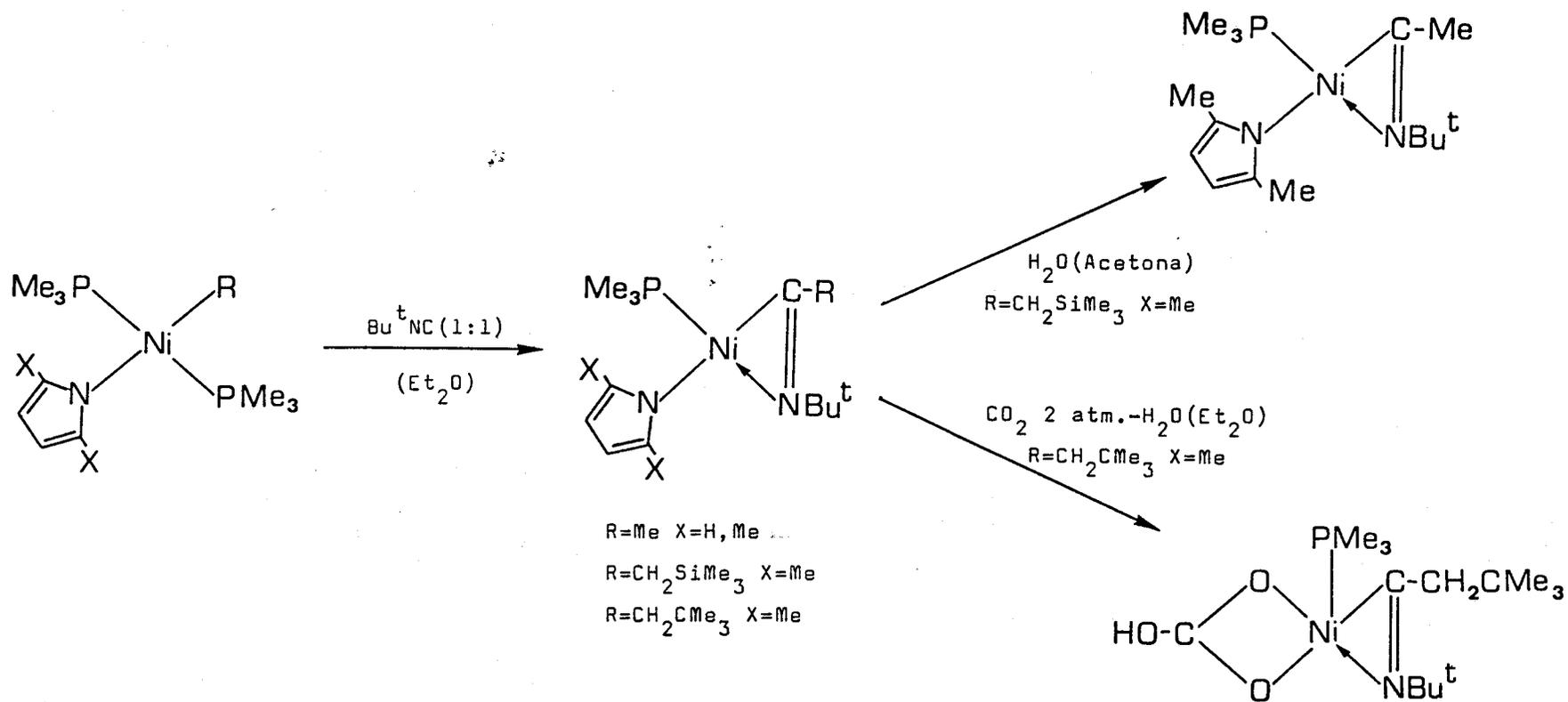
### III.3.1. Síntesis y caracterización de iminoacil derivados.

La interacción de los cloroalquilos  $\text{Ni}(\text{R})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  y  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ) con un equivalente de  $\text{Bu}^t\text{NC}$ , en  $\text{Et}_2\text{O}$ , a bajas temperaturas, conduce a nuevos complejos que pueden aislarse en forma de sólidos cristalinos, de color rojo o amarillo, con rendimientos elevados (ecuación 62).

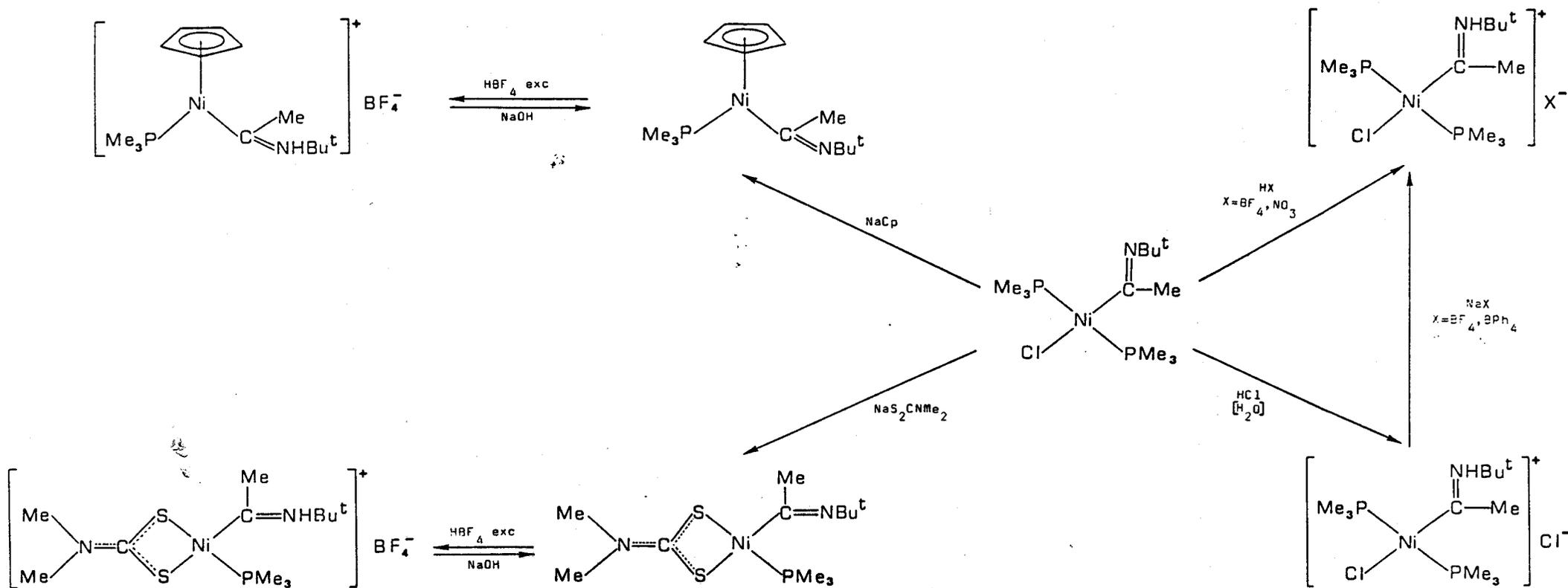


Los datos espectroscópicos (IR y RMN) sugieren que el isocianuro se inserta en el enlace Ni-C de manera similar a la observada para el monóxido de carbono.

Los espectros de IR de estos compuestos, presentan, además de las bandas características de los grupos  $\text{PMe}_3$  y alquilo, dos bandas de intensidad media en las proximidades de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 11), que pueden atribuirse a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$  del ligando  $\eta^1$ -iminoacilo,  $-\text{C}(\text{R})=\text{NBu}^t$ . El desdoblamiento de esta banda se debe probablemente a efectos de empaquetamiento de las moléculas. La disposición trans de los grupos  $\text{PMe}_3$  se demuestra por la equivalencia de dichos ligandos, evidenciada por la aparición de un singulete en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  (Tabla 9) y de tripletes para los proto-



ESQUEMA 3.-Síntesis y reactividad de iminoacil-pirrolil derivados de Ni(II).



ESQUEMA 4.-Reactividad de iminoacil derivados de Ni(II).

TABLA 8

DATOS ANALITICOS Y DE ESPECTROSCOPIA IR CORRESPONDIENTES A IMINOACIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	COLOR	ANALISIS (%) <sup>a</sup>		$\nu$ (C=N) <sup>b</sup>
		C	H	
$\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$	naranja	-	-	1620m, 1590f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$	rojo	-	-	1590f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$	rojo	-	-	1635m, 1615f, 1595m
$\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$	amarillo	54.0 (54.5)	8.6 (8.6)	1620f, 1600m
$\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)$	naranja marrón	-	-	1720f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)$	amarillo	-	-	1730f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)$	rojo	40.7 (40.8)	7.7 (7.6)	1620m, 1590f c
$\text{CpNi}(\text{C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\text{PMe}_3)$	rojo oscuro	-	-	1620f, 1590f
$\text{CpNi}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})=\text{NBu}^t)(\text{PMe}_3)$	rojo oscuro	66.2 (66.4)	8.8 (8.7)	1635f
$\text{NiCl}[(\text{Bu}^t\text{N}=\text{C})_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})]\text{Bu}^t\text{NC}$	rojo	63.2 (63.3)	8.6 <sup>d</sup> (8.5)	1630f, 1600f e
$\text{NiCl}[(\text{Bu}^t\text{N}=\text{C})_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]\text{Bu}^t\text{NC}$	rojo	56.5 (56.1)	9.1 (9.1)	1685m, 1565m 1650m, 1620f <sup>f</sup>

a) Los valores calculados figuran entre paréntesis. b) En  $\text{cm}^{-1}$ , suspensión en nujol.

c)  $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$  1535f. d) N 11.2(10.5). e)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})(\text{CNBu}^t \text{ terminal})$  2160f. f)  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})(\text{CNBu}^t \text{ terminal})$  2180f.

TABLA 9

DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A IMINOACIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$		$\text{Bu}^t$	R
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$		
	1.04sa	-16.4s	1.68s	2.15(sa, 3H, <u>Me</u> )
	1.05t $J_{\text{HP}}^* = 3.4$	-17.2s	1.59s	0.18(s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 2.01(s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> )
	1.13t $J_{\text{HP}}^* = 3.2$	-18.7s	1.61s	1.14(s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 2.51(s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> )
	1.00t $J_{\text{HP}}^* = 3.5$	-18.0s	1.56s	1.59(s, 6H, <u>Me</u> <sub>2</sub> ) 2.91(s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> ) 7.0-7.5(m, 5H, <u>C</u> <sub>ar</sub> -H)
	1.02d $^2J_{\text{HP}} = 8.4$	-4.5s	1.27s	-0.08(s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 1.75(s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> )
	1.05d $^2J_{\text{HP}} = 8.3$	-6.5s	1.30s	0.78(s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 2.08(s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> )

.../...

TABLA 9 (CONT)

DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A IMINOACIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$		$\text{Bu}^t$	R
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$		
<p>a</p>	0.87d $^2J_{\text{HP}}=8.2$	-8.2s	1.96s	2.53(s, 3H, <u>Me</u> )
<p>b</p>	0.72d $^2J_{\text{HP}}=8.8$	-4.2s	1.57s	2.40(s, 3H, <u>Me</u> )
<p>c</p>	0.71d $^2J_{\text{HP}}=8.8$	-5.7s	1.31s	1.46, 1.56(s, 3 y 3H, <u>Me</u> <sub>2</sub> ) 2.71, 3.45(Sist. AB, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^2J_{\text{AB}}=17.3$ ); 7.0-7.5(m, 5H, <u>C</u> <sub>ar</sub> -H)

$\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. \*J aparente. a) 2.54, 2.56(s, 3 y 3H, S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>). b) 5.14(s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). c) 5.12(s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>).

TABLA 10

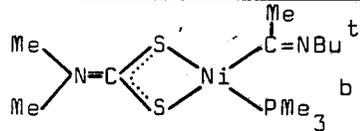
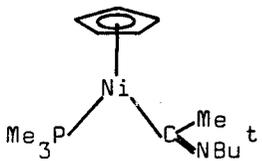
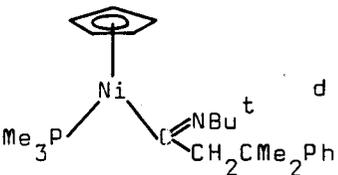
DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A IMINOACIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	PMe <sub>3</sub>	-C(R)=NBu <sup>t</sup>			
		Me	<u>C</u> Me <sub>3</sub>	- <u>C</u> (R)=	R
	13.9t $J_{\text{CP}}^* = 13.0$	31.6s	55.7s	186.3t $^2J_{\text{CP}} = 25.0$	31.9(t, <u>Me</u> , $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ )
	13.7t $J_{\text{CP}}^* = 13.0$	31.2s	55.7s	189.1t $^2J_{\text{CP}} = 24.3$	0.5(s, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 37.3(t, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ )
	14.6t $J_{\text{CP}}^* = 13.5$	31.0s	56.5s	186.4t $^2J_{\text{CP}} = 22.2$	30.3(s, <u>Me</u> <sub>3</sub> ); 33.2(s, <u>C</u> -Me) 57.5(t, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^3J_{\text{CP}} = 7.7$ )
	13.7t $J_{\text{CP}}^* = 13.1$	30.8s	55.8s	184.3t $^2J_{\text{CP}} = 21.8$	28.6(s, <u>Me</u> <sub>2</sub> ); 41.5(s, <u>C</u> -Me); 58.2(t, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ ); 125.2, 126.6, 127.5 (s, 1, 2 y 2C, <u>C</u> <sub>ar</sub> -H); 150.8(s, <u>C</u> <sub>ar</sub> )
	15.1d $^1J_{\text{CP}} = 26.4$	29.3s	a	170.0d $^2J_{\text{CP}} = 13.5$	-0.8(s, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 20.4(d, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^3J_{\text{CP}} = 5.8$ )
	15.7d $^1J_{\text{CP}} = 27.0$	29.3s	59.1d $^3J_{\text{CP}} = 4.2$	169.3d $^2J_{\text{CP}} = 12.7$	30.0(s, <u>Me</u> <sub>3</sub> ); 31.6(s, <u>C</u> -Me) 40.6(d, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^3J_{\text{CP}} = 4.7$ )

.../...

TABLA 10 (CONT)

DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A IMINOACIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$	$-\text{C}(\text{R})=\text{NBu}^t$			
		Me	$\underline{\text{C}}\text{Me}_3$	$-\underline{\text{C}}(\text{R})=$	R
	14.5d $^1\text{J}_{\text{CP}}=26.0$	32.1s	56.3s	189.1d $^2\text{J}_{\text{CP}}=24.0$	31.5(d, $\underline{\text{Me}}$ , $^3\text{J}_{\text{CP}}=7.6$ )
	18.7d $^1\text{J}_{\text{CP}}=27.8$	30.7s	54.9s	178.2d $^2\text{J}_{\text{CP}}=22.0$	40.8(d, $\underline{\text{Me}}$ , $^3\text{J}_{\text{CP}}=8.0$ )
	18.6d $^1\text{J}_{\text{CP}}=27.9$	29.9s	55.0s	176.5d $^2\text{J}_{\text{CP}}=22.2$	28.6, 30.9(s, $\underline{\text{Me}}_2$ ); 39.7(s, $\underline{\text{C}}-\text{Me}$ ) 66.8(d, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ , $^3\text{J}_{\text{CP}}=6.4$ ); 124.4, 126.0, 127.5(s, 1, 2 y 2C, $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}-\text{H}$ ); 151.4(s, $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ )

$\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. \*J aparente. a) No se observa la señal. b) 37.6, 38.5(s,  $\text{S}_2\text{CNMe}_2$ ), 208.9(sa,  $\text{S}_2\text{CNMe}_2$ ).

c) 90.4(s,  $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ). d) 90.7(s,  $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ).

TABLA 11

DATOS ANALITICOS Y DE ESPECTROSCOPIA IR CORRESPONDIENTES A DIVERSOS IMINOACILOS DE Ni(II)

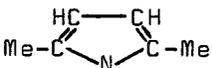
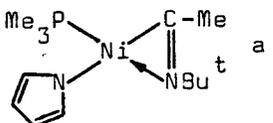
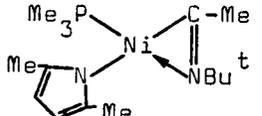
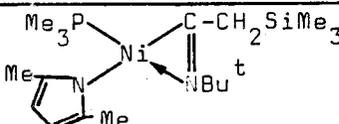
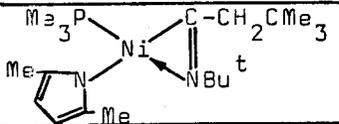
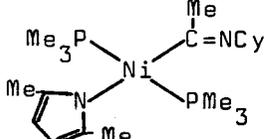
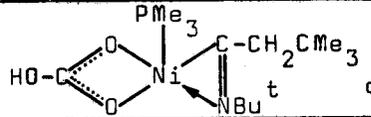
COMPUESTO	COLOR	ANALISIS (%) <sup>a</sup>			$\nu(\text{C}=\text{N})^b$
		<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	
$\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$	rojo	-	-	-	1720f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)$	rojo	55.3 (55.1)	8.8 (8.8)	8.1 (8.6)	1720f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)$	amarillo	53.8 (54.2)	9.2 (9.2)	-	1710f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)$ c	naranja	59.5 (59.6)	9.7 (9.7)	7.2 (7.3)	1715f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NCy})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$	amarillo	55.7 (56.0)	9.4 (9.3)	6.6 (6.5)	1590f
$\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)(\eta^2\text{-O}_2\text{COH})(\text{PMe}_3)$	amarillo	-	-	-	1665m d

a) Los valores calculados figuran entre paréntesis. b) En  $\text{cm}^{-1}$ , suspensión en nujol.

c) Peso molecular encontrado: 386, calculado: 383. d)  $\nu(\text{CO}_3)$  1570f.

TABLA 12

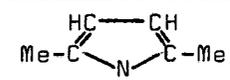
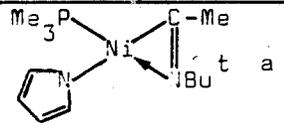
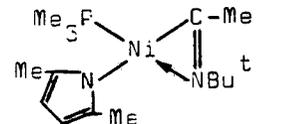
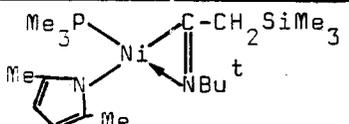
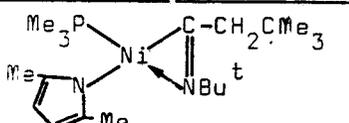
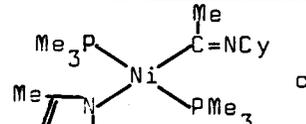
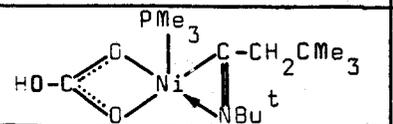
DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  CORRESPONDIENTES A DIVERSOS IMINOACILOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$				$\text{Bu}^t$	R
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	C-H	C-Me		
 a	0.76d $^2J_{\text{HP}}=8.6$	-1.6s	-	-	1.00s	1.54(s, 3H, <u>Me</u> )
	0.76d $^2J_{\text{HP}}=8.5$	-0.7s	6.50s	2.91s	0.98s	1.53(s, 3H, <u>Me</u> )
	0.82d $^2J_{\text{HP}}=7.9$	-2.8s	6.47s	2.90s	1.05s	-0.01(s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 1.89(s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> )
	0.78d $^2J_{\text{HP}}=8.1$	-4.0s	6.51s	2.91s	1.05s	0.82(s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 2.06(s, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> )
 b	0.75t $J_{\text{HP}}^*=3.5$	-15.4s	c	2.69s 2.76s	-	2.15(s, 3H, <u>Me</u> )
 d	1.12d $^2J_{\text{HP}}=11.4$	-2.2s	-	-	1.82s	1.17(s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) e

$\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. \*J aparente. a) 6.94, 7.18(s, 2 y 2H, NC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>). b) 1.83(m complejo, CH<sub>2</sub>(Cy)), 4.00(sa, CH(Cy)). c) Sistema AB 6.39(1H), 6.42(1H). d) Registrado en  $\text{D}_2\text{O}$ . e) CH<sub>2</sub>: Sistema AB,  $\delta_A=1.93$ ,  $^2J_{\text{AB}}=12.5$ ,  $\delta_B=2.65$ ,  $^4J_{\text{BP}}=2.8$ .

TABLA 13

DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A DIVERSOS IMINOACILOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$				$-\text{C}(\text{R})=\text{NBu}^t$			
		$\text{C}-\text{Me}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{Me}$	Me	$\text{CMe}_3$	$-\text{C}(\text{R})=$	R
	14.9d $^1J_{\text{CP}}=26.1$	-	-	-	29.1s	b	170.0s	14.2(d, $\text{Me}$ , $^3J_{\text{CP}}=5.7$ )
	15.1d $^1J_{\text{CP}}=25.4$	18.2s	106.1s	132.4s	28.8s	56.1d $^3J_{\text{CP}}=6.0$	170.8d $^2J_{\text{CP}}=15.7$	14.1(d, $\text{Me}$ , $^3J_{\text{CP}}=6.3$ )
	15.2d $^1J_{\text{CP}}=24.8$	18.3s	106.2s	132.3s	29.2s	55.9d $^3J_{\text{CP}}=5.6$	169.3d $^2J_{\text{CP}}=13.9$	-0.5(s, $\text{Me}$ ) 21.0(d, $\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{CP}}=5.2$ )
	15.0d $^1J_{\text{CP}}=24.7$	18.3s	106.5s	132.2s	29.2s	57.0d $^3J_{\text{CP}}=5.6$	172.6d $^2J_{\text{CP}}=13.5$	30.0(s, $\text{Me}$ ); 31.2(s, $\text{CMe}$ ) 41.1(d, $\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{CP}}=4.1$ )
	14.4t $J_{\text{CP}}^*=13.0$	17.4s 18.4s	107.8s 108.1s	130.7s 130.9s	-	-	b	29.5(t, $\text{Me}$ , $^3J_{\text{CP}}=4.0$ )
	13.8d $^1J_{\text{CP}}=33.0$	-	-	-	31.4s	b	b	32.1(s, $\text{Me}$ ); 35.1(s, $\text{CMe}$ ) 64.0(s, $\text{CH}_2$ )

$\text{C}_5\text{D}_5$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz.\*J aparente. a) 110.0(s,  $\text{C}_\beta(\text{NC}_4\text{H}_4)$ ); 125.3(s,  $\text{C}_\alpha(\text{NC}_4\text{H}_4)$ ). b) No se observa la señal.

c) Registrado en  $\text{D}_2\text{O}$ . 25.1, 26.1, 34.9(s, 2, 1 y 2C,  $\text{CH}_2(\text{Cy})$ ); 67.4(s,  $\text{CH}(\text{Cy})$ ).

TABLA 14

DATOS ANALITICOS Y DE ESPECTROSCOPIA IR CORRESPONDIENTES A IMINOACILOS PROTONADOS DE Ni(II)

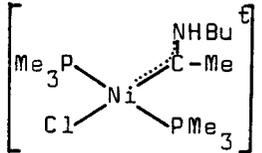
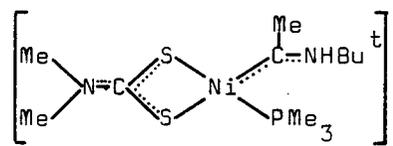
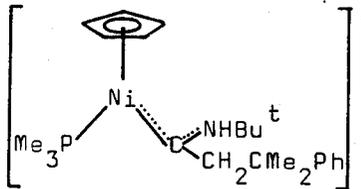
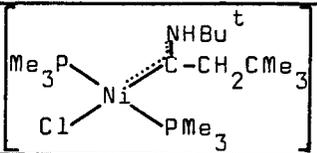
COMPUESTO	COLOR	ANALISIS (%) <sup>a</sup>		$\nu$ (NH) <sup>b</sup>	$\nu$ (C=N) <sup>b</sup>
		C	H		
$[\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NHBU}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{Cl}^-$	naranja	-	-	3570f, 3400f	1585f
$[\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NHBU}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$	amarillo anaranjado	32.5 (33.3)	7.2 (7.2)	3240f	1570f
$[\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NHBU}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{NO}_3^-$	naranja amar.	-	-	3190f	1580f
$[\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NHBU}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{BPh}_4^-$	amarillo	-	-	3260f	1580f
$[\text{Ni}(\text{C}(\text{Me})=\text{NHBU}^t)(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)]^+ \text{BF}_4^-$	amar. marrón	32.7 (32.7)	6.3 (6.3)	3240f	1580f c
$[\text{CoNi}(\text{C}(\text{Me})=\text{NHBU}^t)(\text{PMe}_3)]^+ \text{BF}_4^-$	verde oscuro	-	-	3250f	1575f
$[\text{CoNi}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})=\text{NHBU}^t)(\text{PMe}_3)]^+ \text{BF}_4^-$	verde oscuro	54.0 (54.8)	7.3 (7.3)	3240f	1560f
$[\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NHBU}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+ \text{BF}_4^-$	amar. marrón	-	-	3300f	1565f

a) Los valores calculados figuran entre paréntesis. b) En  $\text{cm}^{-1}$ , suspensión en nujol.

c)  $\nu(\text{C}=\text{N})$  ( $\text{S}_2\text{CNMe}_2$ ) 1550.

TABLA 15

DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A IMINOACILOS PROTONADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$		NH	$\text{Bu}^t$	R
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$			
	1.36t $J_{\text{HP}}^* = 4.2$	-12.8sa	12.5sa	1.83s	2.73(ta, 3H, <u>Me</u> , $^4J_{\text{HP}} = 1.5$ )
	1.32d $^2J_{\text{HP}} = 9.6$	-5.8sa	9.6sa	1.82s	2.62(sa, 3H, <u>Me</u> )
	1.32d $^2J_{\text{HP}} = 10.3$	-4.5sa	8.4sa	1.17s	1.0-1.6 (señal ancha, 6H, <u>Me</u> <sub>2</sub> ) 3.28, 3.77 (Sist. AB, <u>CH</u> <sub>2</sub> , $^2J_{\text{AB}} = 17.7$ ); 7.2-7.5 (m, 5H, <u>C<sub>ar</sub>-H</u> )
	1.46t $J_{\text{HP}}^* = 4.1$	13.5s	8.9sa	1.84s	1.14(s, 9H, <u>Me</u> <sub>3</sub> ) 2.95(sa, 2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> )

$\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. \*J aparente. a) 3.22, 3.23(s, 3 y 3H, S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>). b) 5.32(s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

TABLA 16

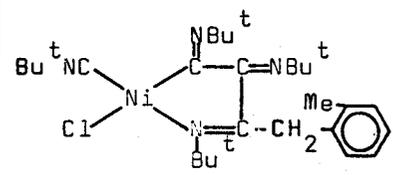
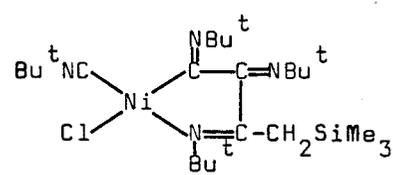
DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CORRESPONDIENTES A IMINOACILOS PROTONADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\delta$ $\text{PMe}_3$	$-\text{C}(\text{R})=\text{N}^+\text{HBu}^t$			
		Me	$\underline{\text{CMe}}_3$	$-\underline{\text{C}}(\text{R})=$	R
	13.4t $J_{\text{CP}}^* = 15.5$	29.4s	58.9s	235.6t $^2J_{\text{CP}} = 30.7$	31.7(s, $\underline{\text{Me}}$ )
	13.6d $^1J_{\text{CP}} = 30.8$	29.3s	59.5sa	246.4d $^2J_{\text{CP}} = 27.4$	32.9(s, $\underline{\text{Me}}$ )
	18.2d $^1J_{\text{CP}} = 32.3$	28.7s	59.0s	244.7d $^2J_{\text{CP}} = 25.2$	28.3, 31.5(s, $\underline{\text{Me}}_2$ ); 39.1(s, $\underline{\text{CMe}}$ ) 64.4(s, $\underline{\text{CH}}_2$ ); 126.0, 127.8, 130.1 (s, 2, 1 y 2C, $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{-H}$ ); 146.0(s, $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ )
	14.4t $J_{\text{CP}}^* = 16.5$	28.9s	60.9s	246.1t $^2J_{\text{CP}} = 28.2$	30.5(s, $\underline{\text{Me}}_3$ ) 31.8(s, $\underline{\text{CMe}}$ ) 58.0(s, $\underline{\text{CH}}_2$ )

$\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. \*J aparente. a) 38.4, 38.7(s,  $\text{S}_2\text{CNMe}_2$ ); 204.2(d,  $\text{S}_2\text{CNMe}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 3.9$ ). b) 94.1(s,  $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ ).

TABLA 17

DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A IMINOACILOS DE Ni(II) DE FORMULA  $\text{NiCl}[(\text{Bu}^t\text{N}=\text{C})_3\text{R}]\text{Bu}^t\text{NC}$

COMPUESTO	$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$			
	$\text{Bu}^t$	R	$\text{Me}_3\text{CNC}$	$\text{Me}_3\text{CNC}$	$\text{Me}_3\text{CNC}$	R
	0.81s 1.40s 1.55s 1.66s	2.0 (s, 3H, <u>Me</u> ) 3.60, 4.52 (2d, Sist. AX, $\text{CH}_2$ , $^2J_{\text{AX}}=15.5$ ); 6.8- 7.2 (m, 5H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ )	29.0s 30.2s 30.6s 30.9s	54.6s 56.5s 56.8s 61.3s	155.1s 181.1s 188.4s	19.6 (s, <u>Me</u> ); 34.9 (s, <u>CH<sub>2</sub></u> ) 125.9, 126.2, 127.8, 129.7 (s, <u>4C<sub>ar</sub>-H</u> ); 135.2, 135.5 (s, <u>C<sub>ar</sub></u> )
	0.81s 1.55s 1.59s 1.62s	0.18 (s, 9H, <u>Me<sub>3</sub></u> ) 2.0, 2.85 (Sist. AX, <u>CH<sub>2</sub></u> , $^2J_{\text{AX}}=11.4$ )	29.0s 30.2s 30.8s 31.2s	54.6s 56.9s 59.8s 60.9s	156.8s 182.0s 188.2s	0.3 (s, <u>Me<sub>3</sub></u> ) 25.1 (s, <u>CH<sub>2</sub></u> )

$\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz.

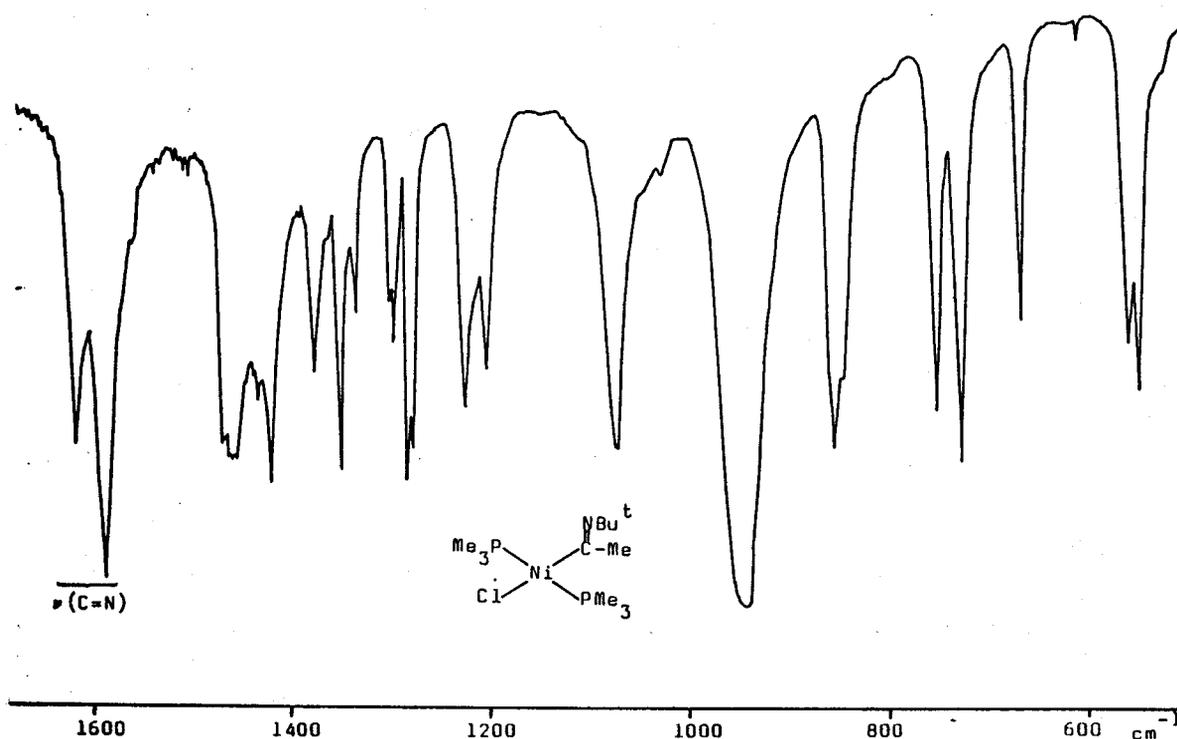


FIGURA 11.-Espectro de IR (nujol) del compuesto 21.

nes y los átomos de carbono de los mencionados ligandos en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (Tablas 9 y 10). La Figura 12 recoge el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del derivado de neofilo, 22. Las señales de resonancia que aparecen a 30.8 y 55.8 ppm, se pueden asignar a los átomos de carbono primario y cuaternario del grupo terc-butilo del iminoacilo,  $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{R})-\text{Ni}$ , mientras que las de 28.6, 41.5 y 58.2 ppm corresponden a los átomos de carbono no aromáticos del grupo neofilo ( $\text{Me}$ ,  $-\text{C}$  y  $\text{CH}_2$  respectivamente). La última señal aparece en forma de triplete ( $^3\text{J}_{\text{CP}} = 7.2 \text{ Hz}$ ) por acoplamiento con los dos núcleos equivalentes de  $^{31}\text{P}$ . Por último, además de varias señales en las proximidades de 125 ppm, debidas a los átomos de carbono aromáticos del ligando neofilo, se observan dos tripletes a 13.7 y 184.3 ppm atribuibles a los ligandos  $\text{PMe}_3$  y al átomo de carbono del grupo iminoacilo unido al de níquel,  $\text{Ni}-\text{C}(\text{R})=\text{NBU}^t$ .

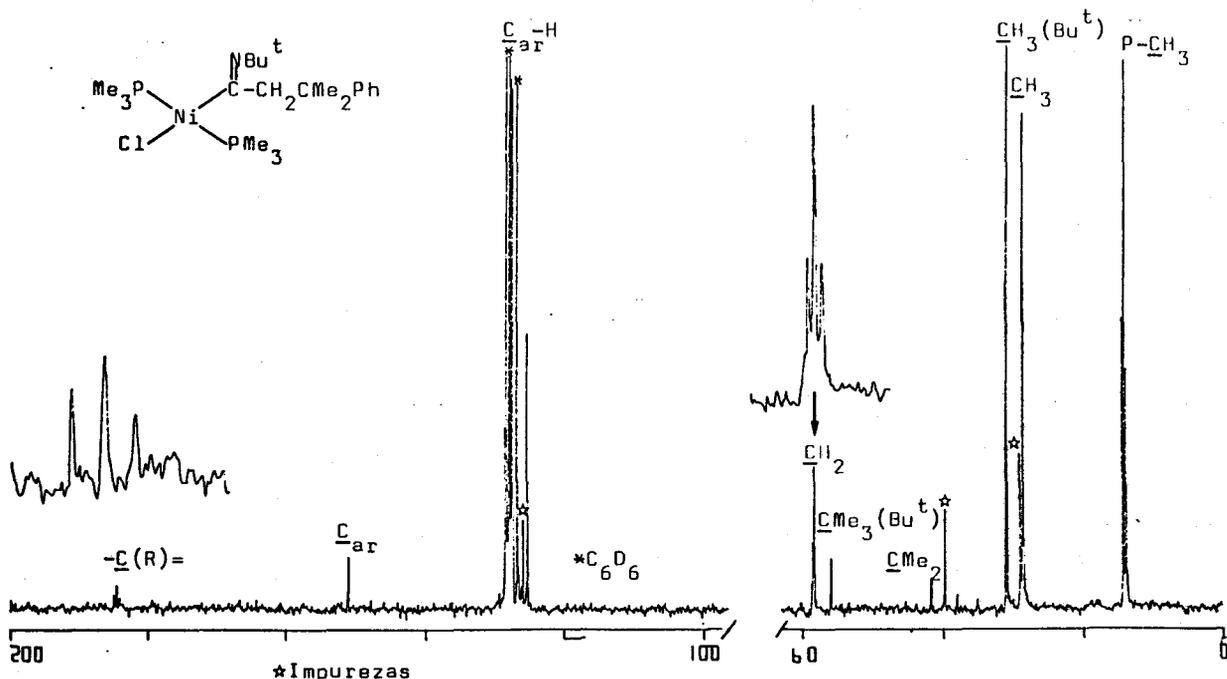
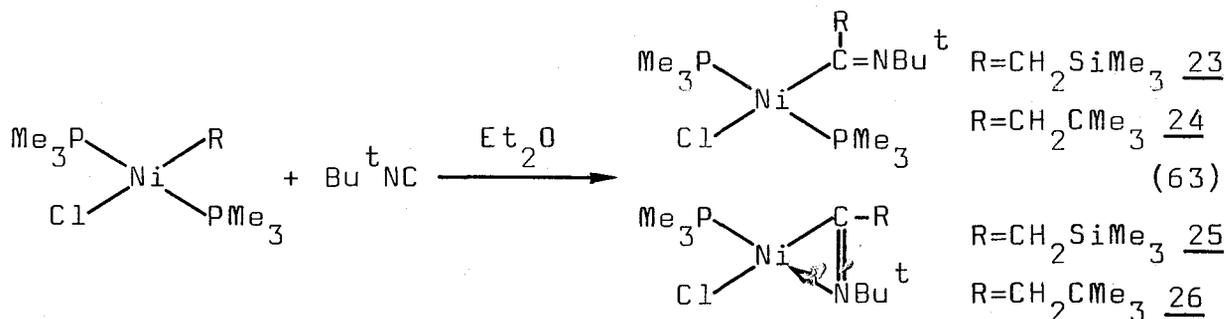


FIGURA 12.-Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **22** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Las reacciones del  $\text{CNBu}^t$  con los cloroalquilos  $\text{Ni}(\text{R})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , derivados de  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  y  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ , originan, además de los compuestos **23** y **24** antes mencionados, sendos sólidos cristalinos de color amarillo o naranja, y composición analítica  $\text{Ni}(\text{C}(\text{R})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)$ , que existen como especies monómeras según demuestra la determinación crioscópica ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) de su peso molecular. Estos datos, junto con los espectroscópicos que se discutirán más adelante, indican que se trata de dihaptoiminoacilos,  $\text{Ni}(\eta^2-\text{C}(\text{R})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)$ , formados de acuerdo con la ecuación 63:



La Figura 13 contiene, a efectos comparativos, los espectros de IR de los mono y dihaptoiminoacilos de neopentilo, y como puede observarse, el cambio en el modo de coordinación lleva consigo un desplazamiento de algo más de  $100\text{ cm}^{-1}$  hacia regiones de frecuencia superior. Este fenómeno, opuesto al encontrado para los mono y dihaptoacilos análogos,  $\text{M}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$  y  $\overline{\text{M}-\text{C}(=\text{O})}\text{R}$  respectivamente, para los cuales se observa de manera generalizada un desplazamiento de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  hacia regiones de frecuencia inferior al pasar de coordinación  $\eta^1$  a  $\eta^2$ , se ha observado previamente en series análogas de iminoacilos de otros metales, y así por ejemplo para los derivados de molibdeno de composición  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^2-\text{C}(\text{Me})=\text{NR})$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\nu(\text{C}=\text{N})$  aparece en las proximidades de  $1700\text{ cm}^{-1}$ <sup>31</sup>, alrededor de  $100\text{ cm}^{-1}$  por encima de los  $\eta^1$ -iminoacilos análogos ( $1580-1620\text{ cm}^{-1}$ ). Así pues, los datos anteriores indican que el cambio de coordinación  $\eta^1$  a  $\eta^2$ , lleva consigo un aumento del orden de enlace C-N, suposición que se ha confirmado mediante técnicas de difracción de rayos X para los complejos de molibdeno antes mencionados<sup>32</sup>.

Los estudios de RMN confirman asimismo la coordinación dihapto del grupo iminoacilo. La Figura 14 muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  del derivado de neopentilo 26, en el que puede observarse que el grupo  $\text{Ni}(\eta^2-\text{C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)$  origina señales a 29.3 (singulete,  $=\text{NCMe}_3$ ), 59.1 (doblete,  $^3\text{J}_{\text{Cp}}=4.2\text{ Hz}$ ,  $=\text{NCMe}_3$ ), 169.3 (doblete,  $^2\text{J}_{\text{Cp}}=12.7\text{ Hz}$ ,  $\text{Ni}-\underline{\text{C}}$ ) y otras a 30.0, 31.6 y 40.6 ppm asociadas con el grupo neopentilo. El doblete a 15.7 ppm corresponde al ligando  $\text{PMe}_3$ .

Los  $\eta^1$ - y  $\eta^2$ -iminoacilos se interconvierten con facilidad por pérdida o adición del ligando  $\text{PMe}_3$  (ecuación 64), proceso que no se observa con carácter general en los acilos análogos. Es probable, que el fuerte efecto trans de los ligandos

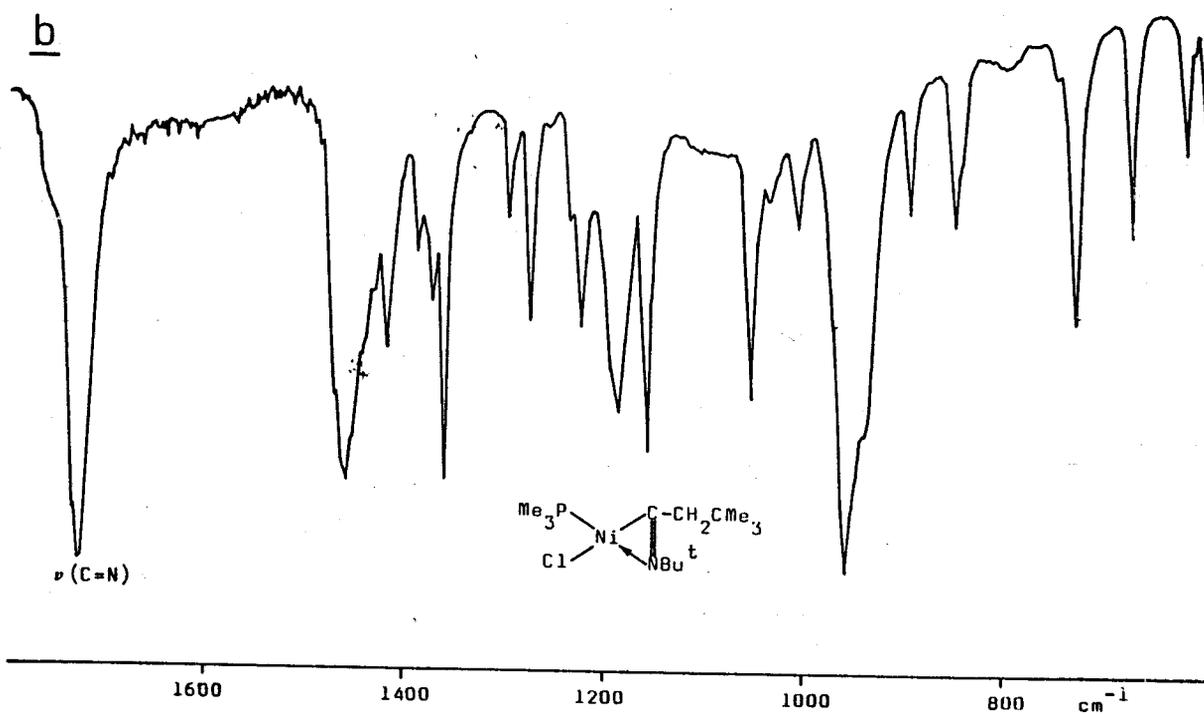
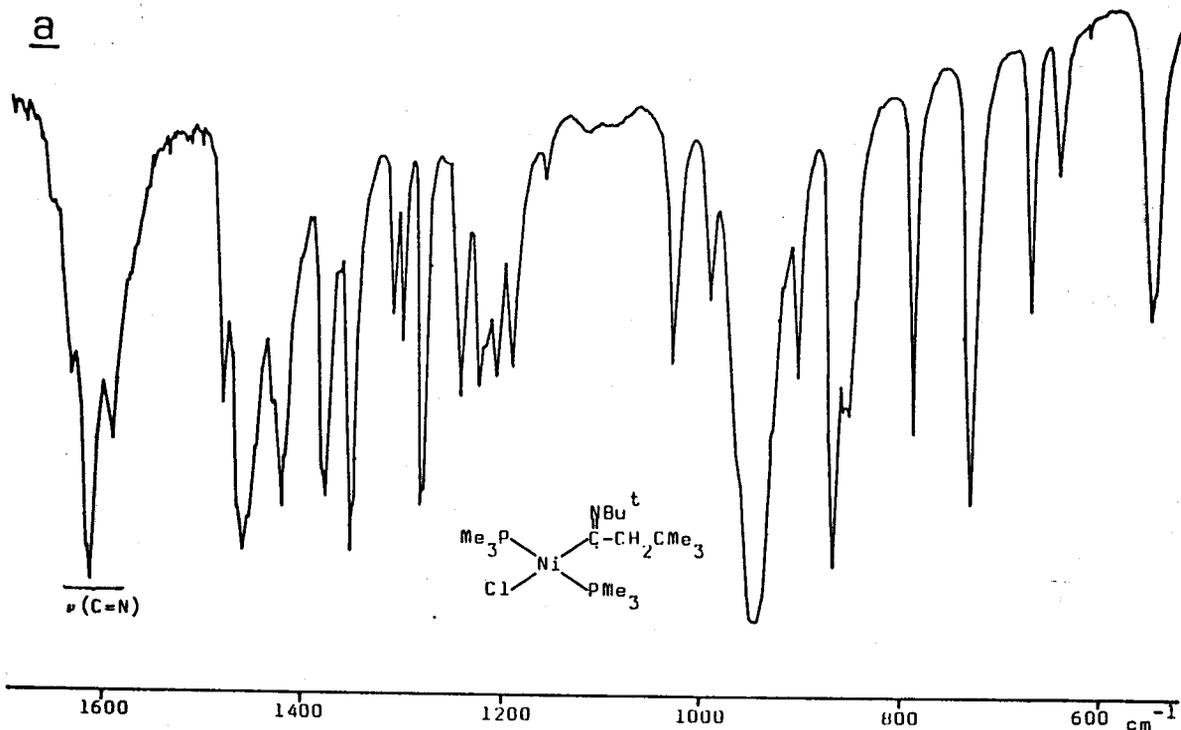


FIGURA 13.-Espectros de IR (nujol) de los compuestos 24 (a) y 26 (b).

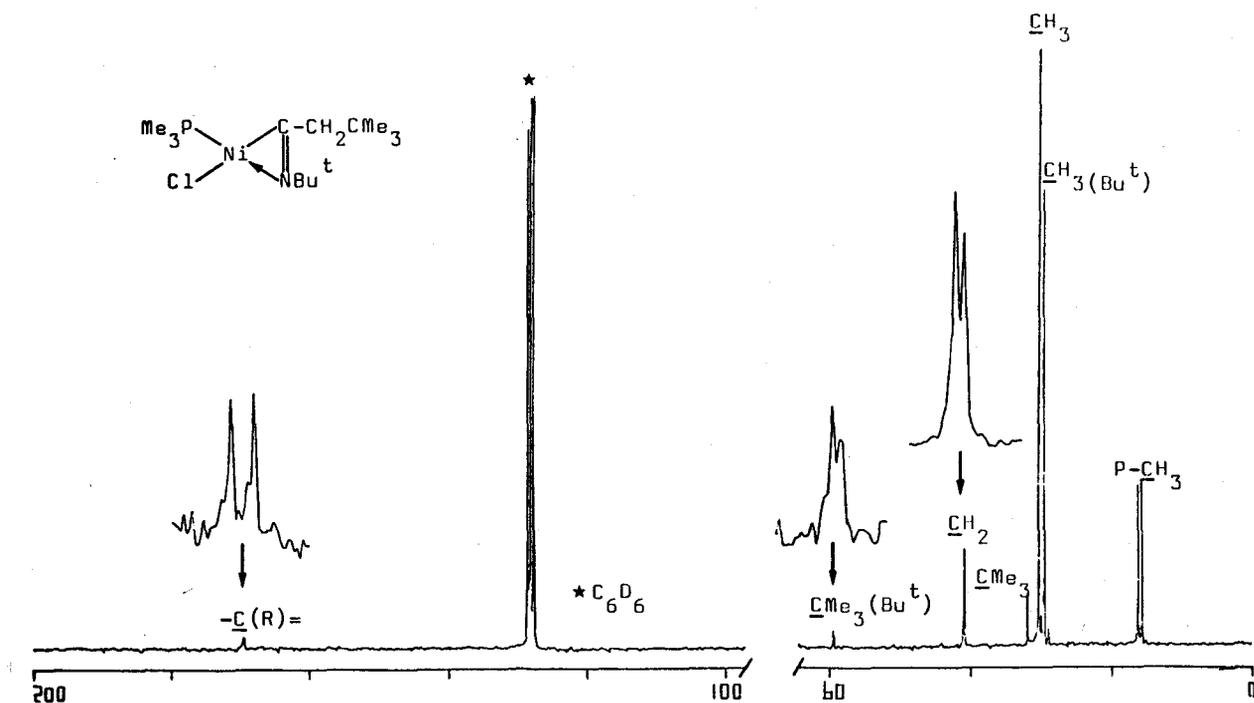
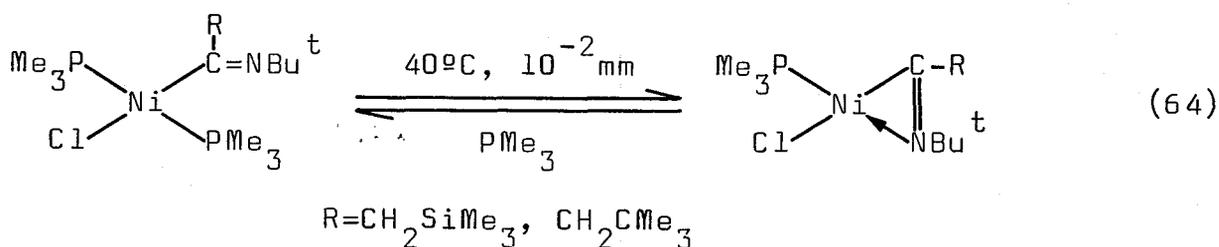
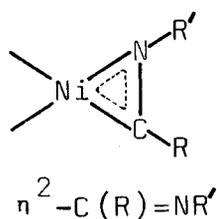
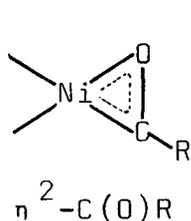


FIGURA 14.-Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 26 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

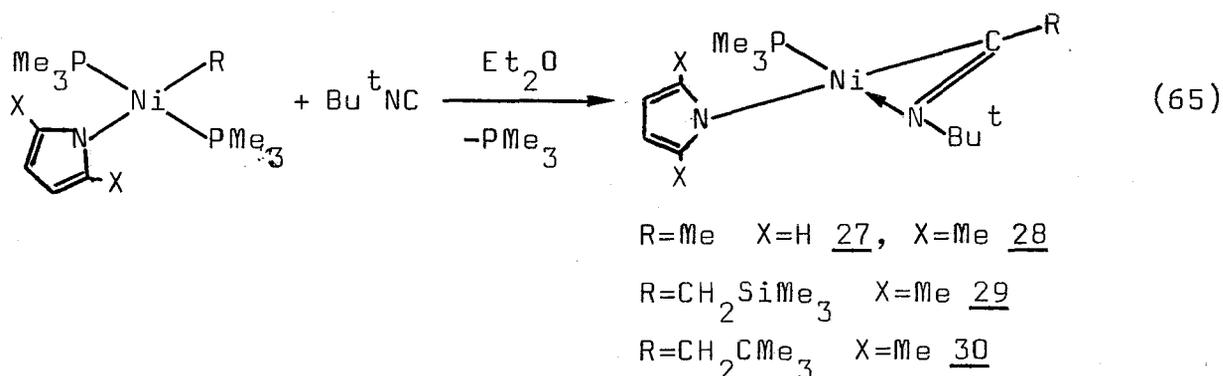


dos  $\text{PMe}_3$ , sea la causa de la facilidad con que se produce el mencionado proceso de interconversión, que, tanto en un sentido como en otro, implica la ruptura del enlace en posición trans respecto a un ligando  $\text{PMe}_3$ . Cabe por último señalar que la mayor tendencia de los iminoacilos frente a los acilos, a adoptar coordinación dihapto, puede estar influenciada, en buena medida, por los efectos estéricos. La comparación de las geometrías de ambos tipos de derivados, revela mayor desprotec-



ción estérica en los acilos que en los iminoacilos, lo que facilita en aquellos el ataque de un ligando  $\text{PMe}_3$  al átomo central, con conversión en la forma monohapto, que es por otra parte la única observada en estos acilos de níquel.

En el apartado III.1 de esta Memoria, se discutió que la interacción de los pirrolilcomplejos de composición  $\text{Ni}(\text{R})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{X}_2)(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{Me}$ ), con  $\text{CO}$ , conduce a productos que resultan de un proceso de eliminación reductiva, inducida por el exceso de  $\text{CO}$ ,  $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_2\text{X}_2$  y  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ , como especies orgánica e inorgánica respectivamente. La reacción análoga con isonitrilos, transcurre asimismo con inserción inicial de dichos grupos en los enlaces  $\text{Ni}-\text{C}$ , pero a diferencia de los acilos análogos, los iminoacilos así formados son estables frente a la eliminación reductiva, en ausencia de un exceso de ligando isonitrilo, y pueden aislarse en forma de sólidos cristalinos de color rojo o amarillo (ecuación 65).



Los datos analíticos, la determinación crioscópica de su peso molecular, y los estudios espectroscópicos realizados, revelan coordinación dihapto para el grupo iminoacilo y formulación  $\text{Ni}(\eta^2-\text{C}(\text{R})=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{X}_2)(\text{PMe}_3)$  (compuestos 27 á 30).

En la Figura 15 se ha representado el espectro de IR del complejo 29, en el que destaca, entre otras absorciones,

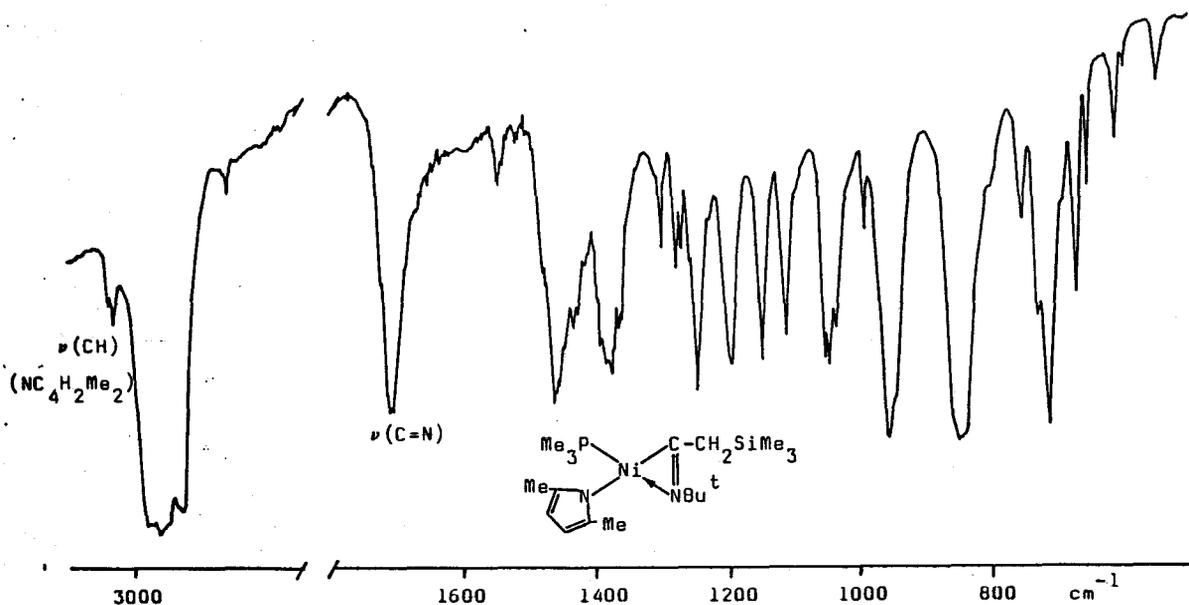
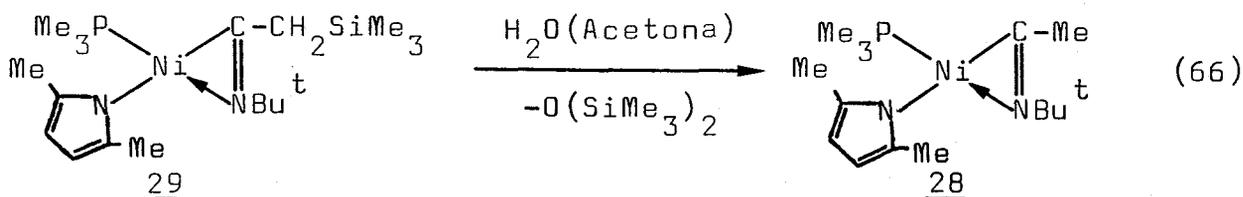


FIGURA 15.-Espectro de IR (nujol) del compuesto 29.

una banda intensa a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , asignable a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del iminoacilo, cuya energía sugiere coordinación dihapto de dicho ligando. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de estos compuestos son muy similares a los de los cloroderivados análogos ya descritos, excepción hecha de las señales originadas por el ligando pirrolilo (Figura 16). La asignación de las señales del espectro a los núcleos correspondientes no encierra dificultad alguna, y en consecuencia no se describirá con detalle, recogién dose los resultados en las Tablas 12 y 13.

El compuesto de trimetilsililmétilo  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)$ , 29, experimenta una ruptura hidrolítica del enlace  $-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$ , en condiciones suaves, con formación del correspondiente derivado de metilo, 28, (ecuación 66). Es-



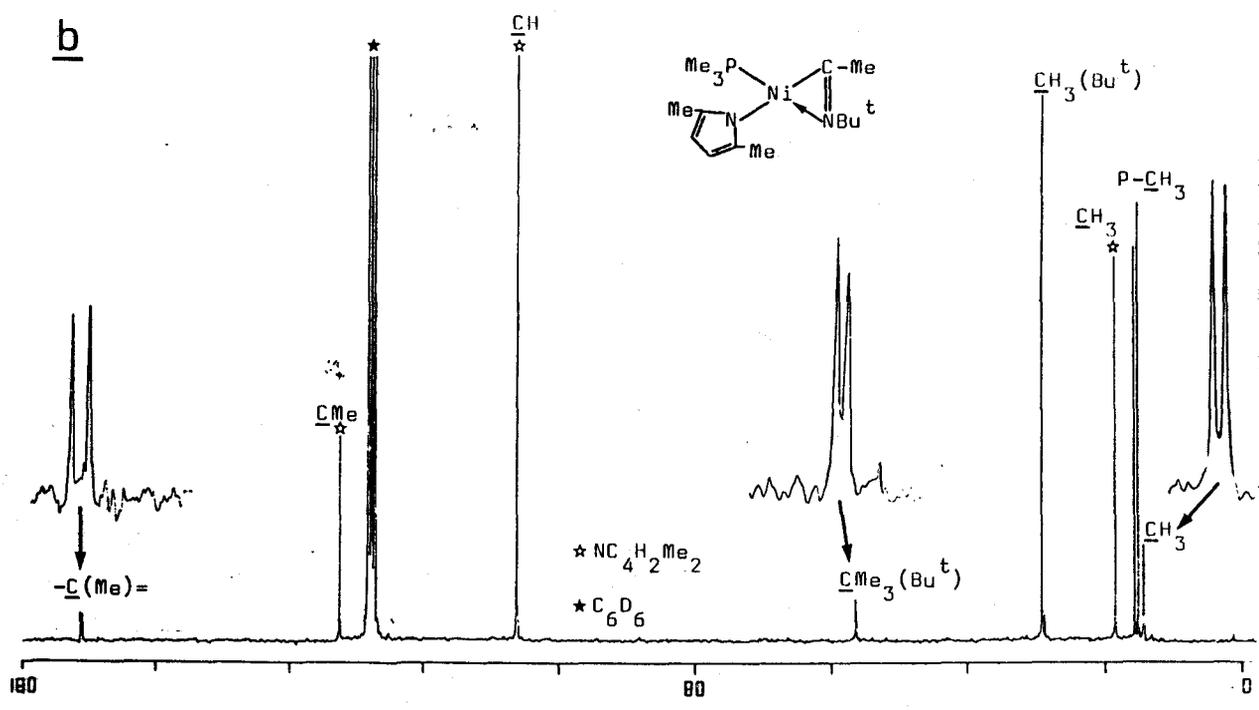
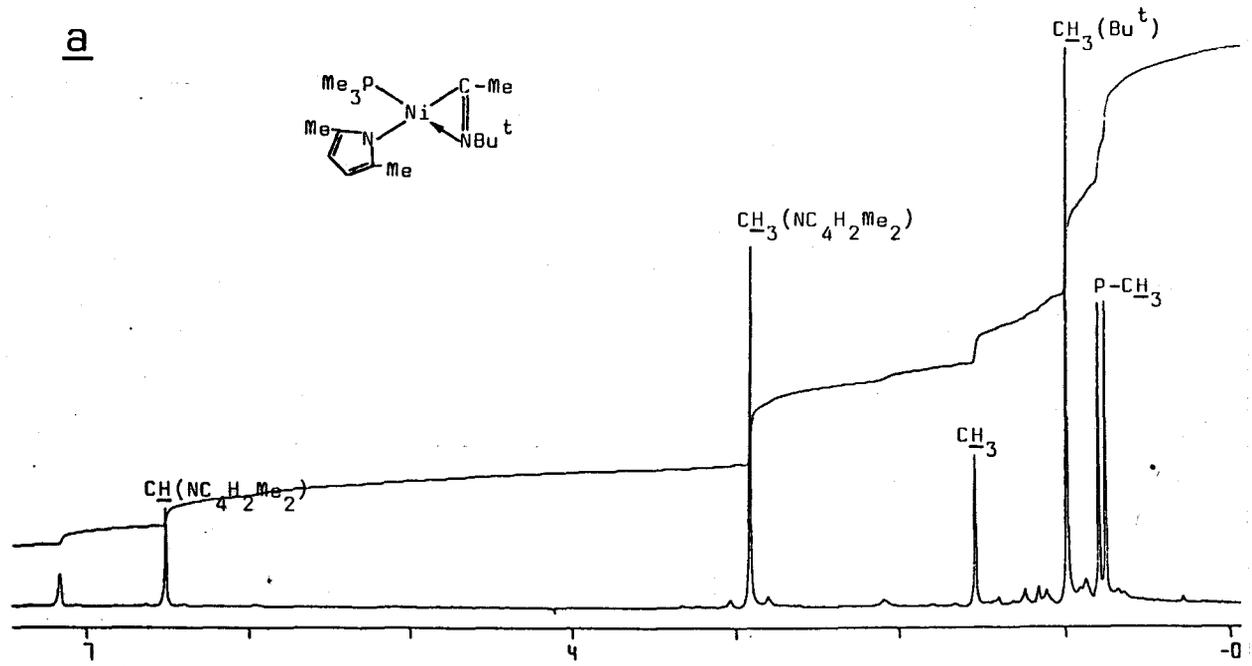
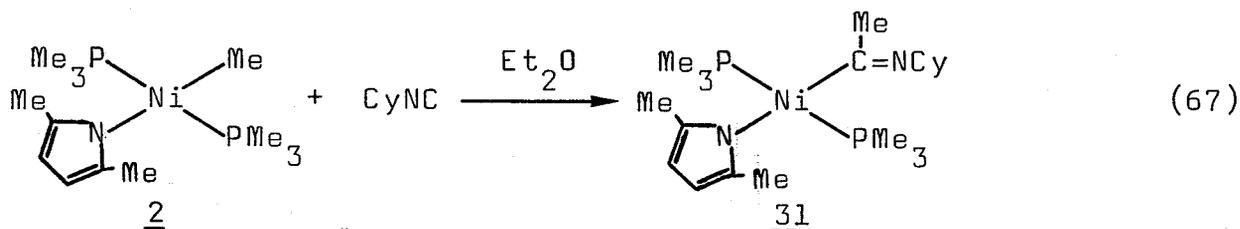


FIGURA 16.-Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (b) del compuesto 28. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

ta reacción se ha observado con anterioridad en diversos acilos de trimetilsililmetilo<sup>59</sup>, y está probablemente relacionada con la reacción similar que ocurre en los  $\beta$ -cetosilanos orgánicos<sup>60</sup>.

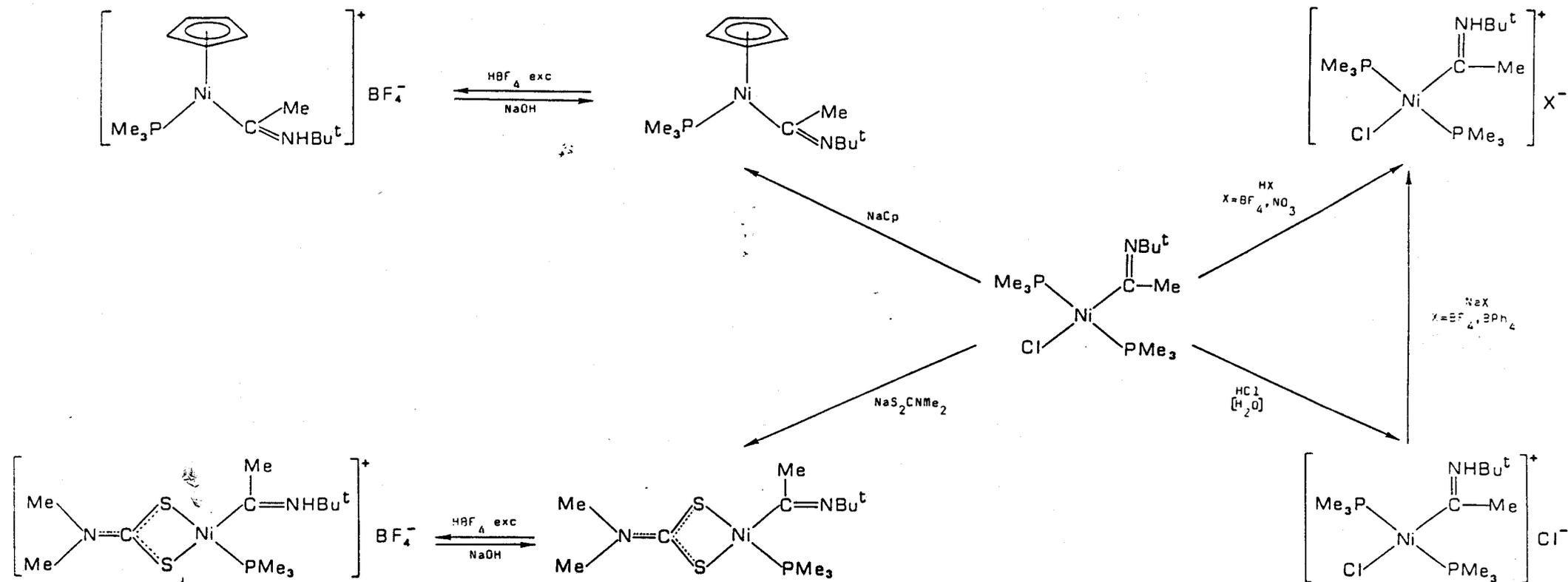
Mientras que las reacciones de los alquil-pirrolilos de níquel con  $\text{CNBu}^t$ , conducen en todos los casos a dihaptoiminoacilos complejos de este elemento, la interacción del compuesto  $\text{Ni}(\text{Me})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 2, con un equivalente de ciclohexilisonitrilo,  $\text{CNCy}$ , menos voluminoso que el de terc-butilo, produce un monohaptoiminoacilo complejo de composición  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NCy})(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 31, de acuerdo con la reacción 67. Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos pa-



ra este complejo (Tablas 11, 12 y 13, Figura 17) están en excelente concordancia con dicha formulación, y por su simplicidad no se discutirán con mayor detalle.

### III.3.2. Propiedades químicas. Formación de carbenos catiónicos.

Se ha estudiado la reactividad química de los nuevos iminoacilos, en particular las reacciones de sustitución del ligando haluro o pirrolilo por otros grupos aniónicos como el  $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$  o el  $\text{Cp}^-$  que actúan formalmente como donadores de 3 y  $5e^-$  respectivamente, así como las de protonación en distintas condiciones. Los resultados de este estudio se recogen en el Esquema 4.



ESQUEMA 4.-Reactividad de iminoacil derivados de Ni(II).

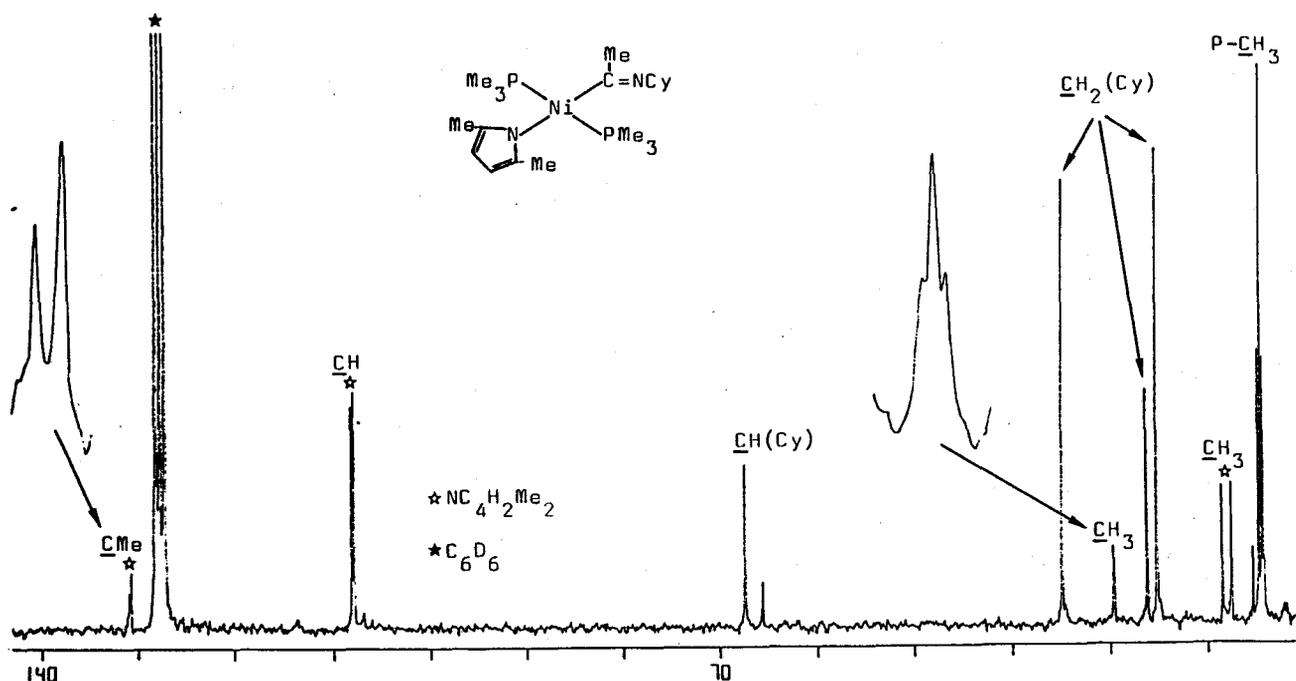
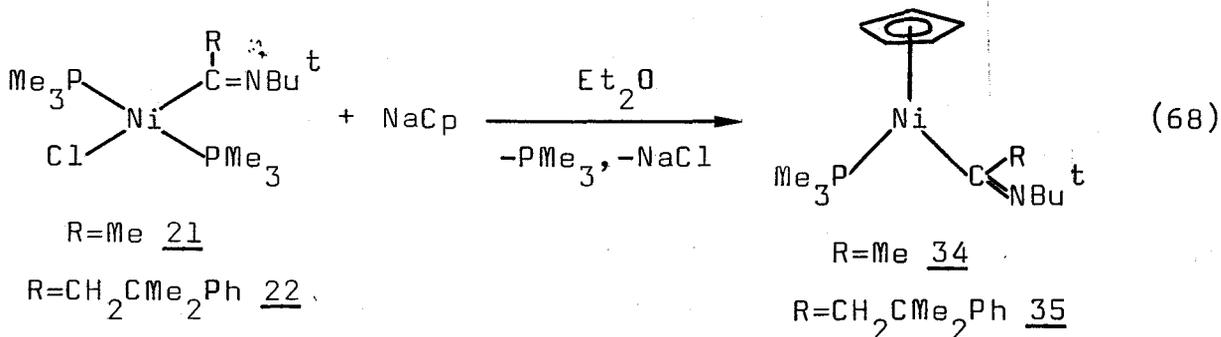


FIGURA 17.-Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 31 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

La interacción de los metil y neofil derivados  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{R})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  (21 y 22) con  $\text{NaCp}$  produce sólidos cristalinos, de color rojo, formulados como las especies de  $18\text{ e}^-$  ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{R})=\text{NBu}^t)(\text{PMe}_3)$  ( $\text{R}=\text{Me}$ , 34;  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ , 35) (reacción 68). Los espectros de IR de estos compuestos (Figura



ra 18a) presentan absorciones en la región  $1640\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  de acuerdo con la coordinación monohapto del grupo iminoacilo. El átomo de carbono de este ligando unido directamente al  $\text{Ni}(\text{II})$ , origina un doblete a  $\sim 177\text{ ppm}$  en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$

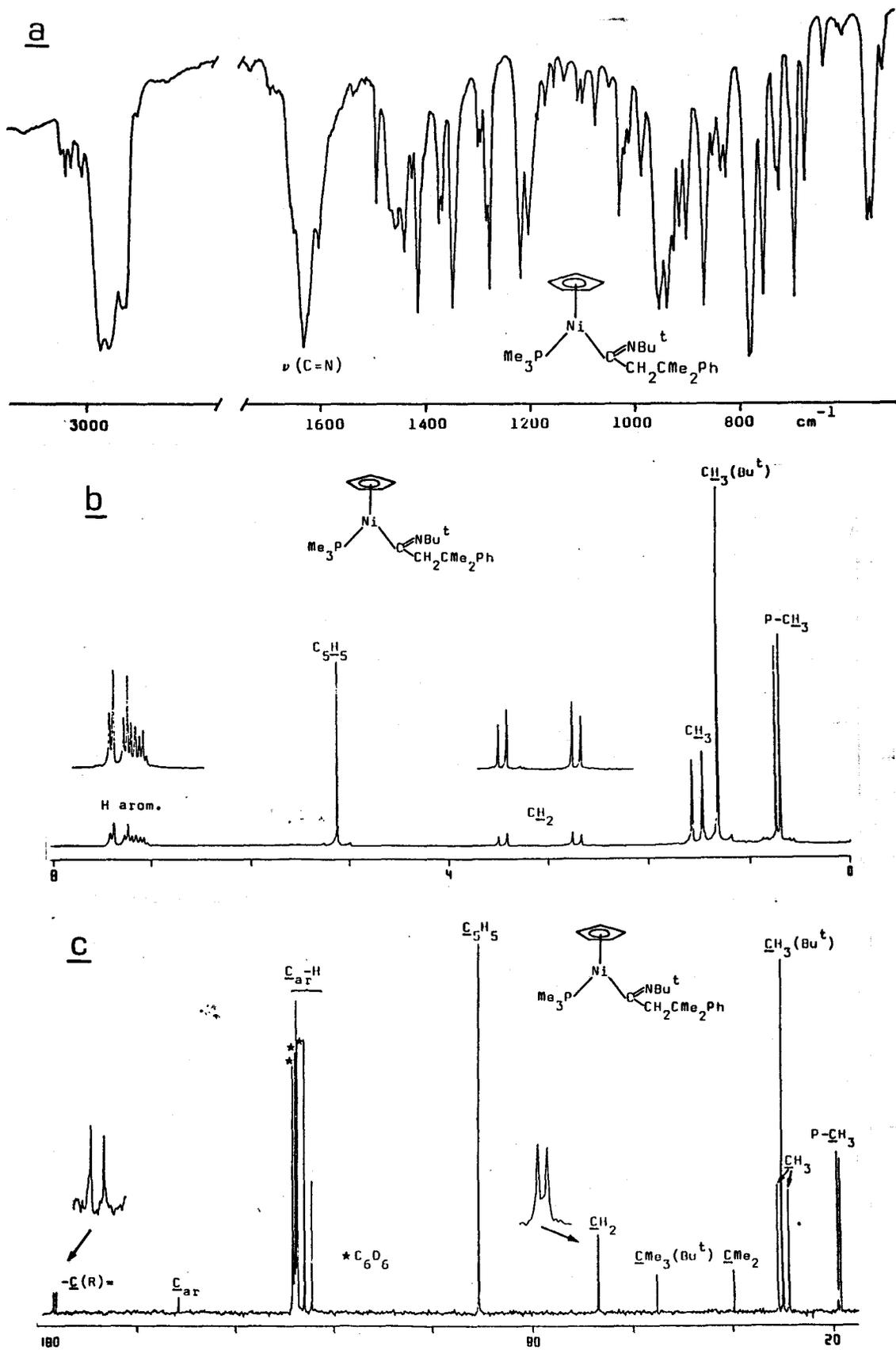
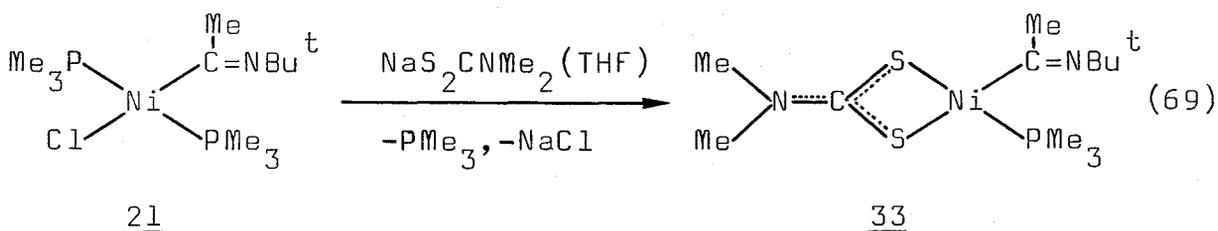


FIGURA 18.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c) del compuesto 35 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

( $^2J_{CP} = 22$  Hz) debido a su acoplamiento al núcleo de  $^{31}\text{P}$ . Los átomos de hidrógeno metilénicos y los grupos metilo del ligando neofilo del complejo 35 son diastereotópicos, lo que indica que debido probablemente a razones de tipo estérico, la rotación alrededor del enlace Ni-C $\equiv$  es lenta en comparación con la escala de tiempos del experimento de resonancia (Figuras 18b y 18c). Las asignaciones de las señales características se han recogido en la Figura 18 y en las Tablas 9 y 10 y no requieren, por su relativa simplicidad, comentarios adicionales.

La interacción del derivado de metilo 21, con  $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$  transcurre de modo similar, con desplazamiento del ligando aniónico y de una molécula de  $\text{PMe}_3$ , y formación del complejo de  $16 e^- \text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)$ , 33, de acuerdo con la ecuación 69. Los datos espectroscópicos obtenidos (Figura 19)



están en buena concordancia con la formulación anterior. Así, el espectro de IR muestra una absorción de intensidad media a  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del ligando  $\eta^1$ -iminoacilo, mientras que el de RMN de  $^1\text{H}$  presenta dos singuletes para los grupos  $\text{S}_2\text{CNMe}_2$  y otros dos a 2.53 y 1.96 ppm para los protones metílicos  $\text{C}(\text{Me})=\text{N}-$  y  $\text{C}(\text{Me})=\text{N}-\text{CMe}_3$  respectivamente. En el espectro de  $^{13}\text{C}$  se observan asimismo las señales esperadas de acuerdo con la formulación anterior.

El átomo de nitrógeno de los grupos  $\eta^1$ -iminoacilo, tiene por lo general propiedades básicas y puede en consecuencia

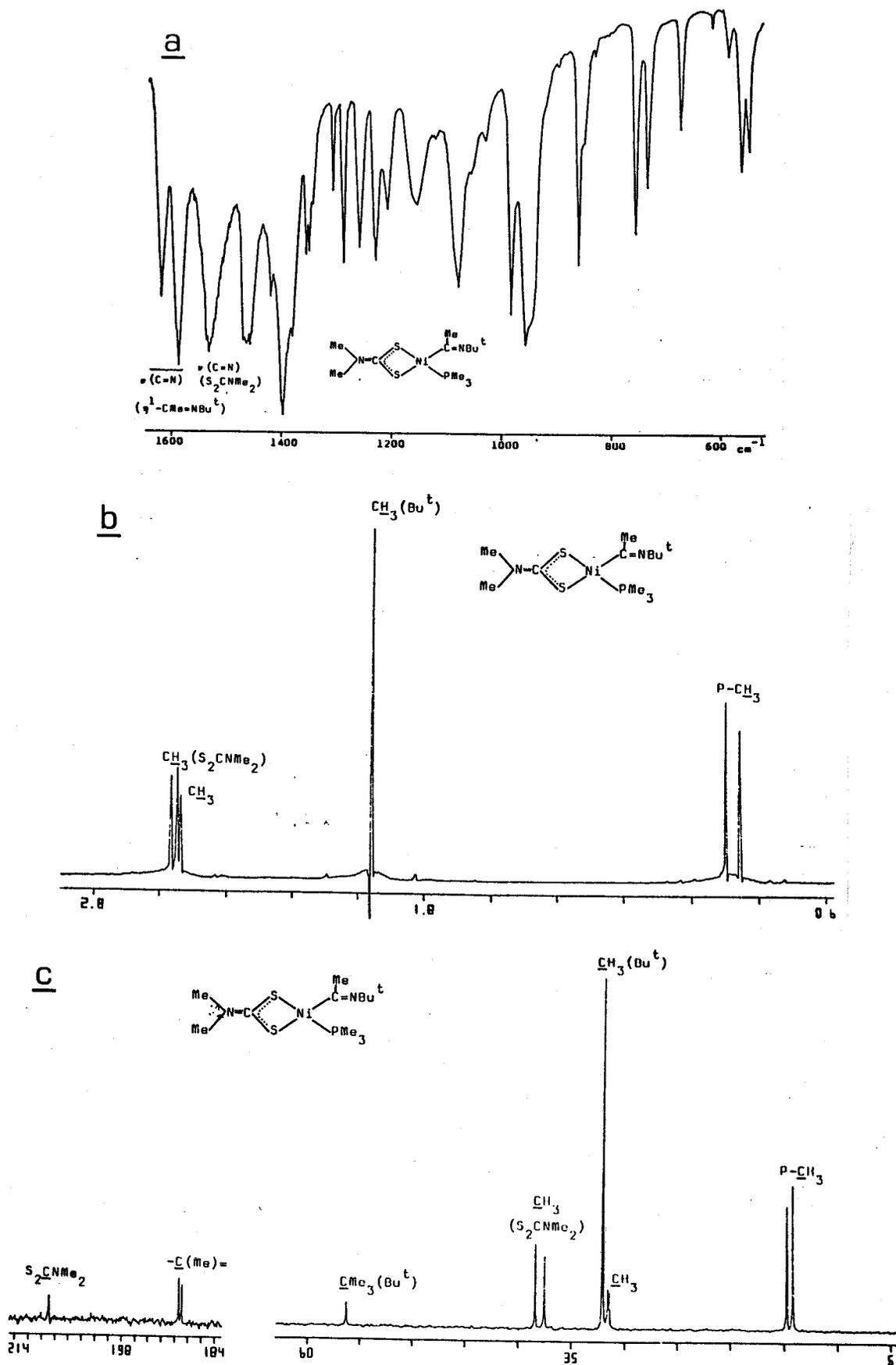
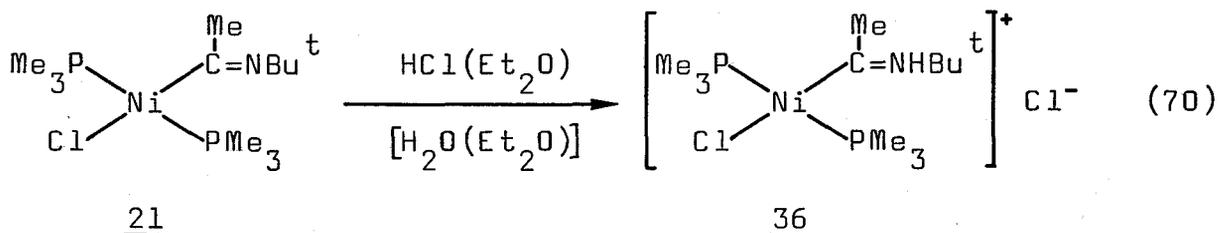


FIGURA 19.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c) del compuesto 33 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

protonarse con facilidad, con formación de carbenos catiónicos. Cuando se hace reaccionar una disolución etérea del derivado de metilo  $\text{Ni}(\text{n}^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , 21, con un exceso de HCl acuoso o gaseoso, se produce la precipitación de un sólido microcristalino de color amarillo, con rendimiento prácticamente cuantitativo (reacción 70). Resulta interesante señalar que el



mismo compuesto se puede obtener por acción prolongada del agua (2-3 días) sobre el complejo 21, aunque en este último caso el rendimiento de la reacción es siempre inferior al 50%. El nuevo compuesto, 36, es muy soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y puede recristalizarse desde este disolvente o desde una mezcla del mismo con tolueno, en forma de cristales de color anaranjado. Su espectro de IR (Figura 20a) presenta dos bandas a 3570 y 3400  $\text{cm}^{-1}$ , que indican la formación de un enlace N-H, mientras que la aparición de señales anchas, superpuestas sobre la región de baja frecuencia de la intensa banda centrada a 2900  $\text{cm}^{-1}$  sugiere la existencia en estado sólido de interacciones de tipo enlace de hidrógeno.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 20b) presenta una señal ancha a 12-13 ppm que confirma la existencia de un grupo NH, y en el de  $^{13}\text{C}$  (Figura 20c) se aprecia, además de las señales características de los grupos  $\text{PMe}_3$ , metilo y terc-butilo, un triplete a 235.6 ppm ( $^2J_{\text{CP}}=31$  Hz) atribuible al átomo de carbono del ligando iminoacilo inicial, unido directamente al de níquel. El acentuado desplazamiento hacia campo bajo experimentado por la señal correspondiente a este núcleo sugiere

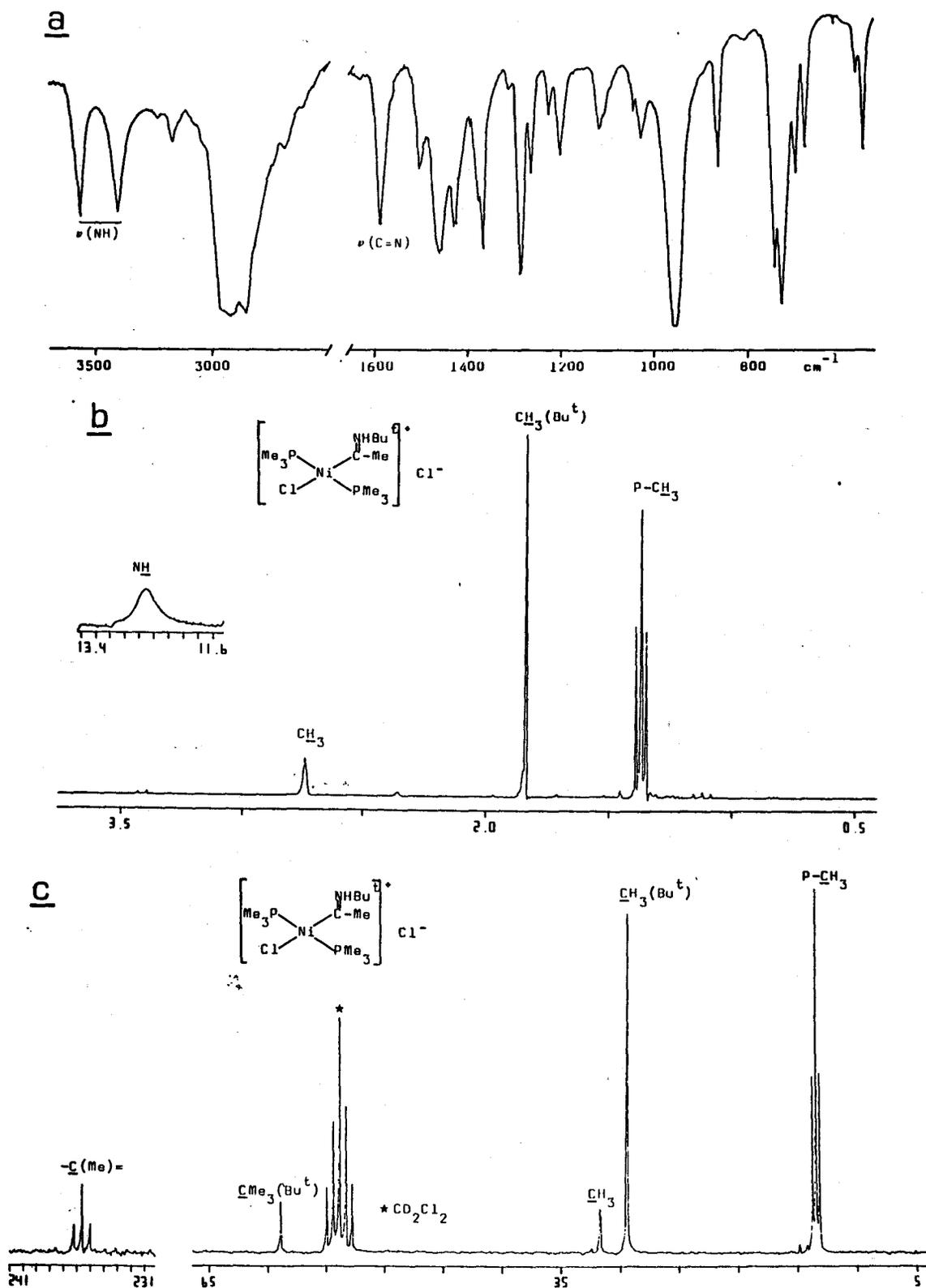
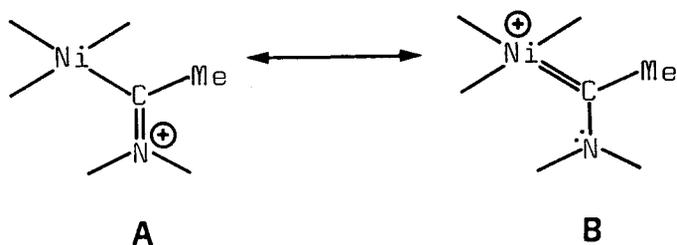


FIGURA 20.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c) del compuesto 36 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

que el compuesto se puede considerar como un híbrido de resonancia entre las formas resonantes A y B, la segunda de las

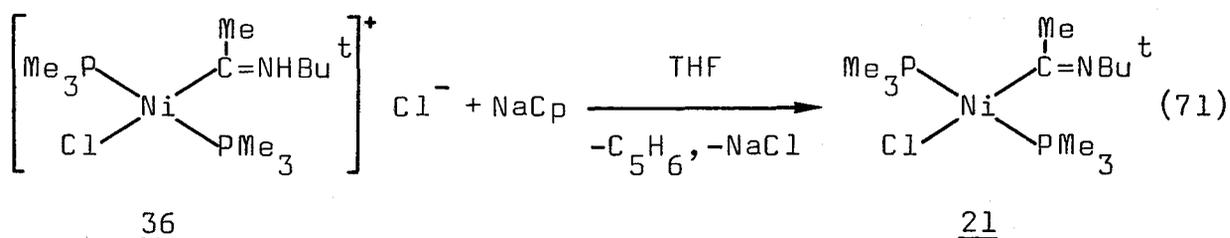


cuales es una forma carbenoide que debe tener una contribución importante a la estructura total de esta especie. El átomo de carbono y el de nitrógeno del ligando carbeno se disponen en un plano perpendicular al molecular<sup>61</sup> lo cual se ha confirmado mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal.

La caracterización del compuesto anterior encerró algunas dificultades en las primeras etapas de su investigación, dificultades que se incrementaron con los resultados de la reacción del compuesto 21 con agua que se comentaron con anterioridad. Con la finalidad de esclarecer esta situación se llevó a cabo la síntesis de otros compuestos análogos  $[\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^+\text{X}^-$  conteniendo un contra-anión diferente. Los derivados para los cuales  $\text{X}=\text{BF}_4^-$ , 37 y  $\text{BPh}_4^-$ , 39, se obtuvieron por reacción del cloruro 36 con  $\text{NaX}$ , mientras que el  $\text{NO}_3^-$ , 38 y el derivado de  $\text{BF}_4^-$ , 37, se obtuvieron además por protonación con  $\text{HX}$  del complejo neutro 21. Se trata en todos los casos de sólidos cristalinos, de color naranja o amarillo, cuyos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  son esencialmente idénticos a los del cloruro 36.

Las reacciones de protonación anteriores son reversibles de tal forma que el tratamiento con una base regenera el

complejo neutro de partida. Como la reacción con NaOH es compleja y produce productos aceitosos difíciles de cristalizar, la reacción de "neutralización" se ha llevado a cabo utilizando como base el NaCp (ecuación 71): la interacción del compues-



to 36 con un equiv de NaCp, en THF, a baja temperatura, origina el complejo de partida  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , 21.

Para completar los estudios anteriores, se han realizado otras reacciones de protonación utilizando diversos iminoacilos de partida. Entre ellas cabe mencionar las del derivado de neopentilo  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , 24, y del ditiocarbamato  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{Me})=\text{NBu}^t)(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)$ , 33, así como las de los ciclopentadienilos  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{R})=\text{NBu}^t)(\text{PMe}_3)$  ( $\text{R}=\text{Me}$ , 34;  $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ , 35). Dichas reacciones conducen a los correspondientes carbenos catiónicos 40 á 43, con propiedades espectroscópicas características (Figuras 21 y 22), muy similares a las de los complejos análogos ya descritos.

Para finalizar con el estudio de las propiedades químicas de los iminoacilos caracterizados en esta Memoria, se ha investigado la reacción del complejo de neopentilo  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , 30, con  $\text{CO}_2$  en presencia de pequeñas cantidades de agua. Dicha reacción proporciona un sólido microcristalino, de color amarillo, poco soluble, que se puede recrystalizar desde una mezcla de agua y acetona. Su espectro de IR muestra una banda ancha e intensa, centrada

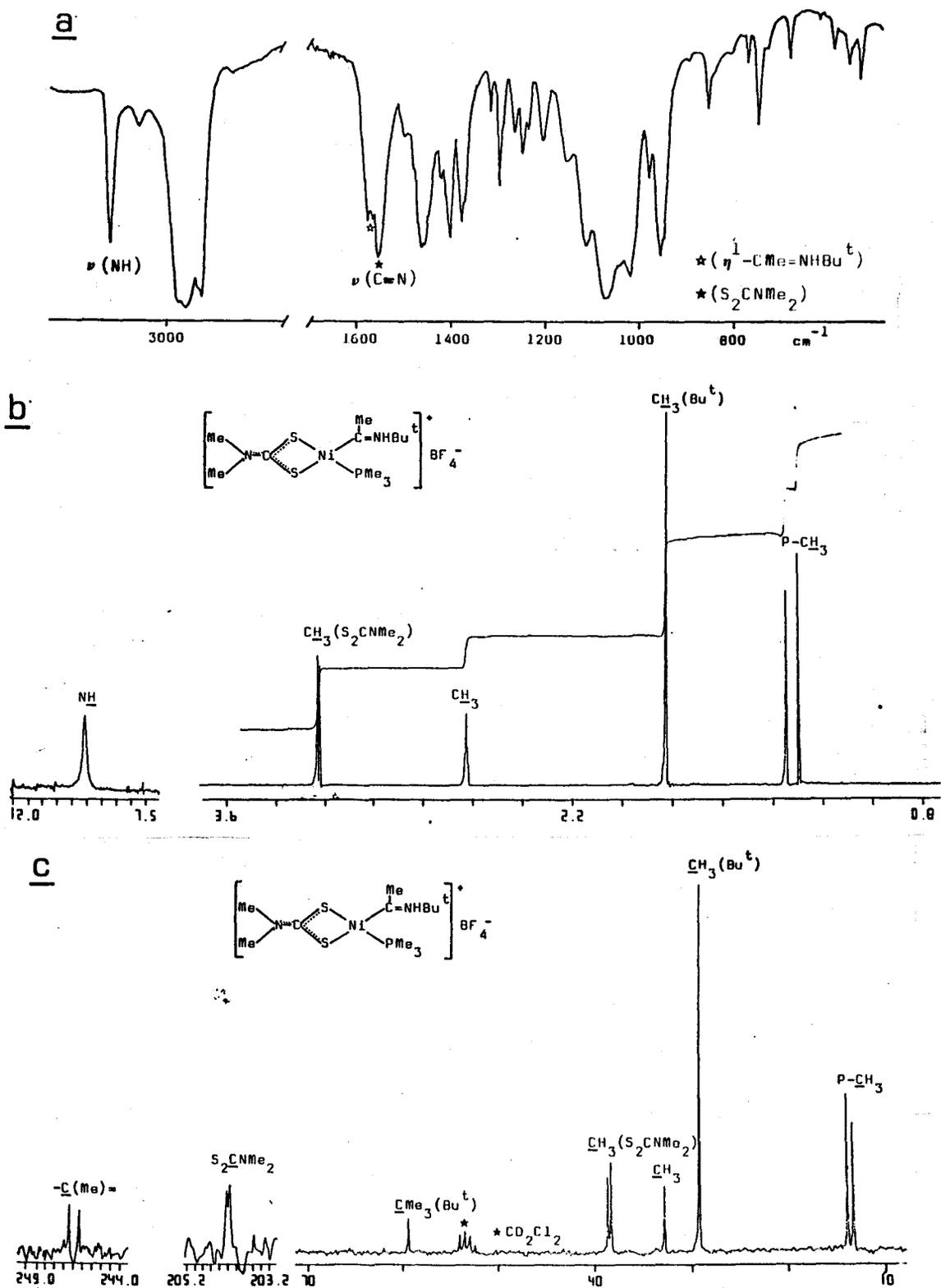


FIGURA 21.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c) del compuesto 40 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

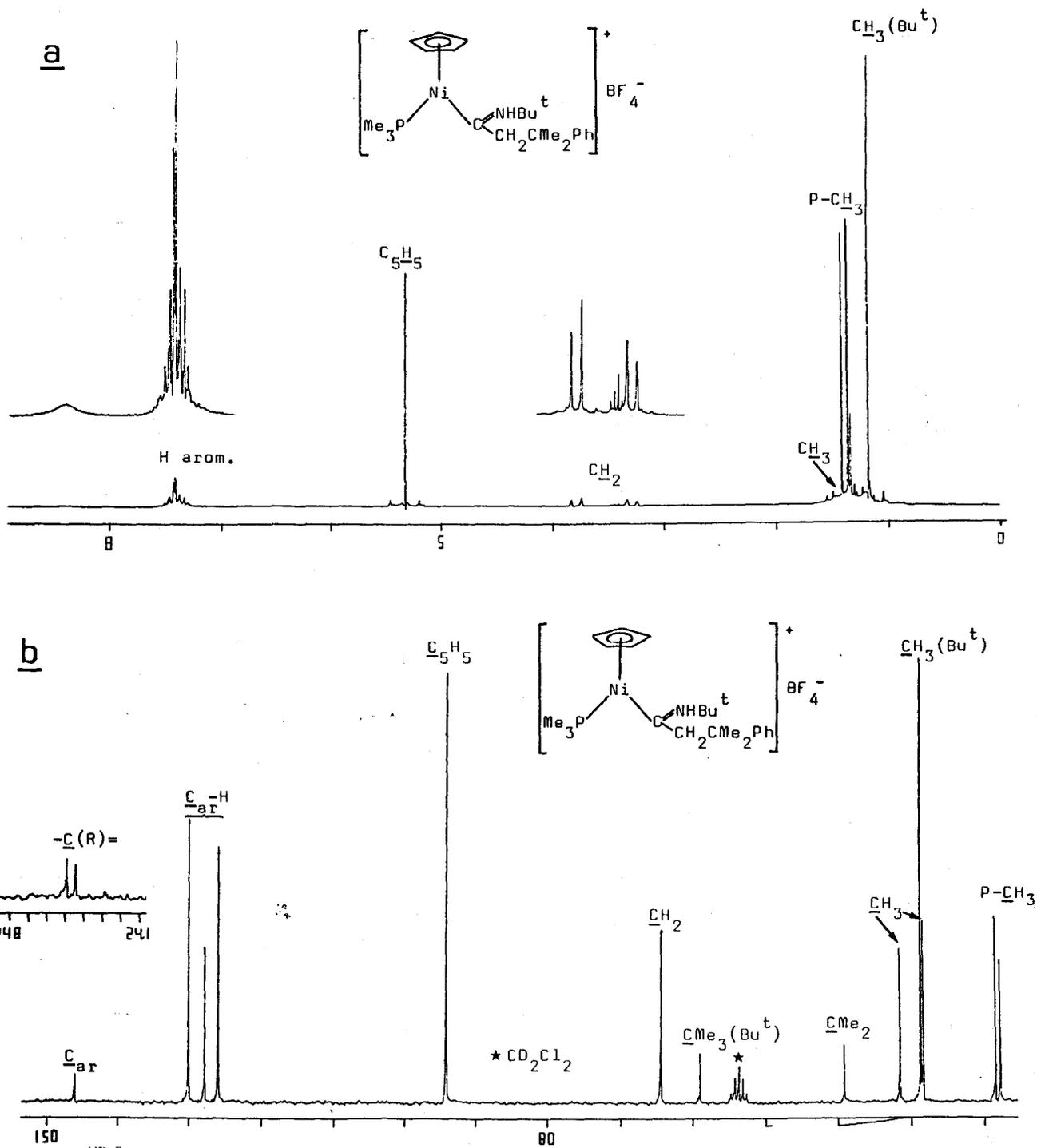
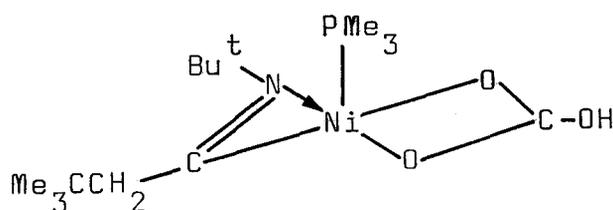


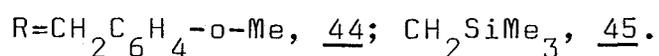
FIGURA 22.-Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (b) del compuesto 42 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , que podría atribuirse a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{O}$  de un ligando hidrógenocarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ , bidentado<sup>62</sup>, cuya presencia se infiere asimismo por la aparición de una señal ancha en las proximidades de  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Aún cuando el estudio de esta reacción y de otras similares se encuentra todavía en fase de realización, y en consecuencia las proposiciones estructurales que se efectúen sobre el compuesto que resulta no tienen carácter definitivo, los datos espectroscópicos obtenidos sugieren su formulación como  $\text{Ni}(\eta^2\text{-O}_2\text{COH})(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)=\text{NBu}^t)(\text{PMe}_3)$ , 32, con el ión central pentacoordinado en un entorno de pirámide cuadrada, distorsionada.



Como puede observarse en la Figura 23, los protones metilénicos del grupo neopentilo son diastereotópicos, estando uno de ellos acoplado al núcleo de  $^{31}\text{P}$  ( $\delta_A 1.93$ ,  $\delta_B 2.65$  ppm;  $^2J_{AB} = 12.5$  Hz,  $^4J_{BP} = 2.8$  Hz). El doblete que aparece a 1.12 ppm corresponde al ligando  $\text{PMe}_3$  y las señales a 1.17 y 1.82 ppm a los grupos metilo de las agrupaciones neopentilo y terc-butilo, respectivamente. La baja solubilidad del compuesto ha impedido el estudio del mismo mediante RMN de  $^{13}\text{C}$ .

### III.3.3. Poliisonitril derivados $\text{NiCl}[(\text{Bu}^t\text{N}=\text{C})_3\text{R}]\text{CNBu}^t$ ,



Cuando se intenta llevar a cabo la síntesis del iminoacil complejo  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})=\text{NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , mediante un

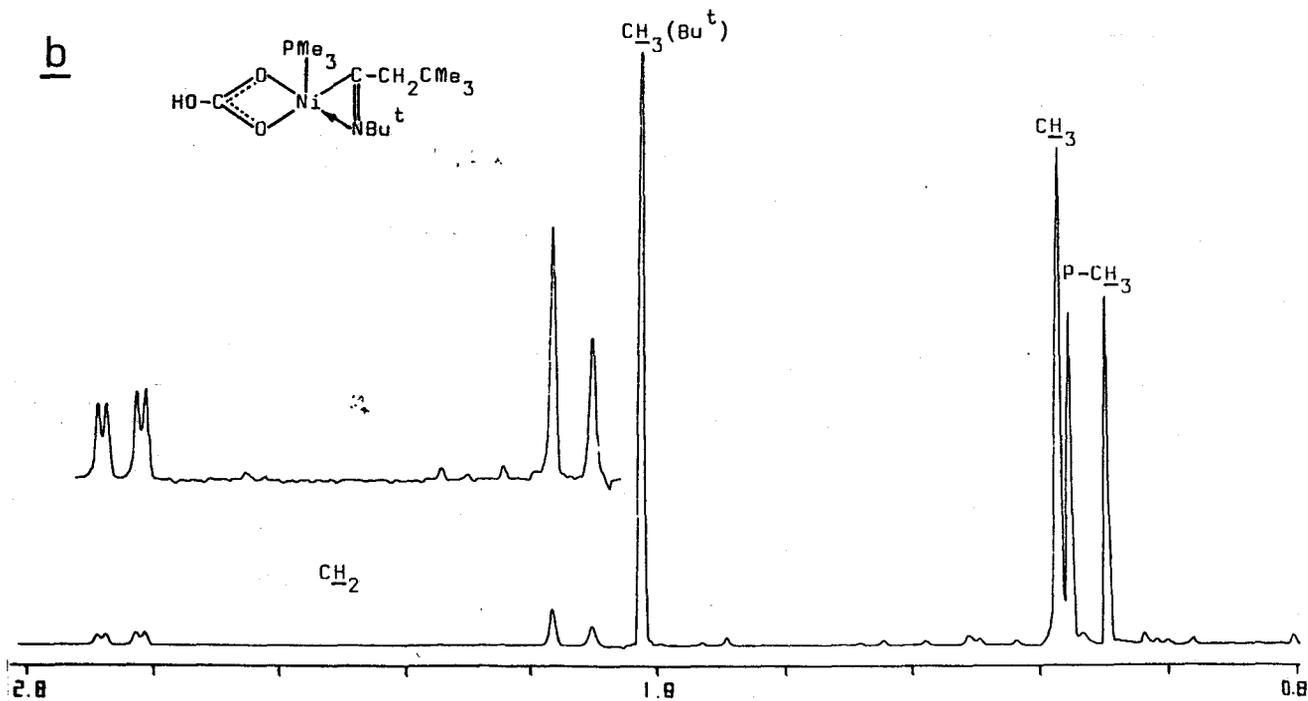
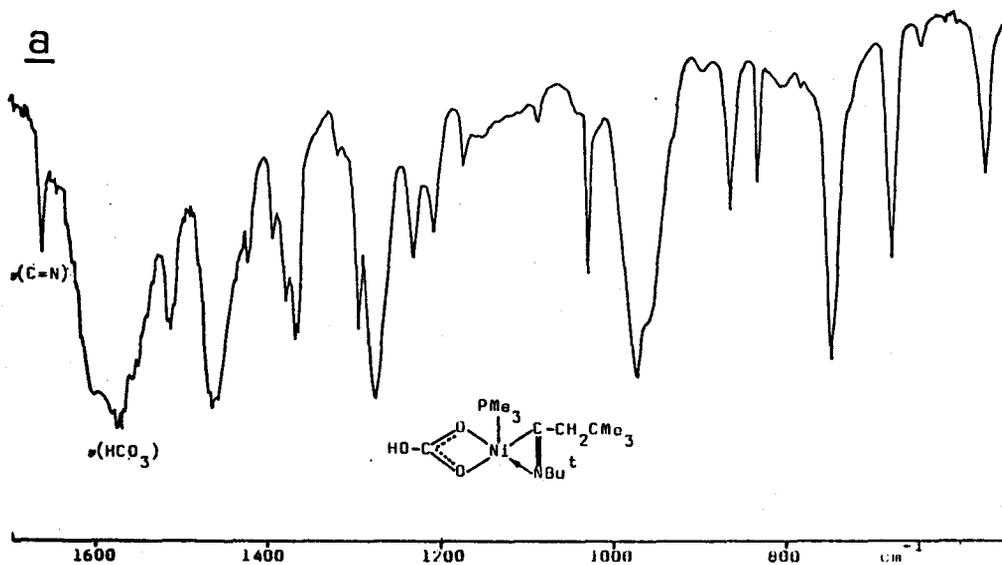
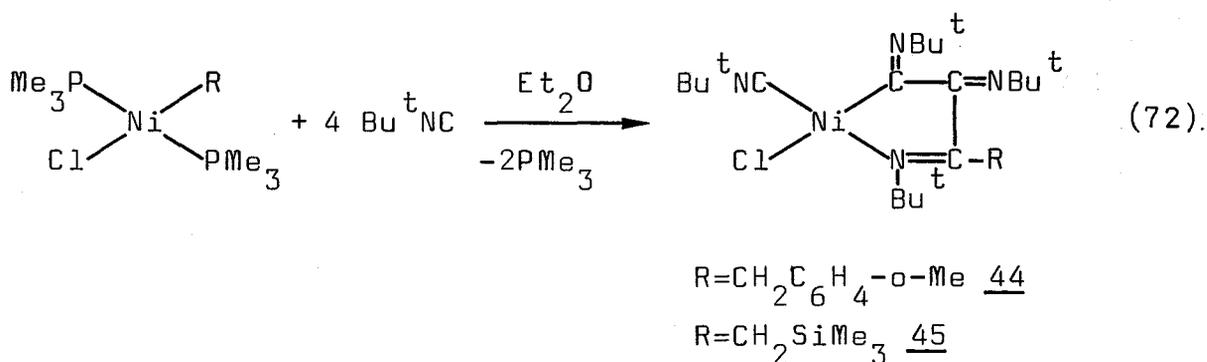


FIGURA 23.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) del compuesto 32 ( $\text{D}_2\text{O}$ , 200 MHz).

procedimiento similar al ya descrito para otros derivados análogos, se obtiene en su lugar, con bajos rendimientos, un sólido cristalino de color rojo, cuyo espectro de IR revela la presencia de un ligando isonitrilo terminal, Ni-CN<sup>t</sup>Bu. El mismo compuesto se obtiene con rendimientos de 50-60%, si la reacción tiene lugar en presencia de 4 equiv del isonitrilo. La reacción semejante del cloroalquilo, Ni(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, con 4 equiv de CN<sup>t</sup>Bu, produce un compuesto análogo al de o-xililo (ecuación 72). Los datos analíticos y espectroscópicos



obtenidos para estas sustancias demuestran que se trata de poliisonitril derivados de la composición arriba indicada, semejantes a los obtenidos con anterioridad por Otsuka y col.<sup>14</sup> mediante un camino de reacción diferente. El espectro de IR del derivado de o-xililo (Figura 24a) presenta una banda intensa a 2100 cm<sup>-1</sup> debida al grupo isonitrilo terminal y dos absorciones anchas a 1630 y 1600 cm<sup>-1</sup>, correspondientes al ligando resultante de la inserción múltiple del isonitrilo en el enlace Ni-C. La incorporación de cuatro grupos isonitrilo a la molécula compleja se pone de manifiesto mediante estudios de RMN (Figuras 24b y 25). Las señales de resonancia que aparecen a 0.81, 1.40, 1.55 y 1.66 ppm en el espectro de protón, corresponden a cuatro grupos terc-butilo, los cuales originan asimismo señales diferenciadas en el espectro de <sup>13</sup>C. La estructura que se muestra en la Figura 26, deducida a partir de los datos

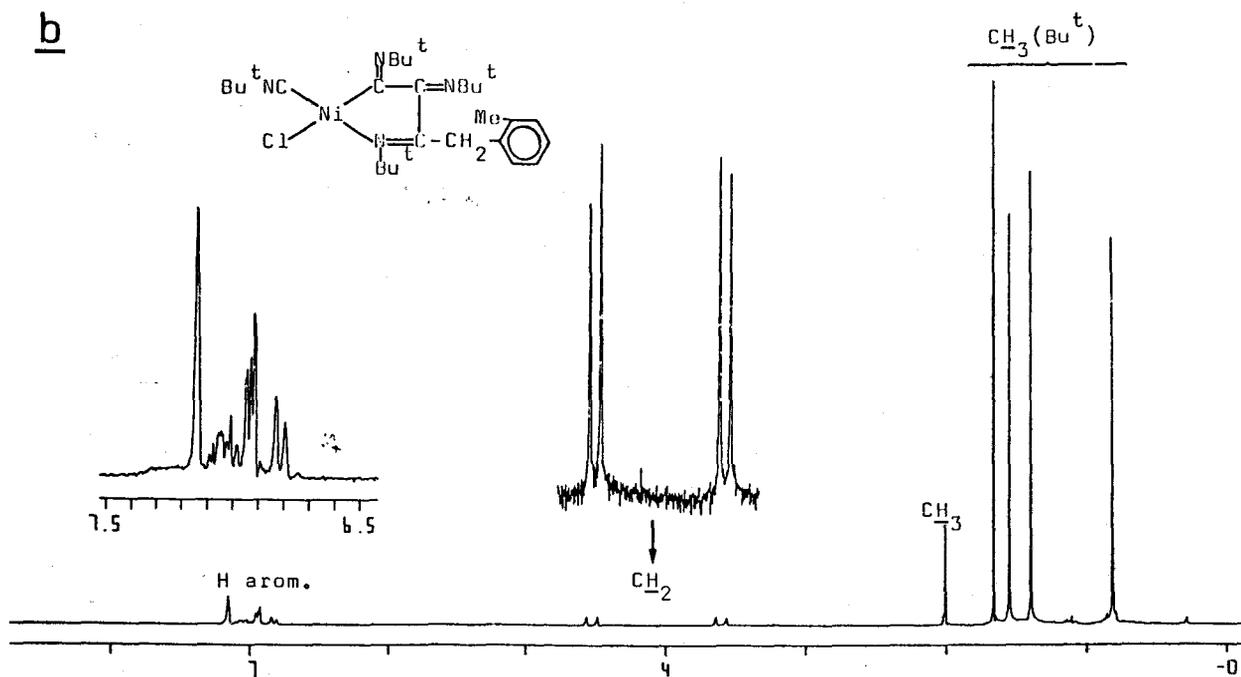
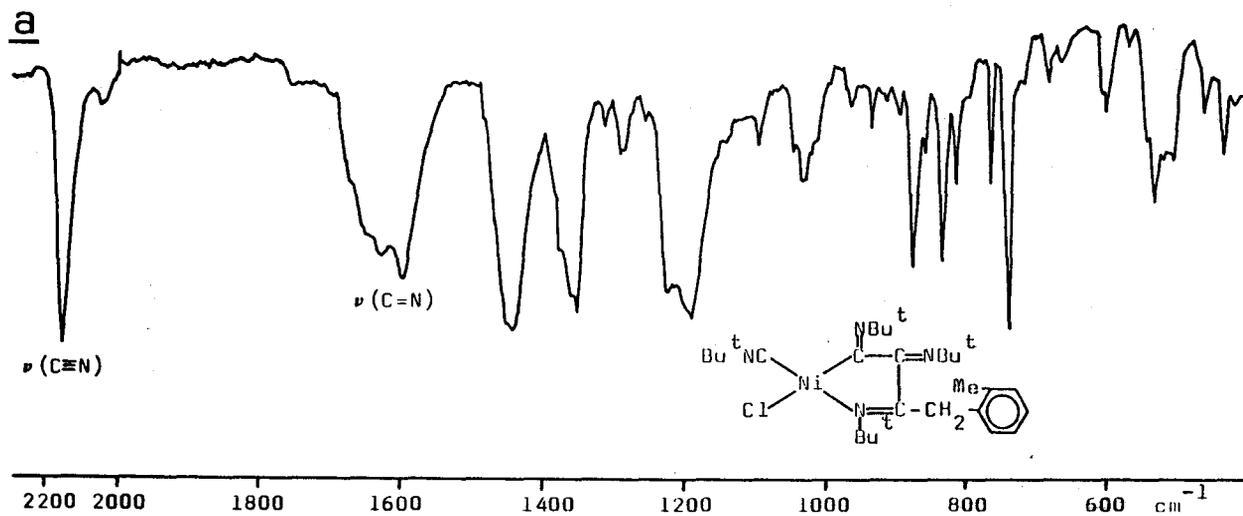
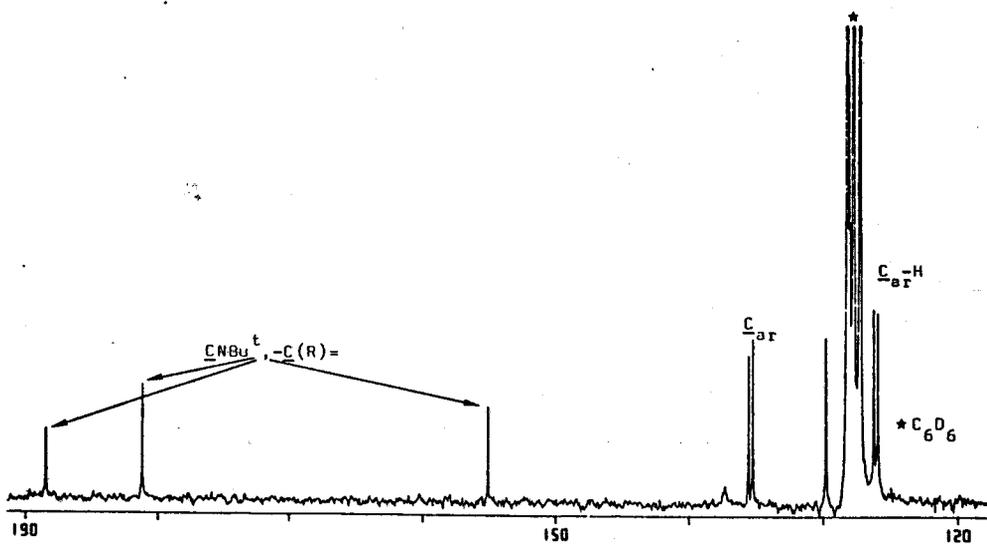
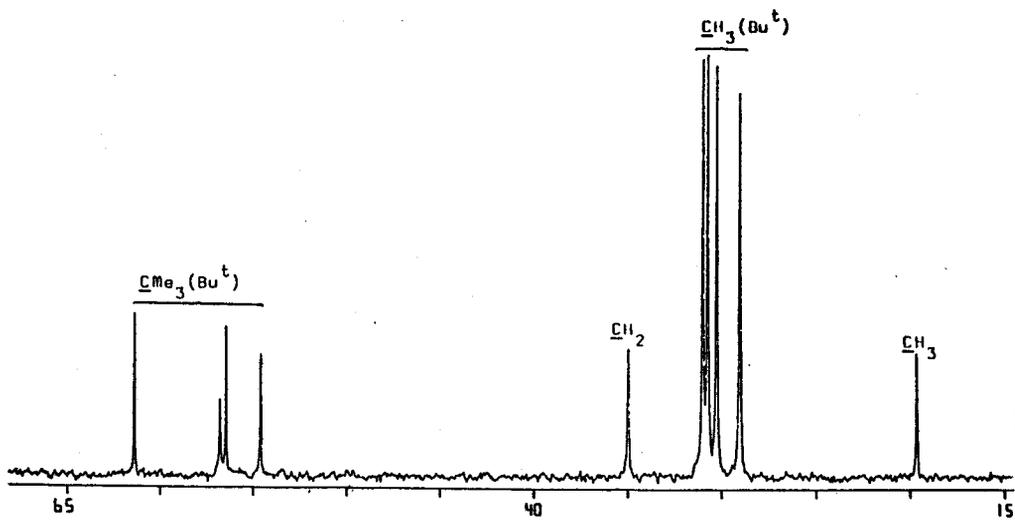
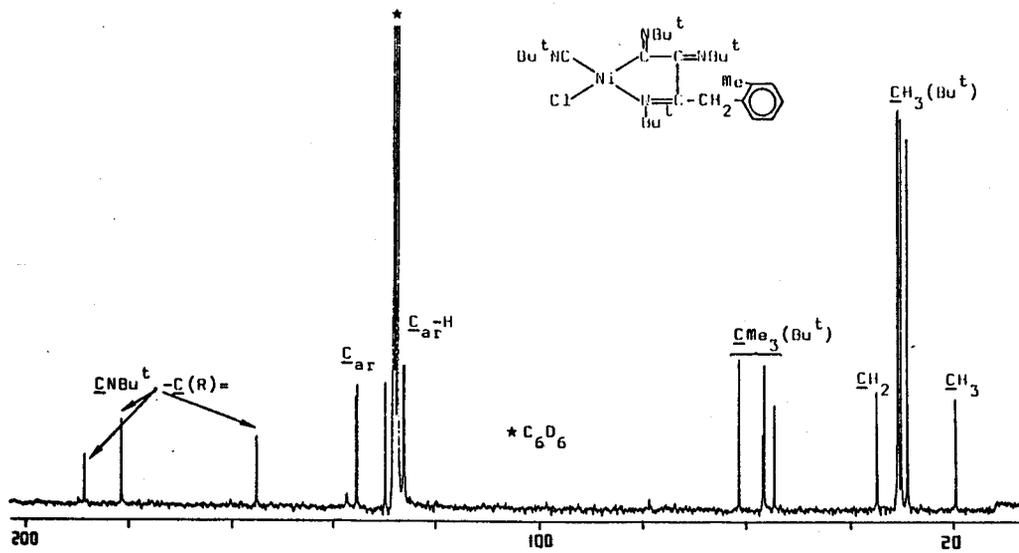


FIGURA 24.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) del compuesto 44 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz).



3) FIGURA 25.-Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 44 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz).

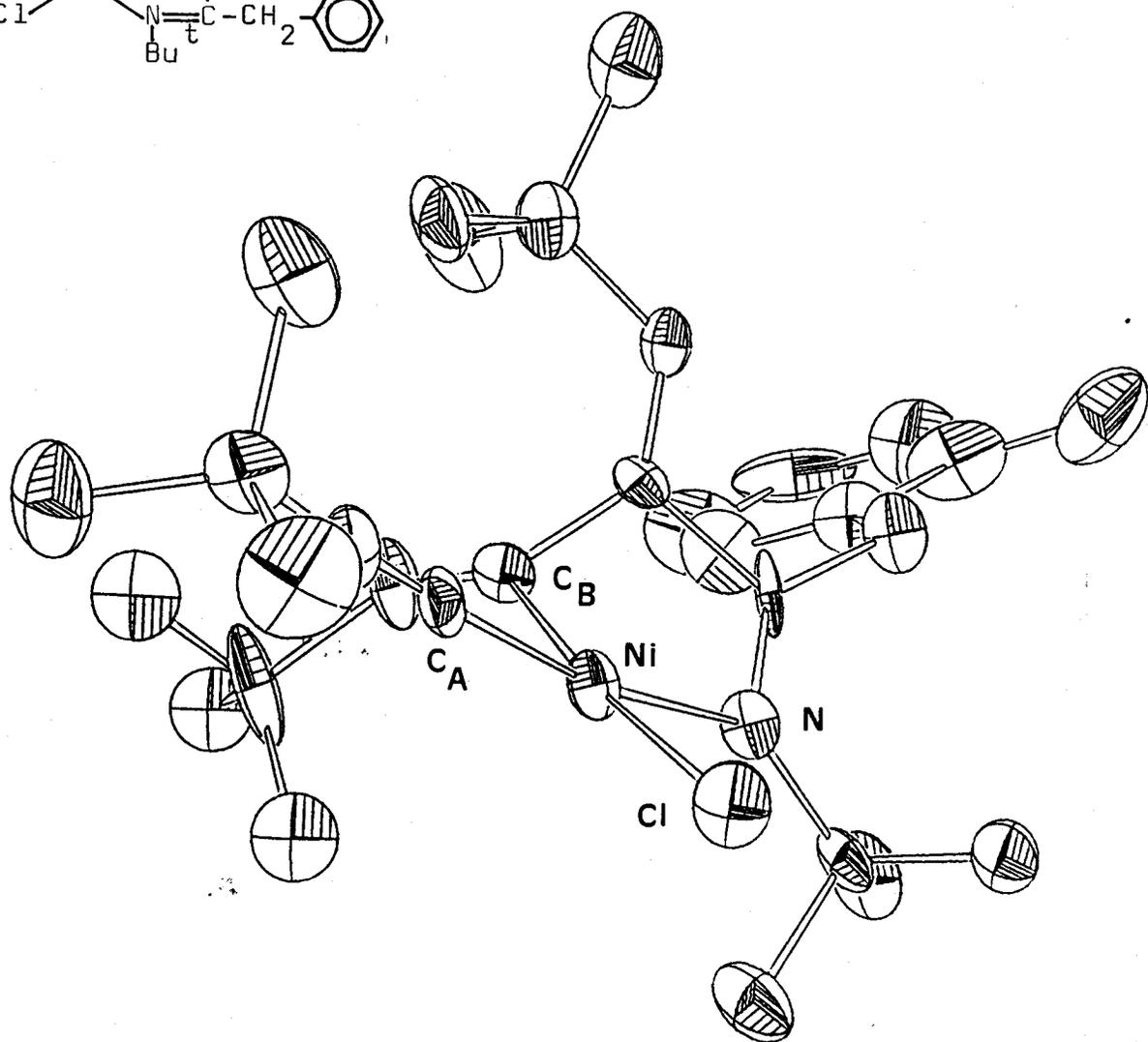
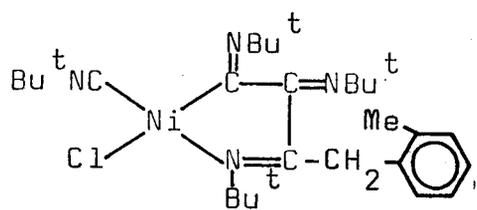
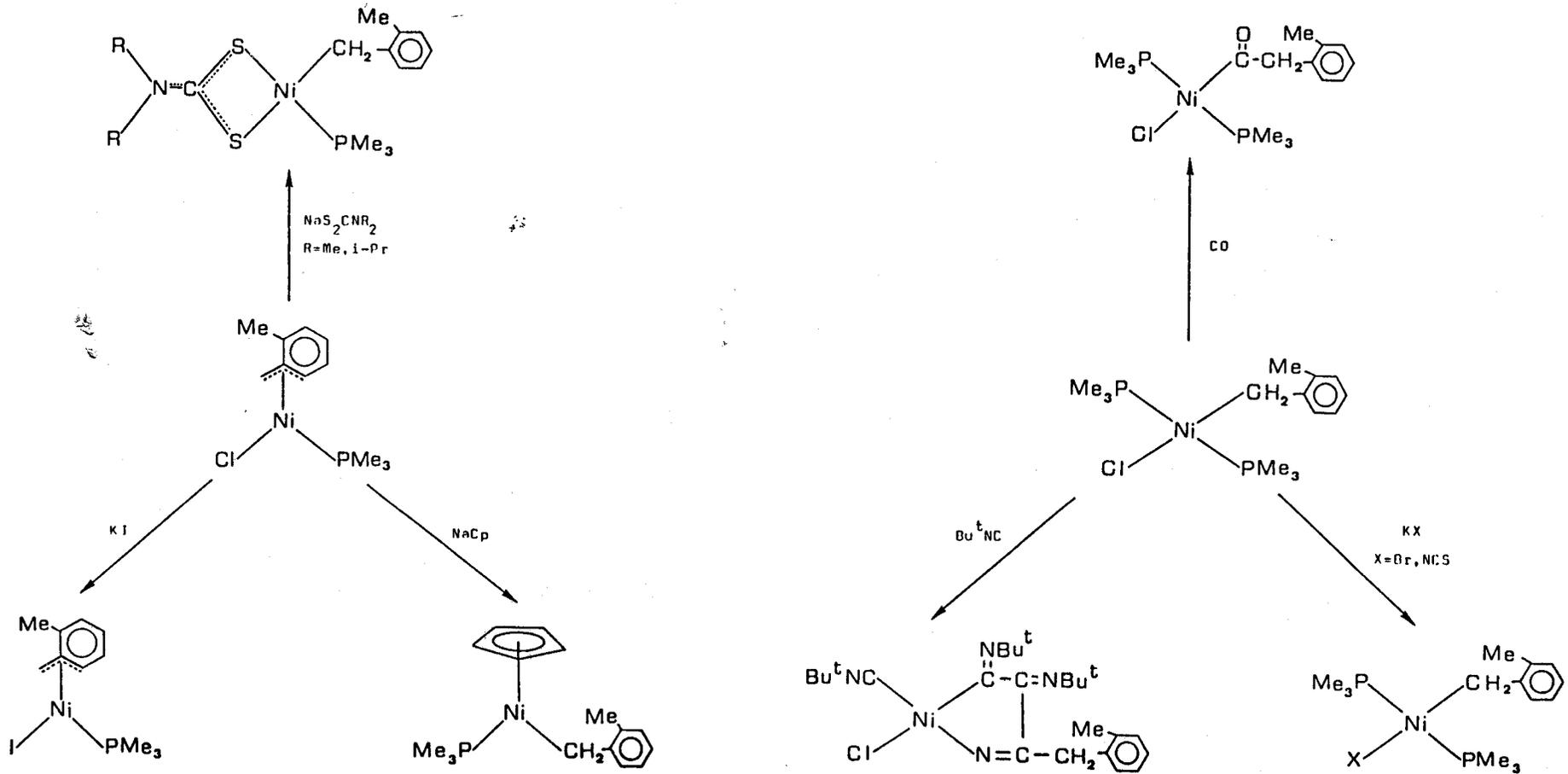


FIGURA 26.-Estructura molecular del compuesto 44.

de RMN incluidos en la Tabla 17 y en las Figuras 24 y 25, se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X realizado con independencia a este trabajo.

#### III.4. o-XILIL Y 2-METILALIL DERIVADOS DE Ni(II).

En el último apartado de esta Memoria, se refieren la síntesis y las propiedades de diversos o-xilil derivados (46 á 52) y 2-metilalil complejos (53 á 58). Por lo que respecta al primer tipo de compuestos, los estudios que aquí se describen han tenido por objeto el conocimiento de la reactividad química de los complejos de o-xililo  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)$ , preparados en nuestro Departamento, aunque con independencia a esta Tesis<sup>15</sup> (Esquema 5, Tablas 18-20). En lo que se refiere al segundo, su interés se atribuía fundamentalmente en la síntesis de compuestos de difosfinas de composición  $\text{Ni}(\eta^3\text{-alil})\text{X}(\text{P}\curvearrowright\text{P})$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  o grupo alquilo) en los que el ligando difosfina actuara como monodentado, los cuales podrían a su vez comportarse como ligandos, a través del átomo de fósforo no implicado en el enlace, con formación de complejos bimetalicos. Aunque las reacciones ensayadas, que se discutirán más adelante, han permitido el aislamiento de alil-complejos de la composición esperada, el estudio de sus características espectroscópicas revela que se trata de especies formalmente pentacoordinadas, con el ligando difosfina actuando como quelatante, y en consecuencia los objetivos iniciales no han podido cumplirse.



ESQUEMA 5.-Reactividad de o-xilil derivados de Ni(II).

TABLA 18

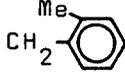
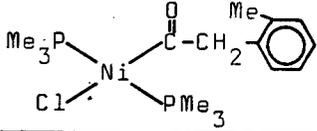
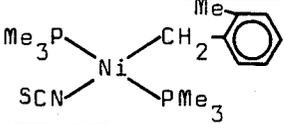
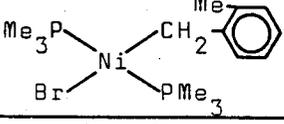
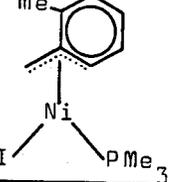
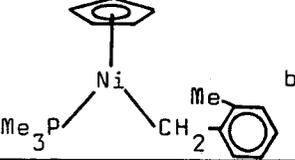
DATOS ANALITICOS Y DE ESPECTROSCOPIA IR CORRESPONDIENTES A o-XILIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	COLOR	ANALISIS (%) <sup>a</sup>		IR <sup>b</sup>
		<u>C</u>	<u>H</u>	
$\text{Ni}(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$	naranja	47.9 (47.5)	7.2 (7.1)	$\nu(\text{C=O})$ 1600f
$\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\text{NCS})(\text{PMe}_3)_2$	marrón amar.	-	-	$\nu(\text{C=N})$ 2100f
$\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$	rojo oscuro	-	-	
$\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{I}(\text{PMe}_3)_2$ c	verde-rojo d	-	-	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\text{PMe}_3)$	verde oscuro	63.3 (63.0)	6.2 (7.5)	
$\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\eta^2\text{-S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_3)$	rojo oscuro	46.4 (46.7)	6.8 (6.7)	$\nu(\text{C=N})$ 1530m
$\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\eta^2\text{-S}_2\text{CNi-Pr}_2)(\text{PMe}_3)$	naranja marrón	-	-	$\nu(\text{C=N})$ 1490f

a) Los valores calculados figuran entre paréntesis. b) En  $\text{cm}^{-1}$ , suspensión en nujol. c) Peso molecular encontrado: 364, esperado: 366. d) Compuesto dicroico.

TABLA 19

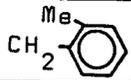
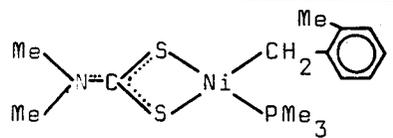
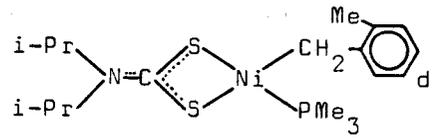
DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  CORRESPONDIENTES A *o*-XILIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$				
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	$\text{CH}_2$	Me	$\text{H}_{\text{ar}}$
	0.90sa	-15.4s	3.89s	2.61s	7.0-7.6mc <sup>a</sup>
	0.77sa	-11.8sa	1.24s	2.33s	6.9-7.2m
	0.96sa	-15.6sa	1.69s	2.42s	7.0-8.2m
	1.03d $^2J_{\text{HP}}=10.3$	-2.9sa	1.29sa	1.94s	6.9-7.4m
	0.71d $^2J_{\text{HP}}=8.5$	-3.1s	1.59d $^3J_{\text{HP}}=9.0$	2.41s	7.0-7.2sa

.../...

TABLA 19 (CONT)

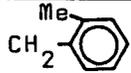
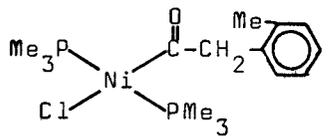
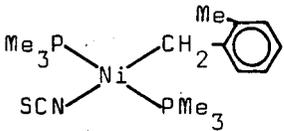
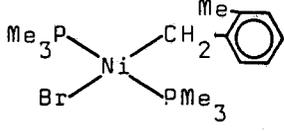
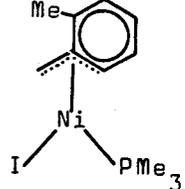
DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A o-XILIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$		$\text{CH}_2$ 			Otros
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	$\text{CH}_2$	Me	$\text{H}_{\text{ar}}$	
	0.76d $^2J_{\text{HP}}=8.3$	c	1.77s	2.61s	7.0-7.4m	2.29(s, 6H, $\text{S}_2\text{CNMe}_2$ )
	0.88d $^2J_{\text{HP}}=8.5$	-8.2s	1.81s	2.60s	7.0-7.6m	0.97(d, 12H, $\text{S}_2\text{CN}(\text{CHMe}_2)_2$ ), $^3J_{\text{HH}}=6.6$ ); 4.30(sa, 2H, $\text{S}_2\text{CN}(\text{CHMe}_2)_2$ )

$^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. a) mc: multiplete complejo. b) 4.80(s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). c) No registrado. d) Registrado a  $70^\circ\text{C}$ .

TABLA 20

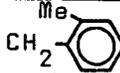
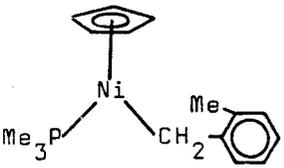
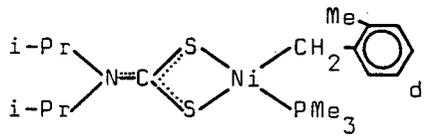
DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CORRESPONDIENTES A *o*-XILIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	PMe <sub>3</sub>				
		CH <sub>2</sub>	Me	C <sub>ar</sub> -H	C <sub>ar</sub>
 a	13.2sa	56.5s	20.8s	126.2s 126.7s 130.5s 130.8s	133.3s 136.7s
	12.9sa	5.8s	21.1s	124.8s 125.3s 129.2s 131.7s	135.7s 146.6s
	13.9sa	11.3s	21.1s	125.2s 126.0s 129.2s	136.3s 142.0s
 $^1J_{\text{CP}} = 29.9$	17.4d	28.2s	19.9s	108.6s <sup>b</sup> 132.2s 133.7s	113.5s <sup>c</sup> 135.8s

.../...

TABLA 20 (CONT)

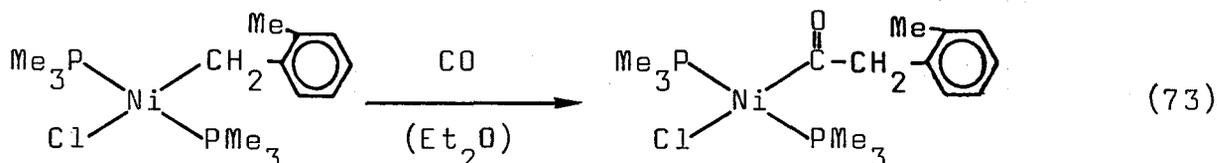
DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A o-XILIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$					Otros
		$\text{CH}_2$	Me	$\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$	$\text{C}_{\text{ar}}$	
	17.0d $^1J_{\text{CP}}=28.2$	-2.4d $^2J_{\text{CP}}=21.3$	20.7s	122.0s 125.7s 127.3s 129.8s	133.0s 155.1s	91.1(s, $\text{C}_5\text{H}_5$ )
	12.9d $^1J_{\text{CP}}=24.7$	12.0s	21.5s	122.0s 125.2s 128.4s 129.5s	133.8s 151.5s	19.5(s, $\text{Me}(i\text{-Pr})$ ) 50.2(s, $\text{CH}(i\text{-Pr})$ ) 208.9(s, $\text{S}_2\text{CNi-Pr}_2$ )

$\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. a) 253.0(s,  $\text{C}=\text{O}$ ). b)  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}-\text{Ni}$ . c)  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{Ni}$ . d) Registrado a 70°C.

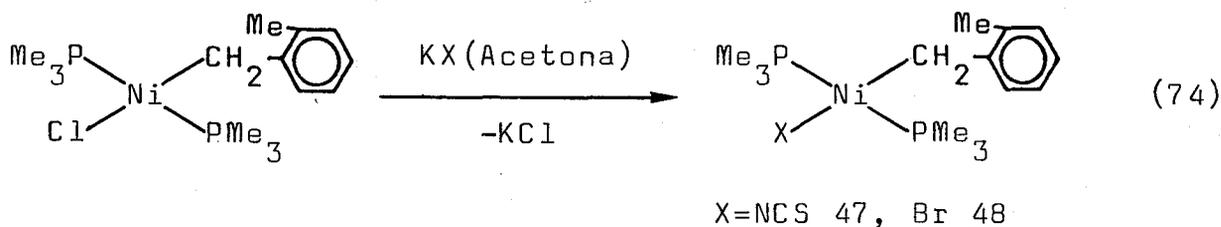
### III.4.1. o-Xilil derivados.

El complejo  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  reacciona con CO en condiciones suaves, con formación del correspondiente acilo,  $\text{Ni}(\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , 46, con rendimiento prácticamente cuantitativo (ecuación 73). El espectro de IR de esta



sustancia (Figura 27a) presenta una absorción de intensidad media a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que revela la presencia de un ligando acilo con coordinación monohapto. Por otra parte, sus espectros de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ ) son muy semejantes a los del alquilo de partida, y como para éste, indican geometría trans, plano cuadrada (Figura 27). Conviene por último señalar que el átomo de carbono acílico,  $\text{Ni}-\text{C}(\text{O})\text{R}$ , da lugar a una señal de resonancia a campo muy bajo, 253 ppm, en la región característica de los complejos de este tipo.

El ligando cloruro del complejo  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  se puede sustituir por otros ligandos haluro o pseudo-haluro, X (X=Br, 48; NCS 47) en reacciones que transcurren con facilidad a la temperatura ambiente (ecuación 74). Estos com-



puestos presentan, como era de esperar, estructura similar a la del cloro derivado, según se deduce de los estudios espectroscópicos realizados, cuyos resultados se recogen en las Ta-

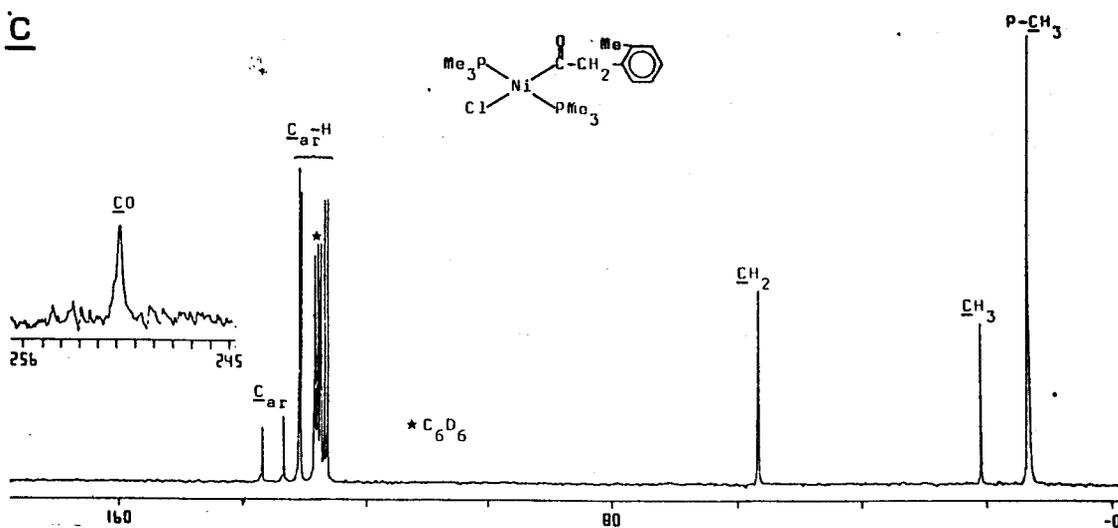
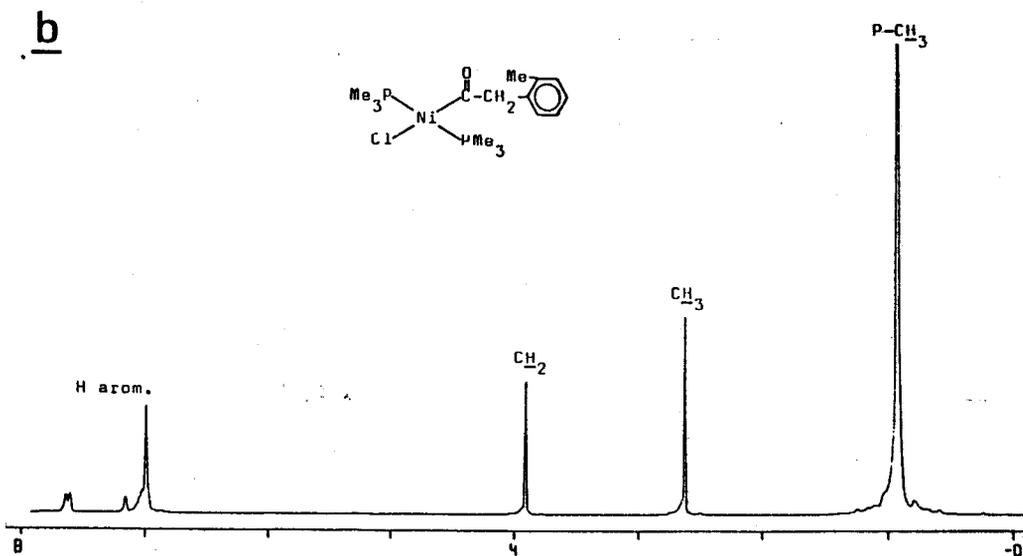
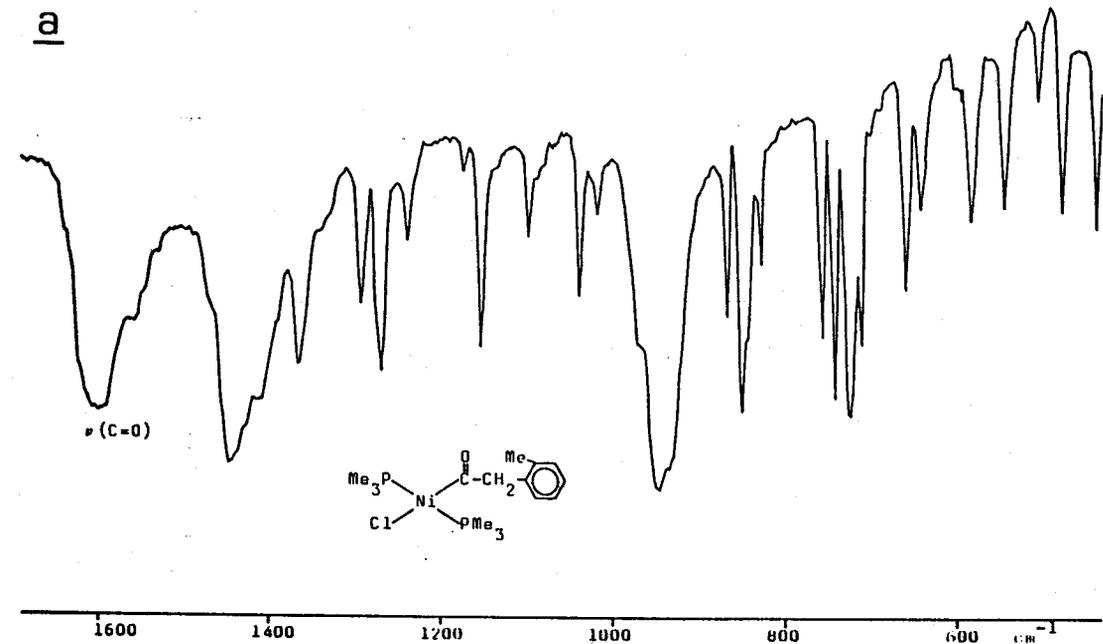
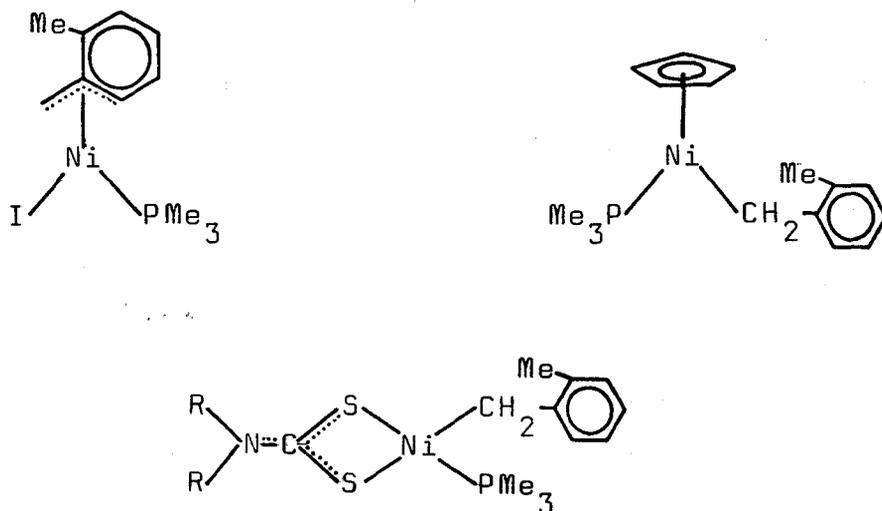


FIGURA 27.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c) del compuesto 46 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

blas 18-20.

El complejo pseudoalilílico  $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{Cl}(\text{PMe}_3)$ , experimenta asimismo con facilidad reacciones de metátesis con KI o con  $\text{NaCp}$  ó  $\text{NaS}_2\text{CNR}_2$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $i\text{-Pr}$ ) con formación de compuestos de composición  $\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})\text{I}(\text{PMe}_3)$ , 49;  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\text{PMe}_3)$ , 50 y  $\text{Ni}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me})(\eta^2\text{-S}_2\text{CNR}_2)(\text{PMe}_3)$  ( $\text{R}=\text{Me}$ , 51;  $i\text{-Pr}$ , 52), respectivamente. Los datos espectroscópicos obtenidos para estos compuestos, resumidos en las Tablas 18-20 y Figuras 28-30, permiten deducir para los mismos las estructuras que se indican a continuación:



Cabe señalar que los espectros de RMN de los derivados de ditiocarbamato 51 y 52 presentan dependencia de la temperatura, y así, el espectro de protón del complejo de  $i$ -propilo 52 (Figura 30) muestra una sola señal ancha entre 0.7 y 1.2 ppm para los grupos metilo de los fragmentos de  $i$ -propilo, la cual se convierte en un doblete centrado a 0.97 ppm ( ${}^2J_{\text{HH}}=6.6$  Hz) al calentar a 70°C. De manera similar, la señal correspondiente a los átomos de hidrógeno metínicos de los mencionados fragmentos es tan ancha a la temperatura ambiente que no se distingue de la línea base, mientras que es claramente perceptible, aun-

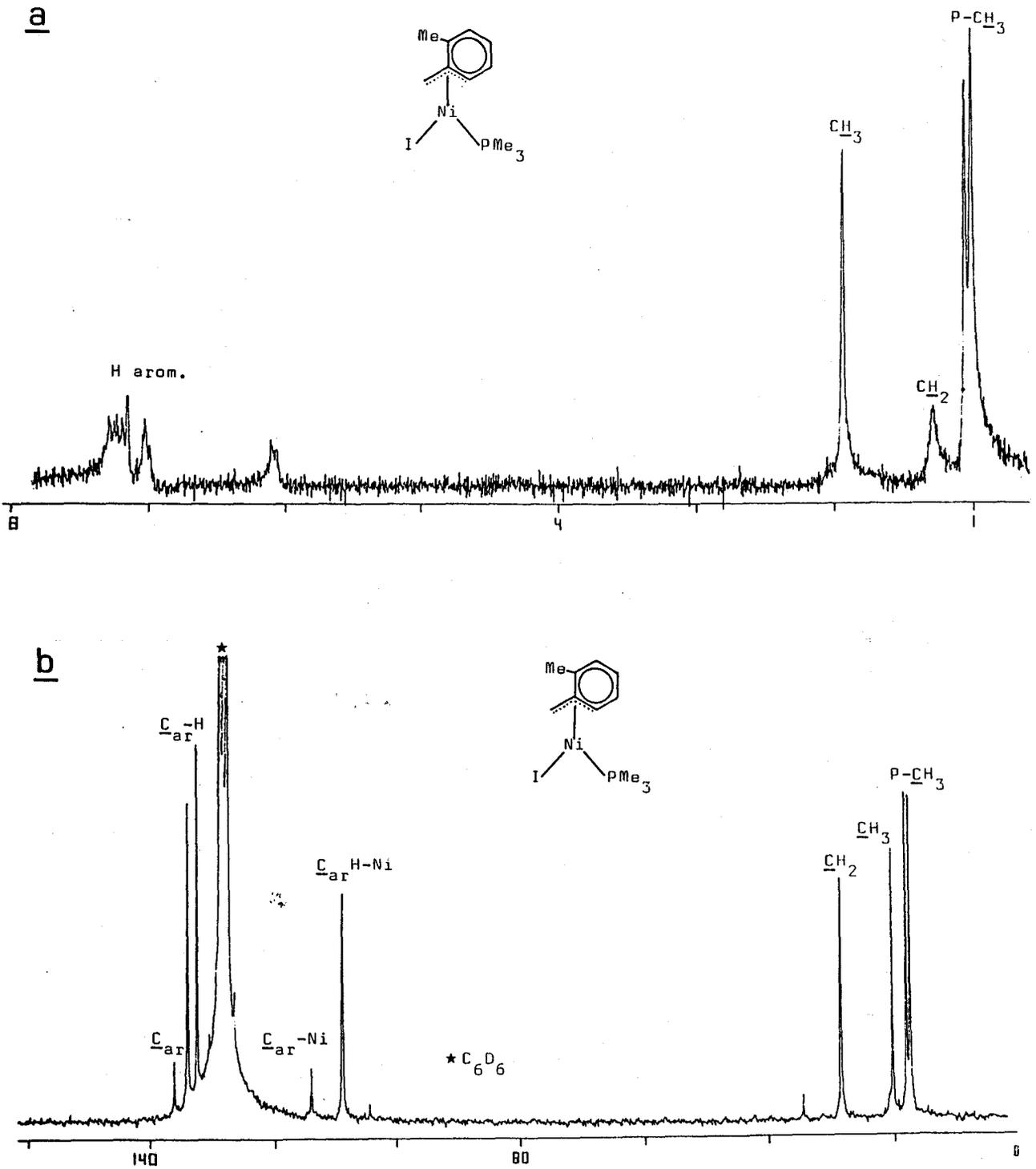


FIGURA 28.-Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (b) del compuesto 49 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

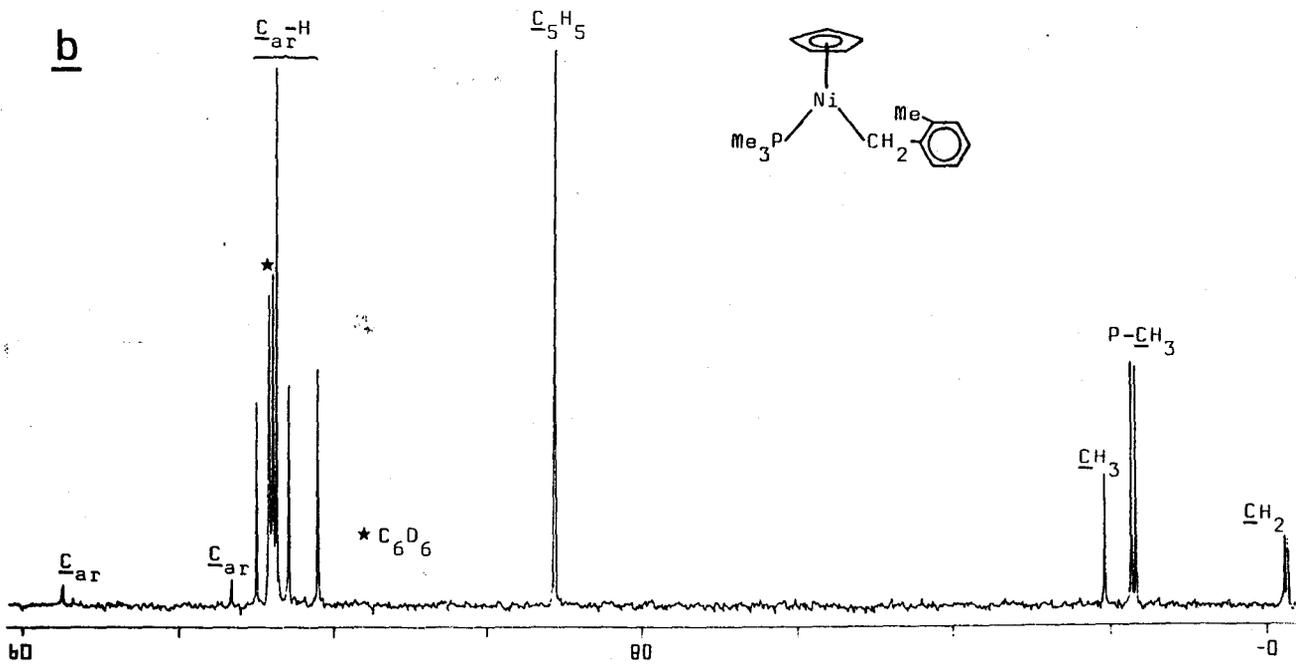
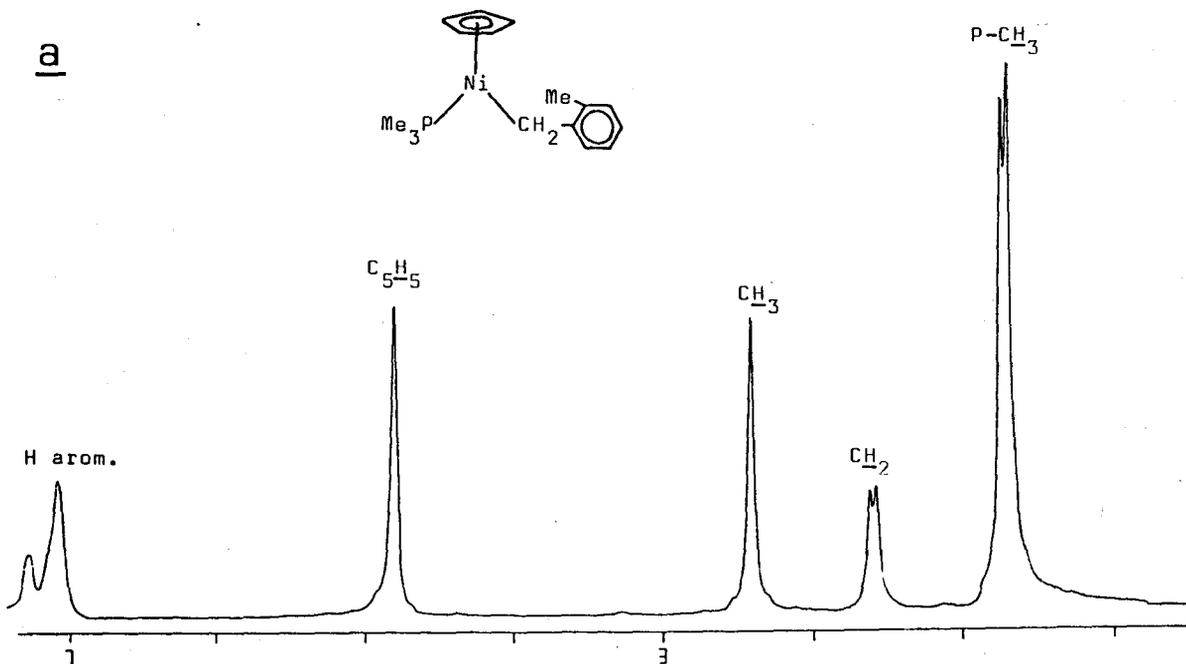


FIGURA 29.-Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (b) del compuesto 50 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

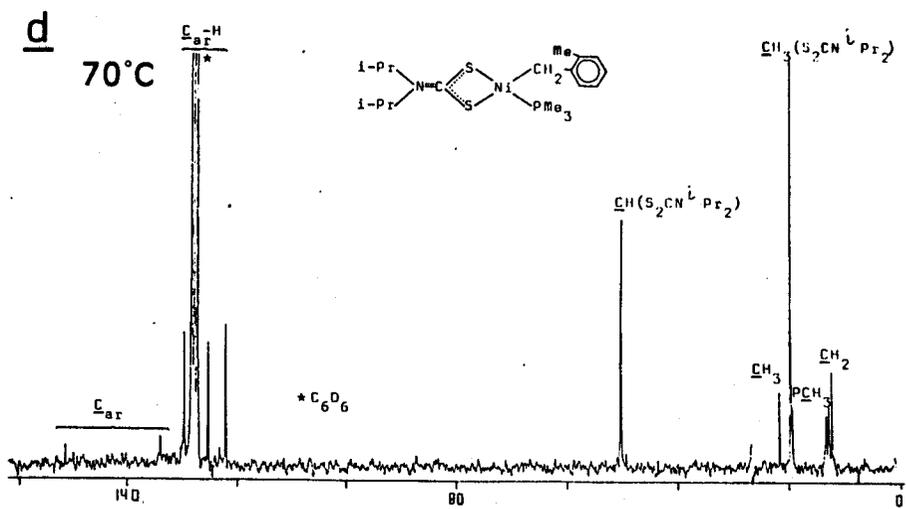
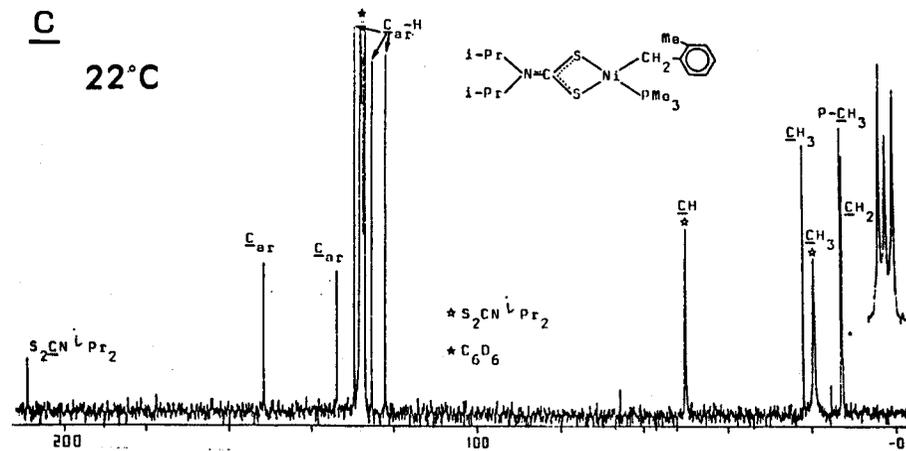
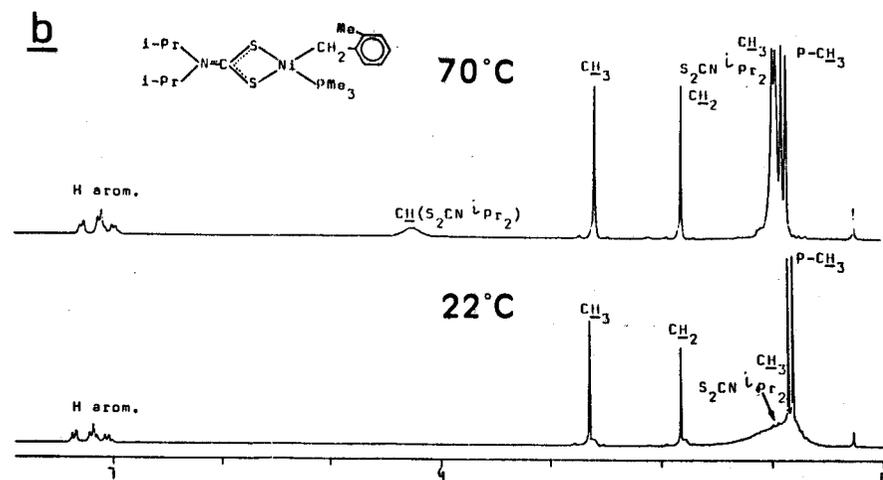
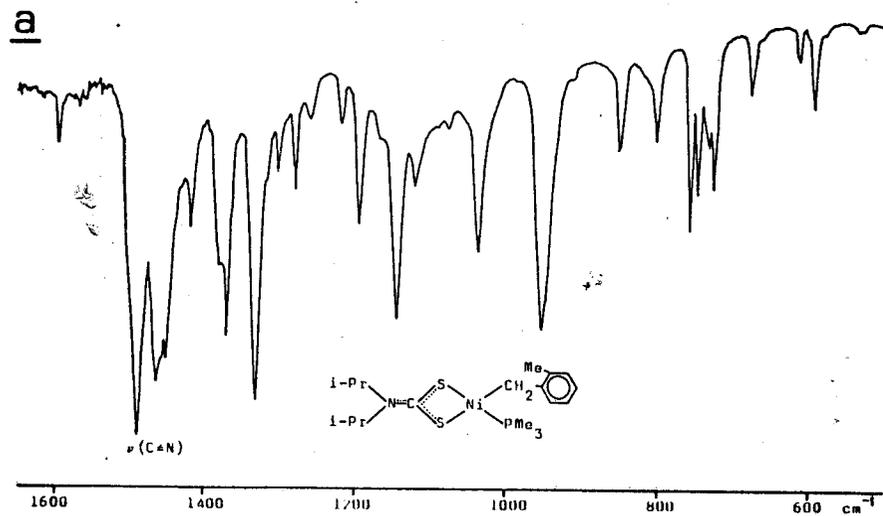
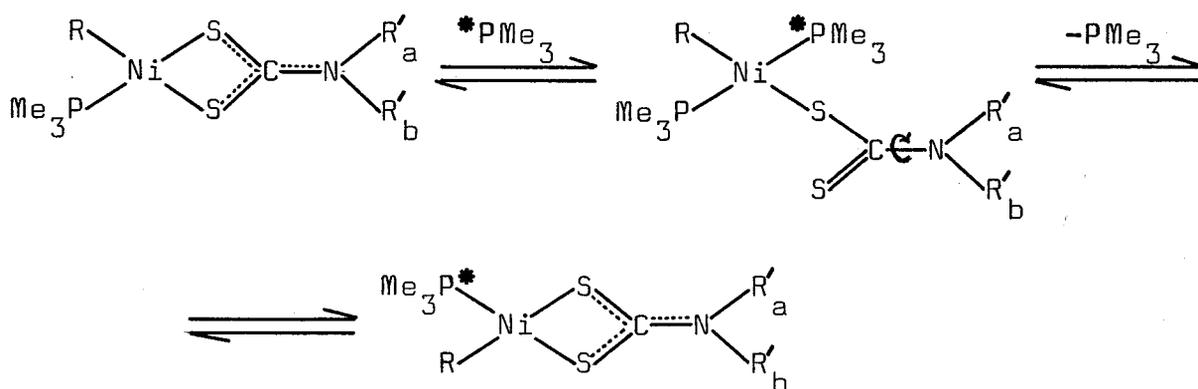


FIGURA 30.-Espectros de IR (nujol) (a) y RMN de  $^1\text{H}$  (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c,d) registrados a 22 y 70°C del compuesto **52** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

que sin resolverse completamente, en el espectro registrado a 70°C. Los mencionados cambios se manifiestan igualmente en los espectros de  $^{13}\text{C}$ , que se han representado también en la Figura 30. La equivalencia de los grupos *i*-propilo, que se alcanza al elevar la temperatura, se debe probablemente a un intercambio asociativo de ligando fosfina, como se muestra en el esquema:



### III.4.2. Derivados de $\pi$ -alilo.

En este último apartado se describe la síntesis de los complejos de composición  $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{Cl})\text{L}$  para  $\text{L}=\text{PMe}_3$ , 53;  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ , dmpe, 54;  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ , dppm, 55; así como la de los alil-alquil derivados  $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)$ ,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 56;  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ , 57 y  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me}$ , 58. Los datos espectroscópicos obtenidos para los mismos se recogen en las Tablas 21 y 22.

La interacción del complejo  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  con  $2\text{-MeC}_3\text{H}_4\text{Cl}$ , en  $\text{Et}_2\text{O}$ , a baja temperatura, en presencia de un equivalente de la fosfina apropiada ( $\text{PMe}_3$ , dmpe ó dppm), permite el aislamiento de nuevos complejos de composición  $(\eta^3\text{-}2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{Cl})\text{L}$  (53-55 respectivamente), en forma de sólidos cristalinos, de color rojo (ecuación 75).

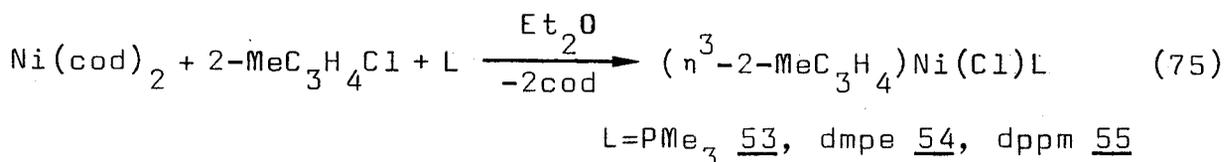
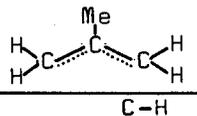
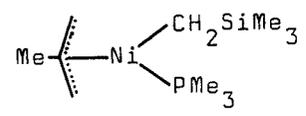
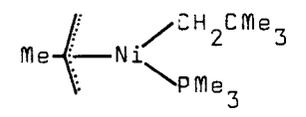
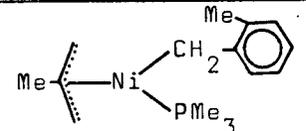
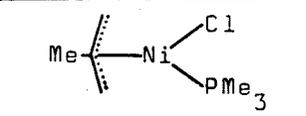


TABLA 21

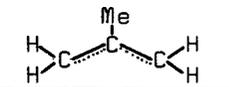
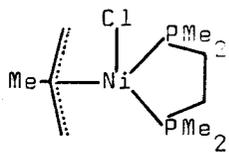
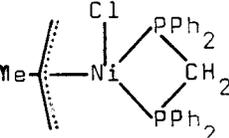
DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A  $n^3$ -ALIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$				R
	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}$	Me	C-H	
	1.00d $^2J_{\text{HP}}=7.8$	-7.5s	1.58s	3.03(t, $\text{H}_A$ , $^2J_{\text{H}_A\text{H}_B}=3.5$ , $^3J_{\text{H}_A\text{P}}=4.9$ ) 2.36(dd, $\text{H}_B$ , $^3J_{\text{H}_B\text{P}}=5.4$ ) 2.08(d, $\text{H}_C$ , $^3J_{\text{H}_C\text{P}}=5.9$ ) 1.40(d, $\text{H}_D$ , $^3J_{\text{H}_D\text{P}}=2.6$ )	-0.39(dd, 1H(A), $\text{CH}_2$ , $^2J_{\text{H}_A\text{H}_B}=10.5$ , $^3J_{\text{H}_A\text{P}}=13.9$ ) -0.16(t, 1H(B), $\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{H}_B\text{P}}=10.4$ ) 0.08(s, 3H, $\text{Me}_3$ )
	0.71d $^2J_{\text{HP}}=6.9$	-8.4sa	1.33s	1.12sa, 1.95sa, 2.05sa, 3.08sa	0.81(sa, 1H, $\text{CH}_2$ ); 0.94(s, 9H, $\text{Me}_3$ ) 1.06(sa, 1H, $\text{CH}_2$ )
	0.85d $^2J_{\text{HP}}=7.8$	-9.0s	1.50s	1.84-2.25m superpuestos	1.33(d, 2H, $\text{CH}_2$ , $^3J_{\text{HP}}=2.6$ ); 2.28(s, 3H, $\text{Me}$ ) 6.8-7.2(mc <sup>a</sup> , 4H, C <sub>ar</sub> -H)
	0.92d $^2J_{\text{HP}}=8.8$	-12.7s	1.73s	1.38sa, 1.96sa, 2.88sa, 3.80sa	-

.../...

TABLA 21 (CONT)

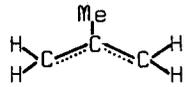
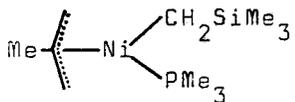
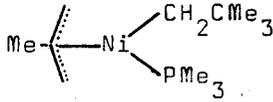
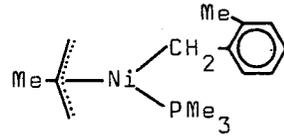
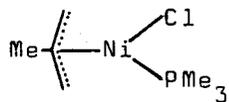
DATOS DE RMN DE  $^1\text{H}$  Y  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A  $\eta^3$ -ALIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO		$^1\text{H}$			$^{31}\text{P}$		
		$\text{PMe}_2$	$\text{P}-\text{CH}_2$	$\text{PPh}_2$		Me	C-H
	70°C	1.15d $^2J_{\text{HP}}=9.6$	1.33d $^2J_{\text{HP}}=14.8$	-	-	1.41s	3.23sa
	Ta amb.	0.8-1.5mc			39.0s	1.36s	3.25mc
	70°C	-	1.77s	6.8-7.7mc	-0.5s	3.05sa	2.60sa, 2H 3.45sa, 2H

$\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. a) mc: multiplete complejo.

TABLA 22

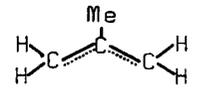
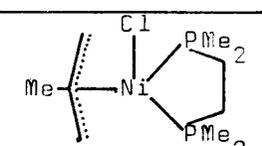
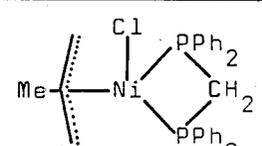
DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A  $\eta^3$ -ALIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	$\text{PMe}_3$				R
		$\text{C-Me}$	$\text{C-H}$	$\text{C-Me}$	
	16.3d $^1J_{\text{CP}}=24.8$	24.0s	55.3d, $^2J_{\text{CP}}=5.1$ 58.2d, $^2J_{\text{CP}}=25.8$	119.5s	-10.3(d, $\text{C}_2\text{H}_2$ , $^2J_{\text{CP}}=11.0$ ) 4.0(s, $\text{Me}_3$ )
	16.4d $^1J_{\text{CP}}=24.3$	23.8s	55.3s 58.0d, $^2J_{\text{CP}}=25.1$	119.8s	22.3(d, $\text{C}_2\text{H}_2$ , $^2J_{\text{CP}}=12.9$ ) 34.6(s, $\text{CMe}$ ); 35.9(s, $\text{Me}_3$ )
	15.2d $^1J_{\text{CP}}=24.9$	24.0s	52.2d, $^2J_{\text{CP}}=4.8$ 67.6d, $^2J_{\text{CP}}=22.9$	122.5s	15.6(d, $\text{C}_2\text{H}_2$ , $^2J_{\text{CP}}=10.2$ ) 21.3(s, $\text{Me}$ ); 120.1, 125.4, 126.3, 129.2(s, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ ) 131.3(s, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-Me}$ ); 157.5(d, $\text{C}_{\text{ar}}\text{-Ni}$ , $^2J_{\text{CP}}=5.9$ )
	14.3d $^1J_{\text{CP}}=26.7$	23.1s	46.5sa 71.5sa	121.8s	-

.../...

TABLA 22 (CONT)

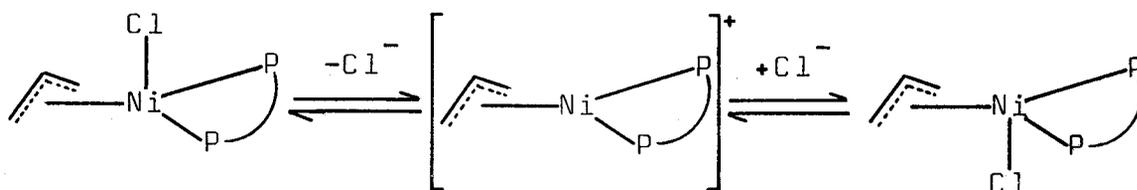
DATOS DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) CORRESPONDIENTES A  $n^3$ -ALIL DERIVADOS DE Ni(II)

COMPUESTO	PMe <sub>2</sub>	P-CH <sub>2</sub>	PPh <sub>2</sub>				
			C <sub>ar</sub> -H	C <sub>ar</sub> -P	C-Me	C-H	C-Me
	14.5t J* <sub>CP</sub> =12.1	28.4t J* <sub>CP</sub> =23.6	-	-	24.1s	59.3t J* <sub>CP</sub> =10.1	a
	-	26.8sa	128.2s 129.1s 133.1s	136.1s	22.5s	62.2s	111.3s

$\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  en ppm, J en Hz. \*J aparente. a) No se observa la señal.

La Figura 31 recoge los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  obtenidos para el derivado de  $\text{PMe}_3$ , 53. En el de protón se aprecia un doblete para el ligando  $\text{PMe}_3$ , un singulete para el grupo metilo del ligando alilo y cuatro señales anchas para los protones alílicos no equivalentes. Es muy probable que la falta de resolución de estas señales se deba al acoplamiento de los distintos protones entre sí y con el núcleo de  $^{31}\text{P}$ .

En contra de lo que cabía esperar en principio, los derivados de las fosfinas quelatantes dmpe y dppe, contienen a estos ligandos actuando como bidentados, según se deduce de la naturaleza monomérica de estas especies, y de los estudios de RMN realizados (Figura 32). El espectro de  $^{31}\text{P}$  (Tabla 21) consiste de una única señal, de acuerdo con la existencia de un solo tipo de átomos de fósforo, y en el de protón se observa, a la temperatura ambiente, una señal ancha y compleja para el ligando fosfina y un multiplete asimismo complejo para los protones alílicos. Al aumentar la temperatura, los grupos  $\text{PMe}_2$  llegan a ser equivalentes y también los  $\text{P-CH}_2$ , agudizándose apreciablemente la señal correspondiente a los protones alílicos, los cuales originan un singulete algo ancho centrado a 3.2 ppm. El esquema siguiente representa un posible mecanismo para el proceso de intercambio responsable de las variaciones anteriores.



El complejo 53 reacciona con los reactivos de Grignard  $\text{Mg}(\text{R})\text{Cl}$ ,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{H})_2\text{C}(\text{H})_2\text{O-Me}$ , con formación de los correspondientes alquilos  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni}(\text{R})(\text{PMe}_3)$  (56-

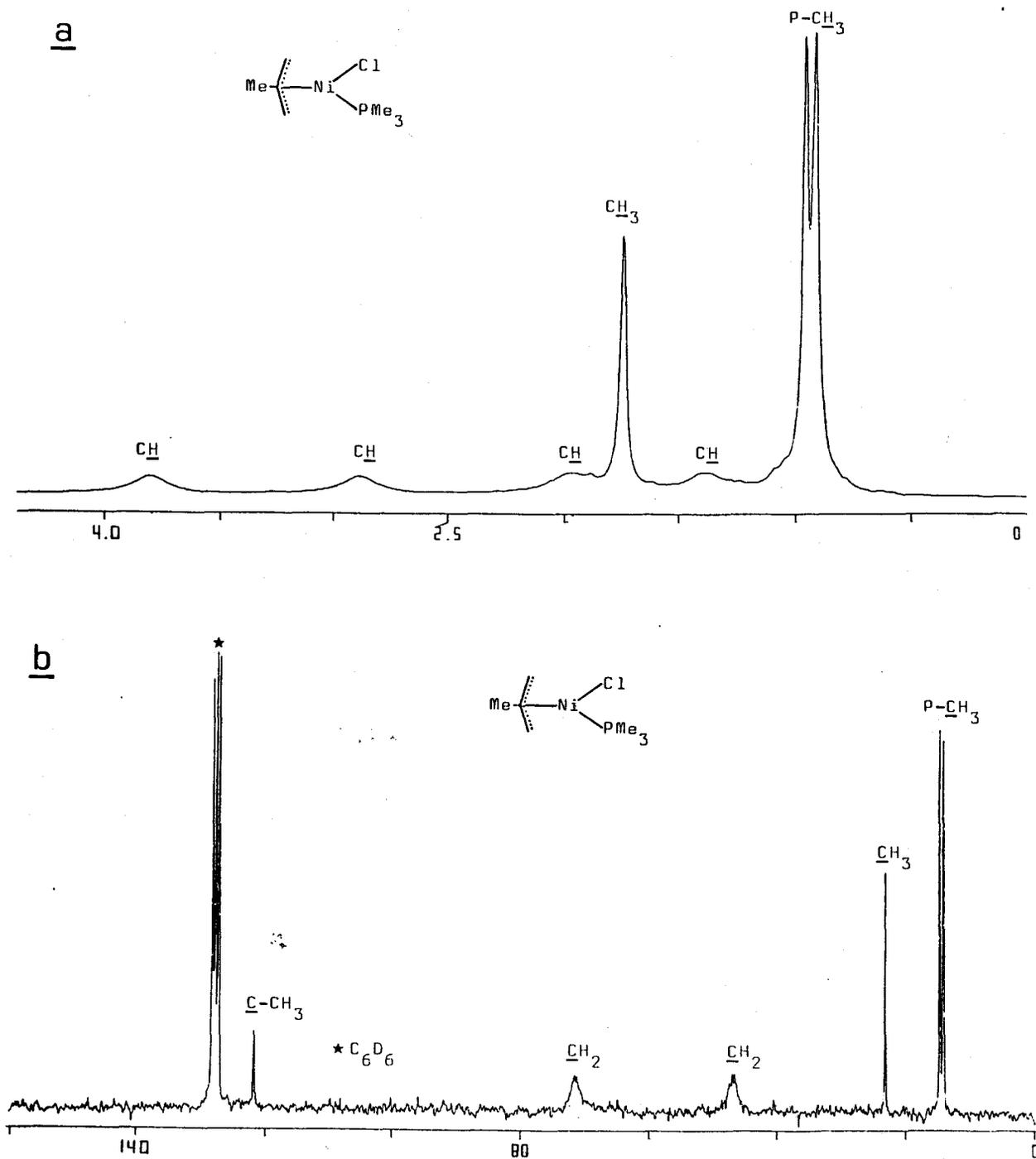


FIGURA 31.-Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (a) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (b) del compuesto **53** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

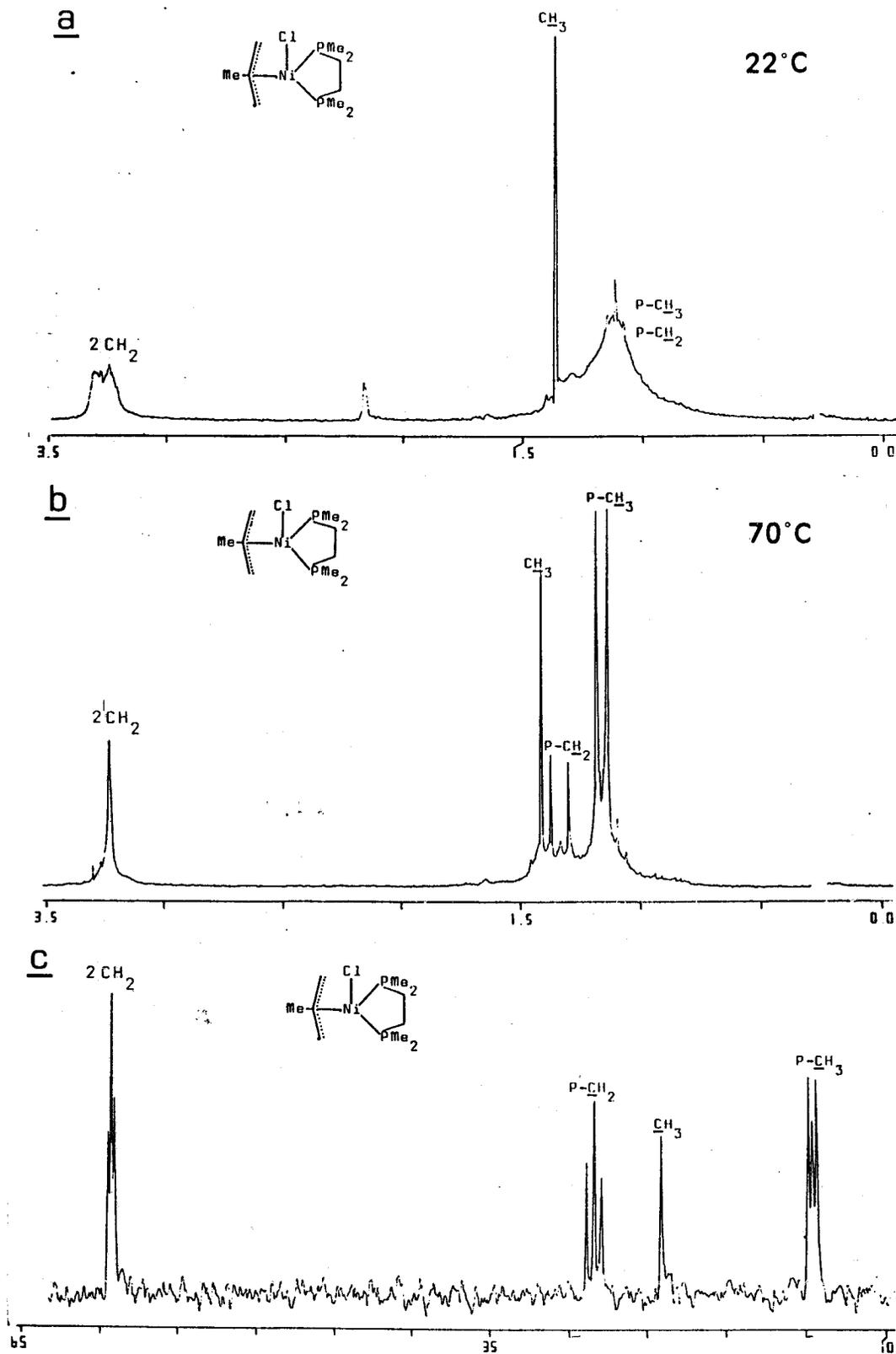
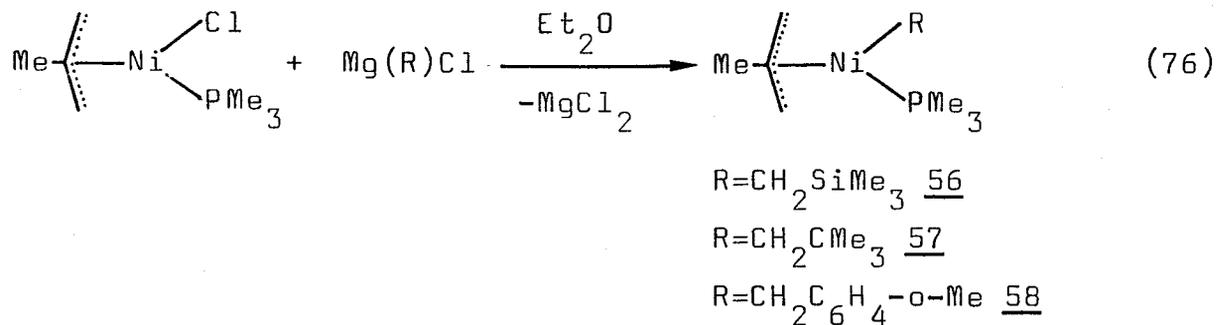


FIGURA 32.-Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados a 22 (a) y 70°C (b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (c) del compuesto 54 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

58, ecuación 76). Aunque la elevada solubilidad de estas sus-



tancias no ha permitido su cristalización, los datos espectroscópicos obtenidos para los mismos están en excelente concordancia con la formulación anterior. La Figura 33 contiene el espectro de RMN de protón del derivado de trimetilsililmetilo 56 (Figura 33a), en el que puede apreciarse que los cuatro protones alílicos dan lugar a señales bien diferenciadas aunque no resueltas debido a los acoplamientos que experimentan entre sí y con el núcleo de  $^{31}\text{P}$ . Los experimentos de desacoplamiento homonuclear selectivo efectuados, indican que los protones A y B se acoplan entre sí y con el núcleo de  $^{31}\text{P}$ , mientras que los protones C y D únicamente lo hacen con este último.

Los protones metilénicos del grupo  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  se encuentran también en entornos químicos diferentes, y presentan acoplamiento entre ellos y con el núcleo de fósforo ( $\delta -0.16$ ,  $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HP}} = 10.5$  Hz;  $\delta -0.39$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 13.9$  Hz). El espectro de  $^{13}\text{C}$ , asimismo incluido en la Figura 33, está también de acuerdo con la formulación propuesta.

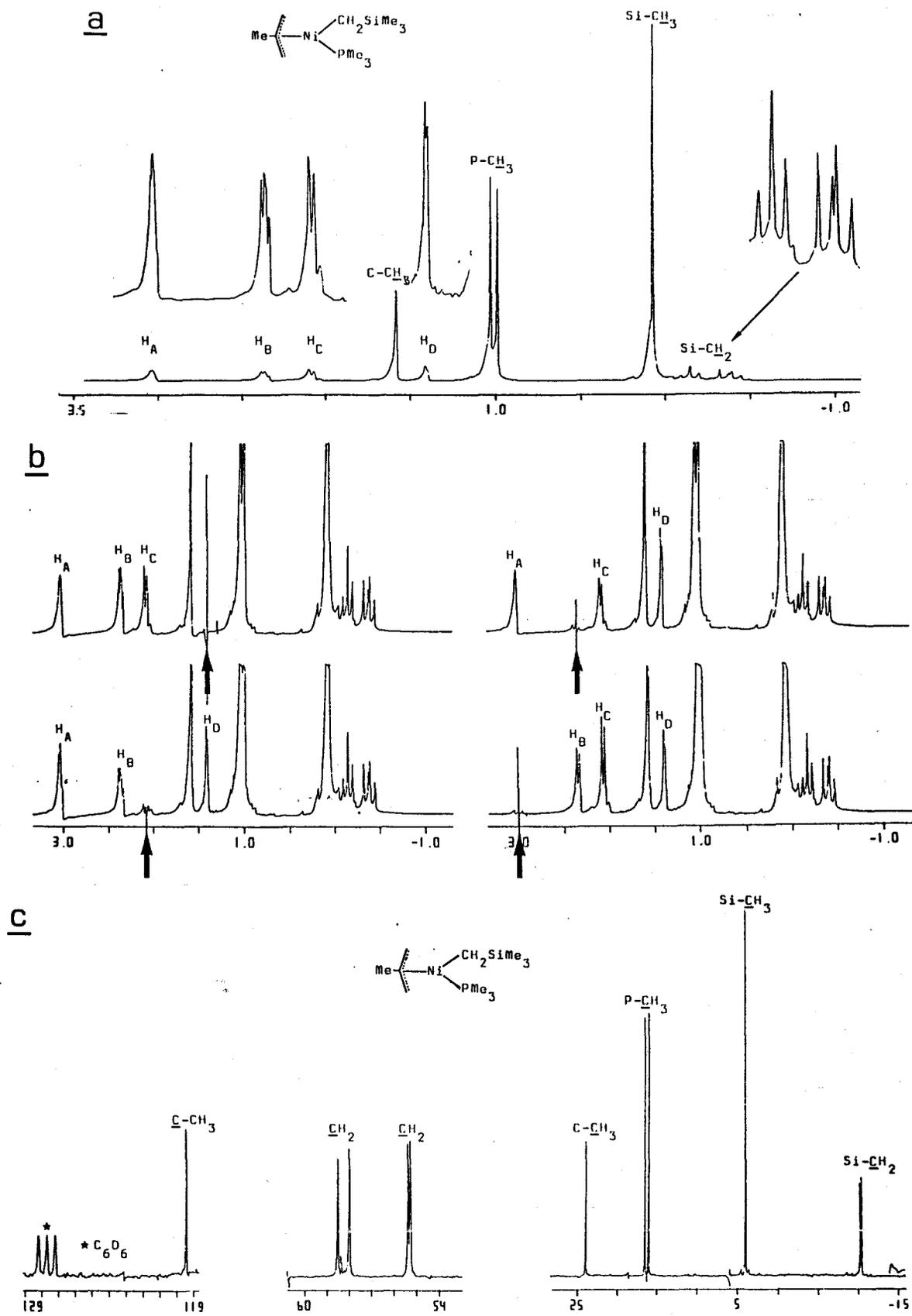


FIGURA 33.-a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 56 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200 MHz). b) Experimentos de desacoplamiento selectivo de  $^1\text{H}$ . c) Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz).

#### IV. CONCLUSIONES

- 1.-Las propiedades espectroscópicas de los pirrolilos complejos de composición  $\text{NiR}(\text{NC}_4\text{H}_2\text{X}_2)(\text{PMe}_3)_2$ , demuestran que el ligando pirrolilo se une al ión  $\text{Ni}(\text{II})$  en la forma monohapto,  $\eta^1\text{-NC}_4\text{H}_2\text{X}_2$ , a través del átomo de N, en contraste con el comportamiento generalmente observado para el grupo análogo ciclopentadienilo, el cual actúa generalmente como ligando pentahapto.
- 2.-El estudio de las reacciones de carbonilación de diversos complejos de la composición anterior, conteniendo ligandos de diferente volumen, pone de manifiesto la necesidad de que exista una posición de coordinación vacante, fácilmente accesible, para que tal reacción tenga lugar. Los productos que resultan de este proceso se forman por eliminación reductiva del acil-pirrolilo producido en la inserción migratoria de monóxido de carbono.

- 3.-El proceso de formación de carbonatos complejos binucleares,  $Ni_2R_2(PMe_3)_3(\mu_2-\eta^3-CO_3^{2-})$ , que contienen al ligando  $CO_3^{2-}$  actuando como puente entre los iones Ni(II), a través de los tres átomos de oxígeno ( $\mu_2-\eta^3$ ) se ha generalizado para la síntesis de diversos compuestos de la composición indicada, que contienen grupos alquilos diferentes. Dicho proceso implica la formación previa de hidroxocomplejos binucleares de composición  $Ni_2R_2(PMe_3)_2(\mu_2-OH)_2$ , por acción de un álcali sobre los correspondientes cloroderivados.
- 4.-Los mencionados carbonatos-complejos reaccionan con monóxido de carbono con producción de dos moles de  $CO_2$  además de diversos complejos de Ni(O) y del anhídrido  $(RCO)_2O$ . La formación de  $CO_2$  a partir de CO y  $CO_3^{2-}$ , inducida por un complejo de un metal de transición, se puede considerar como una "comproporción" oxidativa, es decir, como el proceso inverso a la desproporción reductiva que se observa con frecuencia en la química organometálica del  $CO_2$ .
- 5.-En marcado contraste con la reacción de inserción migratoria de CO en los enlaces Ni-C de diversos alquil derivados de Ni(II), la inserción de isonitrilos conduce tanto a iminoacilos monohapto  $Ni-C(R)=NR'$ , como a dihaptoiminoacilos,  $\overline{Ni-C(R)=NR'}$ , dependiendo de la naturaleza de los grupos R, R' y de los restantes ligandos que componen la molécula. Aunque los efectos electrónicos deben jugar un papel importante, parece razonable asociar la inexistencia hasta el presente de dihaptoacilos de Ni(II), con la evidente falta de protección del ión Ni(II) en tales complejos, la cual facilita la asociación del ligando  $PR_3$  que se produciría en la transformación  $n^1-Ni-C(O)R \rightarrow n^2-\overline{Ni-C(O)R}$ , invirtiendo este proceso.

- 6.-El átomo de nitrógeno de los iminoacilos  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C(R)=NBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ , y de otros compuestos similares presenta propiedades básicas y se puede protonar con facilidad con formación de carbenos catiónicos de composición  $\text{Ni}(\eta^1\text{-C(R)=NHBu}^t)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2^+$ . El proceso es reversible de tal forma que la acción de una base fuerte como el  $\text{Na}^+\text{Cp}^-$  permite la recuperación de los complejos neutros de partida.
- 7.-También en contraste con la reacción de inserción de CO, la inserción de RNC en el enlace Ni-C de determinados alquilos de Ni(II),  $\text{NiR}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ), es múltiple y conduce a nuevos complejos en los que se han incorporado cuatro moléculas de isonitrilo, una de ellas coordinada en forma terminal y las restantes formando un anillo de cinco miembros.
- 8.-Los estudios espectroscópicos realizados con los derivados de  $\pi$ -alilo  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl}(\text{P}\text{---}\text{P})$  revelan que, en contra de lo que en principio cabría esperar, el ligando difosfina actúa como quelatante, y que en consecuencia se trata de especies pentacoordinadas, para las que se propone geometría de pirámide cuadrada distorsionada. La alquilación del compuesto  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{NiCl}(\text{PMe}_3)$ , conduce a alquil-alil derivados de composición  $(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Ni(R)}(\text{PMe}_3)$ , caracterizados mediante espectroscopía de RMN.

V. BIBLIOGRAFIA

- (1) R.F. Heck. "Organotransition Metal Chemistry". Academic Press, London, 1974.
- (2) K.F. Purcell y J.C. Kotz. "Inorganic Chemistry". W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1977.
- (3) M.R. Collier, M.F. Lappert y M.M. Truelock. J. Organometal. Chem., 1970, 25, C36. G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland y G. Wilkinson. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1970, 1369.
- (4) P.J. Davidson, M.F. Lappert y R. Pearce. Chem. Rev., 1976, 76, 220. R.R. Schrock y G.W. Parshall. Chem. Rev., 1976, 76, 243.
- (5) P.W. Jolly y G. Wilke. "The Organic Chemistry of Nickel". Vol. I. Academic Press, New York, 1974.
- (6) D.G. Morrell y J.K. Kochi. J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, 7262.
- (7) K. Tamao, K. Sumitami, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S.I. Kodama, I. Nakajima, A. Minato y K. Kumada. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1976, 49, 1958.
- (8) P.E. Garriouen y R.F. Heck. J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 4115.
- (9) A.W. Parkins y R.G. Slade. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 1352.
- (10) P.W. Jolly. "Comprehensive Organometallic Chemistry". Vol 6. Pergamon Press, Oxford, 1982.
- (11) C.H. Davies, C.H. Game, M. Green y F.G.A. Stone. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, 357.
- (12) M. Wada, S.I. Kanai, R. Maeda, M. Kinoshita y K. Oguro. Inorg. Chem., 1979, 18, 417.

- (13) a) E. Carmona, F. González, M.L. Poveda, J.L. Atwood y R.D. Rogers. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, 2108.  
b) M. Wada, N. Asada y K. Oguro. Inorg. Chem., 1978, 17, 2353.
- (14) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto y K. Ataka. J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 3180.
- (15) M. Paneque. Tesis Doctoral, Septiembre 1986. Universidad de Sevilla.
- (16) G. Favero, A. Morvillo y A. Turco. J. Organometal. Chem. 1978, 162, 99.
- (17) E. Bartsch, E. Dinjus, R. Fischer y E. Uhlig. Z. Anorg. Allg. Chem., 1977, 433, 5.
- (18) L. Cassar y M. Foà. J. Organometal. Chem., 1974, 74, 75.
- (19) B. Corain y G. Favero. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 283.
- (20) B. Bogdanović, H. Bönemann y G. Wilke. Angew. Chem., 1966, 5, 582. (Int. Ed. Engl.)
- (21) P.W. Jolly y G. Wilke. "The Organic Chemistry of Nickel". Vol II. Academic Press, New York, 1974.
- (22) P.W. Jolly. "Comprehensive Organometallic Chemistry". Vol 8. Pergamon Press, Oxford, 1982.
- (23) M. Ryang, Y. Sawa, S.N. Somasundaram, S. Murai y S. Tsutsumi. J. Organometal. Chem., 1972, 46, 375.
- (24) Y. Yamamoto y H. Yamazaki. Coord. Chem. Rev., 1972, 8, 225.  
P.M. Treichel. Advances in Organometallic Chemistry. Vol 11. 1973, 21-86. E. Singleton y H.E. Oosthuizen. Advances in Organometallic Chemistry. Vol 22. 1983, 209-310.

- (25) R. Usón, J. Forniés, P. Espinet, L. Pueyo y E. Lalinde. J. Organometal. Chem., 1986, 299, 251.
- (26) K.W. Chiu, R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas y M.B. Hursthouse. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1981, 2088.
- (27) R.J.H. Clark, J.A. Stockwell y J.D. Wilkins. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 120.
- (28) A. Dormond y A. Dahchour. J. Organometal. Chem., 1980, 193, 321.
- (29) E. Klei, J.H. Telgen y J.H. Teuben. J. Organometal. Chem., 1981, 209, 297.
- (30) Y. Yamamoto y H. Yamazaki. Inorg. Chem., 1977, 16, 3182.
- (31) R.D. Adams y D.F. Chodosh. J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 6544.
- (32) R.D. Adams y D.F. Chodosh. Inorg. Chem., 1978, 17, 41.
- (33) Y. Yamamoto, H. Yamazaki y N. Hagihara. J. Organometal. Chem., 1969, 18, 189.
- (34) P.M. Treichel y J.P. Stenson. Inorg. Chem., 1969, 8, 2563.
- (35) Y. Yamamoto y H. Yamazaki. Inorg. Chem., 1974, 13, 438.
- (36) L. Sánchez. Resultados pendientes de publicación.
- (37) E. Klei y J.H. Teuben. J. Organometal. Chem., 1980, 188, 97.
- (38) M.F. Lappert, N.T. Luong-thi y C.R.C. Milne. J. Organometal. Chem., 1979, 174, C35.
- (39) D.L. Reger, M.E. Tarquini y L. Lebioda. Organometallics, 1983, 2, 1763.
- (40) P. Zanella, G. Paolucci, G. Rosseto, F. Benetollo, A. Polo,

- R.D. Fischer y G. Bombieri. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1985, 96.
- (41) D.F. Shriver. "The Manipulation of Air-sensitive Compounds". McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
- (42) W. Wolfsberger y H. Schmidbaur. Synth. and React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1974, 4, 149. M.A. Mathur, W.H. Myers, H.H. Sisler y G.E. Ryschkewitsch. Inorg. Synth., 1974, 15, 128.
- (43) G.W. Gokel, R.P. Widera y W.P. Weber. Organic Syntheses, 1976, 55, 96.
- (44) E. Carmona, F. González, M.L. Poveda, J.L. Atwood y R.D. Rogers. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1981, 777.
- (45) E. Carmona, M. Paneque, M.L. Poveda, J.L. Atwood y R.D. Rogers. Polyhedron, 1984, 3, 317.
- (46) E. Carmona, J.M. Marín, P. Palma, M. Paneque y M.L. Poveda. Organometallics, 1985, 4, 2053.
- (47) Resultados no publicados.
- (48) H.F. Klein y H.H. Karsch. Chem. Ber., 1973, 106, 1433.
- (49) Y. Nishida y S. Kida. Coord. Chem. Rev., 1979, 27, 275.
- (50) F. Guerrieri y G. Salerno. J. Organometal. Chem., 1976, 114, 334.
- (51) R. Vann Bynum, H.M. Zhang, W.E. Hunter y J.L. Atwood. Can. J. Chem., 1986, 64, 1304.
- (52) G.E. Coates, M.L.H. Green y K. Wade. "Organometallic Compounds". Vol 2: M.L.H. Green. "The Transition Elements". Chapman and Hall Ltd, London, 1968.
- (53) H.F. Klein. Angew. Chem., 1973, 85, 403. (Int. Ed. Engl.)

- (54) T. Yamamoto, T. Kohara y A. Yamamoto. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1981, 54, 2161.
- (55) S. Krogsrud, S. Komiya, T. Ito, J.A. Ibers y A. Yamamoto. Inorg. Chem., 1976, 15, 2799. F. Ozawa, T. Ito y A. Yamamoto. Chem. Lett., 1979, 735.
- (56) J.M. Marín. Resultados no publicados.
- (57) R.J. Crutchley, J. Powell, R. Faggiani y C.J.L. Lock. Inorg. Chim. Acta, 1977, 24, L15.
- (58) E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, P. Palma, M. Paneque, M.L. Poveda. J. Amer. Chem. Soc. En prensa.
- (59) E. Carmona, L. Sánchez, J.M. Marín, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Priester y R.D. Rogers. J. Amer. Chem. Soc., 1984, 106, 3214.
- (60) M. Fiorenza, A. Mordini y A. Ricci. J. Organometal. Chem., 1985, 280, 177.
- (61) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert y K. Weiss. "Transition Metal Carbene Complexes". Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- (62) T. Yoshida, D.L. Thorn, T. Okano, J.A. Ibers y S. Otsuka. J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 4212.