



UNIVERSITAT<sup>DE</sup>  
BARCELONA

## Compuestos organometálicos plano-cuadrados de tipo $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ : preparación y reactividad

Mercè Rocamora Mercè



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

DIPOSIT T<sup>o</sup> ROC  
Ref. 23151



COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS PLANO-CUADRADOS DE TIPO  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ :  
PREPARACION Y REACTIVIDAD

Memoria presentada en la Facultad de  
Química de la Universidad de Barcelona,  
para aspirar al grado de Doctor en  
Química, por Mercè Rocamora Mercé.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700280127

GUILLERMO MULLER JEVENOIS, Profesor Adjunto de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: que el presente trabajo "Compuestos organometálicos plano-cuadrados de tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ : preparación y reactividad", que presenta Mercè Rocamora Mercé, para aspirar al grado de Doctor en Química, ha sido realizado bajo mi dirección en el Departamento de Química Inorgánica de esta Facultad.

Barcelona, octubre de 1983.

Guillermo Muller



El meu agraïment:

Al Doctor Juan M<sup>a</sup> Coronas, per la seva orientació i valuosos consells.

Al Doctor Guillermo Muller, per la seva contínua supervisió d'aquest treball, per haver-me introduït en la discussió i l'anàlisi dels resultats experimentals i per l'incondicional ajut personal.

Al Doctor Joaquim Sales, per l'estímul continuat durant tants anys i per les discussions mantingudes a nivell científic i humà.

Als Doctors Jordi Canals i Miquel Feliz, per la seva col.laboració en l'estudi i la realització dels espectres de masses i de ressonància magnètica nuclear.

A en Miquel, que en tot moment ha creat l'ambient de tranquil.litat que necessitava, i ha renunciat a un temps que també era seu.

Als meus pares, dels quals, entre moltes altres coses, en vaig rebre el primer ajut.

A tots els meus companys de Departament i a tota la gent, que d'una manera o altra han fet possible la realització d'aquest treball.

INDICE

## Í N D I C E

	<u>PÁG.</u>
1 - INTRODUCCIÓN .....	1
2 - ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....	6
2.1 Compuestos tipo $ \text{NiX}_2\text{L}_2 $ .....	6
2.2 Compuestos tipo $ \text{NiXRL}_2 $ .....	7
2.3 Compuestos tipo $ \text{NiR}_2\text{L}_2 $ .....	11
2.4 Compuestos tipo $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ .....	16
3 - PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE FÓRMULA $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ .....	21
3.1 Métodos generales de preparación .....	21
3.2 Preparación de compuestos $ \text{NiXRL}_2 $ .....	22
3.2.1 Preparación de compuestos $ \text{NiXRL}_2 $ por acción de reactivos de Grignard sobre $ \text{NiX}_2\text{L}_2 $ .....	23
3.2.2 Preparación de compuestos $ \text{NiXRL}_2 $ por susti- tución de ligando fosfina .....	27
3.2.3 Preparación de compuestos $ \text{NiXRL}_2 $ por adi- ción oxidante .....	28
3.3 Preparación de las soluciones de reactivos organo- líticos .....	30
3.3.1 Reacción directa del haluro orgánico con lí- tio metálico .....	30
3.3.2 Reacción de intercambio metal-halógeno .....	35
3.4 Preparación de compuestos de fórmula $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ ...	40
3.4.1 Acción de derivados líticos sobre $ \text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2 $ .....	42
3.4.2 Acción de derivados líticos sobre $ \text{NiCl}(\text{o-ClPh})\text{L}_2 $ .....	52
3.4.3 Acción de derivados líticos sobre $ \text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2 $ .....	56
3.4.4 Acción de derivados líticos sobre $ \text{NiCl}(\text{ms})\text{L}_2 $ .....	59
3.4.5 Acción de fenil.lítio sobre $ \text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{L}_2 $ .	60

	<u>PAG.</u>
4 - CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS	
$ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ .....	62
4.1 Espectros I.R. ....	66
4.1.1 Bandas debidas a los ligandos neutros .....	66
4.1.2 Bandas debidas a los grupos orgánicos R y R' ..	71
4.2 Resonancia magnética nuclear .....	75
4.2.1 Espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}$ .....	75
4.2.2 Espectros de R.M.N. de $^1\text{H}$ .....	80
4.3 Espectros electrónicos .....	92
 Apéndice	
Espectros I.R. ....	98
Espectros R.M.N. ....	127
Espectros electrónicos .....	153
 5 - REACCIONES DE SUSTITUCIÓN DE LIGANDO FOSFINA EN COMPLE- JOS $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ .....	158
5.1 Caracterización de los nuevos productos obtenidos.	177
 6 - REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA, EN SOLUCIÓN, DE COMPLEJOS $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ .....	188
6.1 Reacciones de descomposición térmica de complejos plano-cuadrados en solución .....	188
6.2 Reacciones de descomposición térmica de complejos $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ en solución .....	195
6.2.1 Naturaleza de los productos de descomposición	197
6.2.2 Mecanismo de la reacción de descomposición ..	201
6.2.3 Inestabilidad relativa de los organometálicos $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ .....	210
 7 - REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE COMPLEJOS $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ IN- DUCIDAS OXIDATIVAMENTE .....	213
7.1 Consideraciones generales .....	213
7.2 Reacciones de descomposición de complejos $ \text{NiRR}'\text{L}_2 $ inducidas electrolíticamente .....	216

	<u>PAG.</u>
7.3 Reacciones de descomposición de complejos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ en solución en presencia de $\text{Br}_2$ .....	219
7.3.1 Naturaleza de los productos de descomposición .....	219
7.3.2 Interpretación del proceso de descomposición en presencia de bromo .....	224
7.3.3 Discusión de resultados .....	229
7.4 Caracterización de los nuevos productos obtenidos .....	246
8 - ACCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO SOBRE COMPLEJOS $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ EN SOLUCIÓN .....	252
8.1 Reacciones de complejos plano-cuadrados con monóxido de carbono .....	252
8.2 Acción de CO sobre complejos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .....	257
8.2.1 Productos de reacción .....	258
8.2.2 Interpretación de la acción del CO sobre complejos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .....	265
8.3 Caracterización de los nuevos productos obtenidos. ....	268
9 - PARTE EXPERIMENTAL .....	281
9.1 Preparación de ligandos fosfina .....	281
9.2 Preparación de los compuestos del tipo $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$ .	282
9.3 Preparación de las soluciones de reactivos de Grignard .....	283
9.4 Preparación de los compuestos $[\text{NiXRL}_2]$ .....	284
9.5 Preparación de las soluciones de reactivos organolíticos .....	287
9.6 Preparación de los compuestos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .....	288
9.7 Reacciones de sustitución .....	292
9.8 Reacciones de descomposición térmica .....	293
9.9 Reacciones de descomposición electrolítica .....	293
9.10 Reacciones de descomposición en presencia de $\text{Br}_2$ .	294
9.11 Reacciones en atmósfera de monóxido de carbono ...	294
9.12 Análisis de los productos obtenidos .....	295
9.13 Espectros I.R. ....	295
9.14 Espectros R.M.N. ....	296

	<u>PAG.</u>
9.15 Espectros electrónicos .....	296
9.16 Espectros de masas .....	296
9.17 Cromatografía de gases .....	296
9.18 Susceptibilidades magnéticas .....	297
9.19 Conductividades .....	297
Abreviaturas .....	298
10 - CONCLUSIONES .....	299
11 - BIBLIOGRAFÍA .....	305

CAPITULO 1

## 1 - INTRODUCCIÓN

En el transcurso de los últimos años, los compuestos organometálicos han adquirido una importancia creciente dentro del campo de la Química Inorgánica, debido tanto a su interés teórico como a su utilización como catalizadores.

Aunque el primer complejo organometálico de un metal de transición se conoce desde 1827, la sal de Zeise:  $K|Pt(C_2H_4)Cl_3|$ , no es hasta 1951, con la preparación del ferroceno, cuando adquiere un gran desarrollo la Química Organometálica, especialmente la relacionada con los metales de transición.

Desde el punto de vista preparativo, el descubrimiento de los reactivos de Grignard en 1900, proporcionó compuestos intermedios, fácilmente manejables y versátiles para la síntesis orgánica y organometálica.

Los primeros estudios realizados sobre el enlace  $\sigma(M-C)$  en los complejos organometálicos parecían indicar que éste era intrínsecamente más débil cuando el metal era de transición que cuando era del grupo de los elementos normales. La poca estabilidad de los primeros se justificaba en función de la disponibilidad de electrones  $d$ , de alta energía, que podían ocupar orbitales antienlazantes conduciendo a la rotura del enlace  $M-C$ .

Actualmente se dispone de resultados termodinámicos sobre enlaces  $M-C$ , que indican que la fuerza de éste es del mismo orden para metales de transición que para metales de grupos de elementos normales; y que la presencia de otros ligandos enlazados al metal tiene poca incidencia en este aspecto.

En vista de ello se ha sugerido que la distinta estabilidad es debido fundamentalmente a factores cinéticos.

Los metales de transición pueden tener diferentes estados de oxidación y posibilidades de coordinación, lo que permite la existencia de variadas vías de descomposición de baja energía de activación, que en metales de grupos de elementos normales no pueden darse, y que facilitan la descomposición del complejo.

La preparación por Chatt y Shaw de series de complejos organometálicos estables de estequiometría  $|MXRL_2|$  y  $|MR_2L_2|$ , siendo M un metal de transición (Ni, Pt, Co) y L ligandos  $\pi$ -ácidos del tipo de las fosfinas, en 1960 (1-4), sugiere que esta clase de ligandos estabilizan los enlaces metal-carbono al reducir la energía de los orbitales d llenos del metal, por un posible mecanismo de retrodonación de densidad electrónica del metal al ligando, de tal manera que se incrementa la energía de activación; o bien, únicamente desde un punto de vista cinético, por ocupar posiciones de coordinación del metal, dificultando el ataque por otros reactivos.

La electronegatividad de un grupo orgánico enlazado al metal juega un papel destacado en la estabilidad del enlace metal-carbono. Así, con los ligandos de electronegatividad creciente,  $CH_3^-$ ,  $C_6H_5^-$ ,  $C_6F_5^-$ , se observa un aumento en la estabilidad de los correspondientes complejos organometálicos. La mayor estabilidad de los complejos que contienen grupos arílicos frente a los alquílicos puede argumentarse en base a factores cinéticos. La  $\alpha$ -y  $\beta$ -eliminación son vías de descomposición, de baja energía de activación, que predominan en organometálicos que tengan hidrógenos en posiciones  $\alpha$  o  $\beta$  al átomo metálico. Por tanto, todos aquellos grupos orgánicos que no posean hidrógenos en estas posiciones (grupos arílicos, arílicos sustituidos, o alquílicos sustituidos) favorecerán la estabilidad del complejo.

Desde el punto de vista cinético, también es importante considerar el efecto de determinados sustituyentes de los ligandos arílicos en posición orto, en complejos plano-cuadrados. Estos sustituyentes bloquean las posiciones axiales del organometálico, dificultando el ataque de reactivos en esta dirección. El efecto estereo puede ser la única causa que justifique la considerable estabilidad de algunos de estos compuestos con enlace  $\sigma(M-C)$ . La importancia del efecto estereo disminuye dentro de un grupo de elementos de transición al aumentar el número atómico del metal.

En cuanto al metal, se ha observado que la estabilidad de los compuestos organometálicos de un determinado grupo de elementos de transición aumenta con el número atómico. Así, se han podido preparar más compuestos de Pd y Pt que de Ni. No obstante la mayor estabilidad de los complejos que contienen el enlace Pt-C frente a los otros de su mismo

grupo puede ser debida, en gran parte, a factores cinéticos. El paladio y especialmente el níquel presentan mayor facilidad a incrementar su número de coordinación. También puede contribuir a la distinta estabilidad, la mayor diferencia de energía entre el último orbital molecular lleno y el primero vacío, a medida que aumenta el peso atómico del metal dentro del grupo, de tal manera que al hacerse mayor esta diferencia también aumenta la energía de activación de los procesos que conducen a la descomposición.

Existen diversas reacciones en síntesis orgánica, en las que la formación de nuevos enlaces  $\sigma(\text{C-C})$  está catalizada por sales o complejos de metales de transición. La capacidad catalítica de éstos, está íntimamente relacionada con la estabilidad de los complejos organometálicos que se formarán como intermedios de reacción. La facilidad de formación del enlace M-C y la rápida descomposición del complejo, de la que resultarán nuevos enlaces C-C, son factores fundamentales en el proceso catalítico. Así, la mayor labilidad de los complejos organometálicos de Ni y Pd respecto a los de Pt, hace que los derivados de los primeros sean buenos catalizadores en procesos de síntesis orgánica.

Las reacciones más importantes que están catalizadas por sales o complejos de Ni o Pd son: polimerización y oligomerización de alquenos y alquinos; reacciones de acoplamiento de haluros de arilo con reactivos organometálicos y reacciones de carbonilación de alquinos, olefinas y haluros orgánicos.

En este Departamento se ha desarrollado durante los últimos años una línea de investigación en el campo de los compuestos organometálicos de elementos de transición, con la finalidad de aportar nuevos datos sobre la preparación y reactividad de estos compuestos. En este aspecto se han preparado compuestos plano-cuadrados del tipo  $[\text{MXRL}_2]$  donde M es Ni, Pd o Pt, R son grupos orgánicos arílicos total o parcialmente clorados y L fosfinas terciarias o aminas aromáticas (5-10).

Estos estudios comenzaron con la preparación de compuestos organometálicos de metales divalentes del grupo del níquel con ligandos neutros del tipo fosfina, y en los que el grupo orgánico era el arílico pentaclorofenilo, ya que su electronegatividad y la existencia de dos

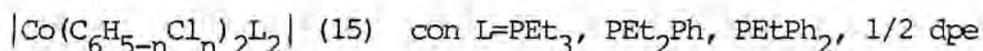
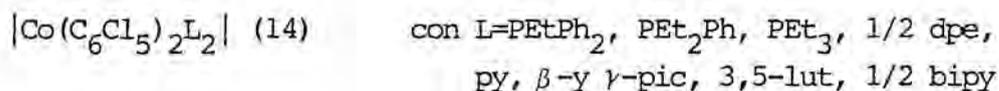
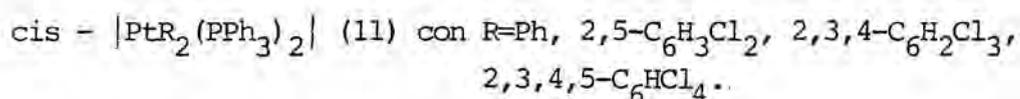
átomos de cloro en posición orto aumentaban la estabilidad de los complejos.

Posteriormente, estos estudios se han ampliado con la preparación de organometálicos de otros metales de transición, otras fosfinas y aminas aromáticas y con grupos orgánicos total o parcialmente clorados. De esta manera se ha podido estudiar la influencia, en la estabilidad del enlace  $\sigma(M-C)$ , de la naturaleza del metal central, de los distintos ligandos estabilizadores en función de su distinta basicidad y diferente volumen, y la de los distintos grupos orgánicos al variar el número y posición de los átomos de cloro unidos al anillo aromático.

También se estudió la reactividad de todos los compuestos preparados frente al  $Cl_2$  al  $HCl$ , y las reacciones de sustitución de los ligandos aniónicos.

En cuanto a organometálicos de estequiometría  $|MR_2L_2|$  son más escasos los que se han preparado hasta el momento.

Se han caracterizado los siguientes:



El único complejo plano-cuadrado con dos grupos orgánicos arílicos distintos de este tipo, preparado y caracterizado en este Departamento es el  $|Co(C_6Cl_5)(2,4,6-C_6H_2Cl_3)(PEt_3)_2|$ .

Además del aspecto preparativo, también se ha estudiado la reactividad de dichos complejos organometálicos.

Inicialmente se estudiaron las reacciones de sustitución de los ligandos estabilizadores, por otras fosfinas o aminas monodentadas o

bidentadas. Posteriormente en complejos organometálicos de Co(II) de estequiometría  $[\text{CoR}_2\text{L}_2]$  se estudiaron las reacciones de descomposición térmica en solución y en estado sólido y las reacciones de descomposición inducidas oxidativamente con  $\text{Br}_2$ .

En esta Memoria se describe la preparación, caracterización y propiedades de compuestos organometálicos de níquel(II) de estequiometría  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Por adición de reactivos organolíticos a complejos del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  se han preparado los nuevos compuestos:  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con  $\text{R}=\text{C}_2\text{Cl}_3$  y  $\text{R}'=\text{Ph}$ , o-tol, p-anisol, p-tol, ms;  $\text{R}=\text{o-ClPh}$  y  $\text{R}'=\text{o-tol}$ , ms;  $\text{R}=\text{ms}$  y  $\text{R}'=\text{Ph}$ , o-tol, los compuestos  $[\text{NiRR}'(\text{PEt}_3)_2]$  con  $\text{R}=\text{C}_2\text{Cl}_3$  y  $\text{R}'=\text{Ph}$ , p-ClPh, p-anisol, p-tol;  $\text{R}=\text{o-ClPh}$  y  $\text{R}'=\text{Ph}$ , p-tol, o-tol;  $\text{R}=\text{o-tol}$  y  $\text{R}'=\text{Ph}$ , p-tol; y el complejo cis- $[\text{NiRR}'\text{bipy}]$  siendo  $\text{R}=\text{ms}$  y  $\text{R}'=\text{o-tol}$ .

Todos ellos se han caracterizado por análisis químico elemental, temperaturas de fusión o descomposición, espectros infrarojos y de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Para obtener nuevos datos sobre la estabilidad relativa de los compuestos preparados, se han estudiado las reacciones de intercambio de ligando neutro, reacciones de descomposición térmica en solución y las de descomposición inducidas oxidativamente, ya sea por oxidación electrolytica o por acción del  $\text{Br}_2$  sobre soluciones de estos organometálicos.

En todas ellas se pone de manifiesto la importancia de los factores estéreos en la estabilidad y reactividad de los complejos organometálicos de níquel(II) plano-cuadrados.

Las reacciones de descomposición conducen a la formación de productos de acoplamiento,  $\text{R-R}'$ , mediante mecanismos de eliminación reductora que se producen en los intermedios de cada uno de los procesos; lo que está de acuerdo con el efecto catalítico que pueden tener las sales o complejos de níquel en la formación de nuevos enlaces C-C.

Por último se han estudiado las reacciones de inserción de monóxido de carbono sobre el enlace Ni-C.

En el caso de los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PEt}_3)_2]$  se ha llegado a la preparación de nuevos complejos en los que se incorpora el grupo CO al enlace Ni-arilo.

## CAPITULO 2

2 - ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

La preparación de compuestos organometálicos de los metales de transición se facilita si se aprovecha la mayor estabilidad del enlace metal-carbono derivada de la presencia de otros ligandos unidos al metal. Dentro de este grupo de ligandos estabilizadores destacan algunos compuestos de fósforo y de nitrógeno con los que han podido prepararse numerosos organometálicos de los metales de transición en diversos grados de oxidación.

Para la preparación de estos compuestos con ligandos del grupo de las fosfinas, suele partirse de compuestos neutros de fórmula general  $[\text{MX}_2(\text{fosfina})_n]$ . Para el níquel(II) se han descrito varios tipos de productos, los más numerosos los de estequiometría  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ , la mayoría de los cuales se consideran con cierto detalle en los reviews de G. Booth y de G. M. Kosolapoff (16).

2.1 Compuestos tipo  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$ .

Los compuestos de níquel de fórmula  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  presentan disposiciones tetraédricas o plano-cuadradas dependiendo de la naturaleza de la fosfina y en menor grado del ligando X. Los complejos con fosfinas alifáticas suelen tener geometría plano-cuadrada; así sucede en la serie  $[\text{NiX}_2(\text{PEt}_3)_2]$ , excepto si  $\text{X}=\text{NO}_3$ , en cuyo caso el compuesto es tetraédrico. Las fosfinas aromáticas, como la  $\text{PPh}_3$  conducen a compuestos como el  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$  que es plano-cuadrado. Con fosfinas mixtas, las configuraciones adoptadas quedan más influenciadas por la índole del ligando X, llegándose a aislar los dos isómeros en el caso  $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ . E. C. Alyea y colaboradores (17) preparan complejos de estequiometría  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  y  $[\text{NiX}_2\text{L}_3]$  con diversos grupos X y distintas fosfinas, entre los que se destaca el  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  al que se le asigna una estequiometría plano-cuadrada en base a su diamagnetismo. L. M. Venanzi (18) y colaboradores han tratado ampliamente la cuestión relativa a la configuración adoptada por estos compuestos en función del requerimiento estereo y del campo que generan los ligandos.

De las muchas fosfinas bidentadas preparadas la 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dpe) ha sido la más usada, habiéndose preparado con ellas compuestos de coordinación de la mayoría de los elementos de transición. Con Ni(II), se conocen complejos de fórmula  $[\text{NiX}_2\text{dpe}]$  de geometría plano-cuadrada y configuración cis, y  $[\text{NiX}_2(\text{dpe})_2]$  de geometría octaédrica (19).

## 2.2 Compuestos tipo $[\text{NiXRL}_2]$ .

Son muy numerosos los compuestos organometálicos conocidos del tipo  $[\text{MXRL}_2]$ , de geometría plano-cuadrada, en los que M es un metal de transición, X un halógeno o pseudo-halógeno, R un radical alquílico o arílico y L un ligando neutro, por lo general una fosfina terciaria y menos frecuentemente una amina aromática.

La preparación de compuestos de este tipo se inició con la obtención del trans- $[\text{PtIme}(\text{PPr}_3)_2]$  en 1952 por E. Foss.

Uno de los métodos más empleados para preparar complejos organometálicos acíclicos del tipo  $[\text{MXRL}_2]$  consiste en la reacción de los derivados orgánicos de litio, sodio o magnesio con los complejos  $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ .

J. Chatt y B. L. Shaw (2) (3), en 1959, describen la preparación por este procedimiento de compuestos organometálicos de Pt(II) y Pd(II) de tipo  $[\text{MXRL}_2]$  con R=radical alquílico, arílico o vinílico sustituido y L=fosfinas y arsinas terciarias.

Los primeros compuestos estables de níquel(II) de fórmula  $[\text{NiXRL}_2]$  fueron obtenidos en 1960 por estos mismos autores (4) al hacer reaccionar a bajas temperaturas los complejos  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  siendo L =  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PPr}_3$ , con un ligero exceso de reactivo de Grignard  $\text{RMgX}$  (R = o-tol, o-ClPh, o-BrPh, o-MeOPh, 2,4,6,-Me<sub>3</sub>Ph, 2-bifenililo, pentaclorofenilo, 9-fenantrilo, 9-antracilo). La misma reacción llevada a temperaturas elevadas conduce en algunos casos (L= $\text{PEt}_2\text{Ph}$ , R=o-tol; L= $\text{PEt}_3$  R=ms,  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ; L= $\text{PPr}_3$ , R= $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ) a la formación de los complejos  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$  que por posterior tratamiento

con HCl experimentan la rotura de un enlace M-C resultando organometálicos monosustituídos del tipo  $|\text{NiXRL}_2|$ .

A partir de esta publicación de J. Chatt y B. L. Shaw (4), diversos autores han preparado nuevas series de compuestos estables  $|\text{NiXRL}_2|$ , con ligandos R muy diversos (R=arílico, arílicos sustituidos, bencílicos, alquílicos, alquílicos sustituidos, vinílicos y vinílicos sustituidos), siguiendo el mismo método descrito. En algunos casos ha sido necesaria la utilización de derivados líticos o de sodio para la obtención de los compuestos de níquel monosustituidos.

Se conocen pocos compuestos del tipo  $|\text{NiXRL}_2|$  siendo R un ligando alquílico; probablemente debido a la menor estabilidad derivada de la existencia de mecanismos de descomposición de baja energía de activación. M. L. H. Green (20) prepara el organometálico  $|\text{NiCl}(\text{CH}_3)(\text{PPr}_3)_2|$  por reacción del metil.litio sobre el  $|\text{NiCl}_2(\text{PPr}_3)_2|$  a baja temperatura.

J. R. Moss y B. L. Shaw (21) sintetizan los compuestos  $|\text{NiXR}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  con R=o-tolilo, mesitilo,  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ , naftilo, y con distintos ligandos X a los que asignan una configuración trans en base a los espectros de resonancia magnética de protón.

En 1970, R. G. Miller (22) publica la síntesis de una serie de compuestos  $|\text{NiX}(2\text{-alilfenil})(\text{PET}_3)_2|$ ,  $|\text{NiCl}(o\text{-tol})(\text{PET}_3)_2|$  y  $|\text{NiCl}(2,6\text{-dimetilfenil})(\text{PET}_3)_2|$ . Estudian el efecto que tiene el metal sobre los protones del grupo orgánico cercano a aquel, para justificar el desplazamiento químico observando por resonancia magnética nuclear de protón.

Más recientemente, J. K. Kochi (23) prepara, por adición de magnesiano, los organometálicos  $|\text{NiCl}(o\text{-tol})(\text{PET}_3)_2|$ ,  $|\text{NiCl}(o\text{-tol})\text{dpe}|$ ,  $|\text{NiBr}(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2|$ ; y estudia los procesos de descomposición de estos. M. Wada (24) sintetiza por el mismo método el  $|\text{NiBr}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ .

Se dispone actualmente de gran cantidad de información relativa a la síntesis de complejos  $|\text{NiXRL}_2|$  con R grupos arílicos total o parcialmente halogenados. Probablemente debido a que la gran estabilidad del enlace M-C favorece su obtención. La estabilidad

procede de la elevada electronegatividad del grupo arílico y del efecto pantalla producido por impedimento estéreo, en el caso de tener sustituyentes en orto, que protege al átomo de níquel del ataque por otros ligandos. M. D. Rausch y F. G. Tibbets (25) han preparado los  $[\text{NiClR}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con  $\text{R}=\text{C}_6\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$  y también con ms, obteniendo mejores rendimientos al sustituir los reactivos de Grignard por los organolíticos  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Li}$  y  $\text{msLi}$  y trabajando a bajas temperaturas. Por el mismo método, otros autores (26) preparan el  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Por adición de reactivos de Grignard, Mackinnon y West (27) sintetizan los compuestos  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y M. Wada en 1975 (28) prepara el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

En este Departamento han sido preparados y caracterizados por varios investigadores series de compuestos del tipo  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{L}_2]$  donde X=haluros, pseudo-haluros, L= $\text{PPh}_3$  (5),  $\text{PET}_3$  (8), 1/2 dpe (6), py,  $\beta$ -pic,  $\gamma$ -pic, 3,5-lut (29), 1/2 bipy (12).

Por otro lado M. Antón en el año 1977 (9) describió la preparación de la serie de compuestos  $[\text{NiClRL}_2]$  con L= $\text{PPh}_3$  o 1/2 dpe y R grupos arílicos parcialmente clorados, con uno o dos átomos de cloro en posición orto, por reacción entre el  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$  y la solución de magnesiano del policlorobenceno adecuado. M. Seco (10), preparó los compuestos  $[\text{NiClR}(\text{PET}_3)_2]$  con  $\text{R}=2,3,5,6\text{-C}_6\text{HCl}_4$  y  $2,3,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ .

La adición oxidante de un haluro orgánico a un complejo de níquel(0), es también un buen método para preparar compuestos del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  siendo R un derivado alquílico o arílico. Los complejos de níquel(0) más utilizados son:  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{COD})\text{L}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2]$  y  $[\text{NiL}_4]$ . La reacción de adición oxidante

evita la presencia de organometálicos disustituídos que pueden formarse por el método comentado anteriormente.

D. R. Fahey (30) en 1968 prepara el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  al adicionar tetracloroetileno al complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ . En otro trabajo (31) ensaya la reacción de haluros de arilo y de vinilo con el mismo compuesto de níquel(0); y obtiene complejos organometálicos estables del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  con grupos arílicos sustituidos en posición orto o grupos perhalovinílicos; y posteriormente (32) aisla compuestos menos estables de níquel(II) del mismo tipo, con grupos arílicos y vinílicos, no necesariamente orto-sustituidos, al adicionar los haluros correspondientes sobre diversos complejos del níquel(0):  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ .

M. Hidai (33) prepara, por adición oxidante de haluros de arilo sobre el  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ , series de complejos estables de níquel(II), del tipo  $[\text{NiXArL}_2]$  donde el grupo arilo puede estar o no orto-sustituido; la estabilidad térmica decrece con el grupo orgánico en el orden: o-tol > p-ClPh > m-ó p-tolilo.

L. Cassar(34) obtiene los  $[\text{NiX}(\text{o-ClPh})(\text{PPh}_3)_2]$  por adición oxidante de diversos haluros de ortoclorofenilo sobre el  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ . F. G. A. Stone (35) adiciona hexafluoroacetona, y cloro o bromotrifloruroetileno sobre complejos  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  obteniendo los correspondientes  $[\text{NiXR}(\text{PPh}_3)_2]$ .

G. W. Parshall (36) estudia la reacción de parafluorohalobenzenos sobre el complejo de níquel(0)  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4]$ , obteniendo los organometálicos sensibles al aire,  $[\text{NiX}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PEt}_3)_2]$ , con buenos rendimientos.

En 1979 M. Wada (37) sintetiza el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  por adición de  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  al complejo de níquel(0) "NiL<sub>2</sub>", preparado in situ, por acción reductora del  $\text{NaBH}_4$  sobre el complejo metálico  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

En este Departamento M. Antón (38) ha estudiado las reacciones de adición oxidante de compuestos arílicos parcialmente clorados sobre  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ .

También se pueden preparar por adición oxidante complejos plano-cuadrados cis- $[\text{NiXRL}]$  con L=  $\alpha, \alpha'$ -bipiridilo. S. Ikeda (39)

obtiene estos complejos al tratar el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{bipy}]$  con haluros de arilo: iodobenceno, clorobenceno, *o*-diclorobenceno, *o*-clorotolueno, *m*-clorotolueno, y *p*-clorotolueno; en la reacción se desprende  $\text{C}_4\text{H}_8$  y se aislan los  $[\text{NiX}(\text{Ar})\text{bipy}]$  correspondientes. La reacción no tiene lugar con fluorobenzenos en las mismas condiciones.

Las monografías de Jolly y Wilke (41) y el Comprehensive Organometallic Chemistry (41) constituyen la mejor introducción para el estudio de los complejos de Ni(II) del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$ .

### 2.3 Compuestos tipo $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$ .

Con respecto a los complejos organometálicos con dos enlaces  $\sigma(\text{M}-\text{C})$ , de estequiometría  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$ , cabe distinguir entre los complejos plano-cuadrados disustituídos, de configuración *cis* o *trans* según la naturaleza del ligando estabilizador L, y los complejos con dos enlaces  $\sigma(\text{M}-\text{C})$  que forman metalaciclos.

Algunos autores (42) (35) han observado, al adicionar perfluoroderivados, como el perfluoropropeno o perfluoroetileno, a complejos de níquel(0), la formación de organometálicos que contienen el anillo de cinco eslabones  $\text{C}_4\text{Ni}$ .

Existen monografías (40) (41) donde se pueden encontrar referencias de los metalaciclos de Ni(II) que se han sintetizado hasta 1980 y que no son objeto de estudio en esta Memoria.

Al tratar complejos metálicos  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  con reactivos de Grignard a temperaturas elevadas, con reactivos organolíticos o con reactivos sódicos, puede producirse la sustitución doble, obteniéndose complejos organometálicos del tipo  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$ . La posibilidad de obtener complejos con esta estequiometría depende tanto del tamaño de los ligandos estabilizadores L (43) como del tamaño de los ligandos entrantes R.

Los ligandos estabilizadores más utilizados son las fosfinas terciarias, y en particular la trietilfosfina, dialquilarilfosfinas y alquildiarilfosfinas. Otras fosfinas acostumbra(n) a producir organometálicos menos estables o con puntos de

fusión muy bajos que dan lugar a especies difíciles de caracterizar (44).

Se conocen pocos complejos organometálicos  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PMe}_3$ ; seguramente debido al menor efecto estabilizador producido por esta fosfina. H. F. Klein y colaboradores (45) sintetizan organometálicos  $[\text{NiMe}_2(\text{PMe}_3)_2]$ .

J. R. Moss y B. L. Shaw (21) preparan organometálicos  $[\text{NiR}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con R=mesitilo o orto-tolilo por acción del magnesiano  $\text{RMgX}$  sobre el complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  a temperatura ambiente. Con la misma fosfina M. Wada (46) aísla el complejo  $[\text{Ni}(2,6\text{-dimetoxilfenil})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  al adicionar a temperatura ambiente el derivado lítico: 2,6-dimetoxifenil.litio sobre el  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Cabe destacar la gran estabilidad de este organometálico, al no producirse la rotura del enlace M-C por la acción oxidante de la n-Bromosuccinimida sobre el complejo y resultando única y exclusivamente la bromación de los ligandos arílicos en una o dos posiciones. Seguramente la estabilidad es debido a la protección del átomo de níquel, ejercida por los sustituyentes en posición orto existente en los anillos aromáticos.

J. Chatt y B. L. Shaw (4) son los primeros autores que estudian las reacciones de complejos  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  con derivados organomagnésicos, organolíticos u organosódicos. De las soluciones obtenidas se pueden aislar los organometálicos  $[\text{NiXRL}_2]$ , ya comentados o los de estequiometría  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$ . La adición del trans- $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  a una solución de bromuro de metilmagnesio conduce a la formación de soluciones amarillas, que probablemente contienen el

$[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$ , pero que no pudo ser aislado. De la misma forma se comportan reactivos de Grignard alquílicos o bencílicos y el trifenilmetilsodio. La reacción entre el  $\text{trans-}[\text{NiBr}_2\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PEt}_3$  y  $\text{PPr}_3$ , y el bromuro de fenilmagnesio conduce a los fenilderivados  $[\text{Ni}(\text{Ph})_2\text{L}_2]$ , inestables al aire. Intentos de síntesis de organometálicos  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$  con R ligandos arílicos meta o para-sustituídos, o el 2-naftilo, conducen probablemente a los compuestos disustituídos, que en ningún caso pueden ser aislados y caracterizados. No obstante, los citados autores, pudieron caracterizar y aislar complejos  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$  con R ligandos arílicos orto-sustituídos:  $[\text{Ni}(\text{o-tol})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{mesitilo})_2(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-tol})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{2-bifenilil})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ . También en este trabajo, estudian la síntesis de compuestos  $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_2]$ . Pueden prepararse con bajos rendimientos por reacción de los derivados organomagnésicos  $\text{RC}\equiv\text{CMgBr}$  adecuados sobre los  $[\text{NiBr}_2\text{L}_2]$ , pero se obtienen mejores rendimientos al tratar los dihalobisfosfina níquel(II) con  $\text{R C}\equiv\text{CN}^+$  en amoníaco líquido. Estos complejos  $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPr}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PEt}_n\text{Ph}_{3-n})_2]$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ,  $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) son estables al aire.

Otros autores (47) preparan también una serie de organometálicos con ligandos acetilénicos:  $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PEt}_3)_2]$  del mismo tipo, siendo  $\text{R}=\text{CH}\equiv\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ .

F. G. A. Stone (26) estudia el efecto del pentafluorofenil-litio sobre complejos metálicos  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$ . La reacción sobre el dihalobistrietilfosfina níquel(II) puede conducir tanto al organometálico disustituído como al monosustituído:  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PEt}_3)_2]$  en función de la proporción  $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]: \text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ . Por el contrario la acción del mismo derivado lítico sobre los complejos tetraédricos  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{NiCl}_2\text{bipy}]$  produce siempre el organometálico disustituído  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}_2]$ . Posteriormente (48), este mismo autor, estudia el efecto del perfluorovinilmagnesio sobre el  $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  obteniendo también el derivado disustituído y el monosustituído; los compuestos obtenidos son menos estables que sus análogos de pentafluorofenilo.

Numerosos investigadores (49) (50) intentan la preparación de complejos organometálicos de níquel(II), sin ligandos estabilizadores, del tipo  $\text{NiR}_2$ ; resultando, en la mayoría de los casos,

soluciones de las cuales es imposible aislar el organometálico, excepto si se trata de grupos R muy electronegativos o grupos que tengan sustituyentes voluminosos en posición orto, que protejan al átomo de níquel (51).

V. K. Jacob (52) intenta aislar complejos del tipo  $NiR_2$  con R=bencilos ortosustituidos, sin conseguir precipitar el organometálico. Sin embargo, sintetiza complejos con grupos orgánicos bencílicos ortosustituidos cuando el compuesto está estabilizado por fosfinas terciarias  $L=PEt_3$  y  $PBu_3$ , por acción de los reactivos de Grignard: bromuro de o-fluoro, o-cloro, o-bromobencilmagnesio sobre el  $[NiCl_2L_2]$ .

En los últimos años, algunos autores se han interesado en los procesos de descomposición de complejos  $[NiR_2L_2]$ , B. Akermark (53), en 1978, prepara el organometálico  $[Ni(o-tol)_2(PEt_3)_2]$  y estudia su descomposición por oxidación electrolítica, así como también la del  $[Ni(ms)_2(PEt_3)_2]$ . G. Smith y J. K. Kochi (54), en 1980, preparan el organometálico  $[Ni(o-MeOPh)_2(PEt_3)_2]$  y estudian los posibles mecanismos de descomposición.

D. R. Fahey y B. A. Baldwin (55) calculan energías de enlace para diversos organometálicos del tipo  $[NiXY(PEt_3)_2]$  siendo X, Y (ambos o solo uno de ellos) grupos orgánicos. Utilizan series de complejos ya descritos en la bibliografía y preparan los organometálicos  $[Ni(2,6-dimetoxifenilo)_2(PEt_3)_2]$  y  $[Ni(C\equiv C_6H_5)_2(PEt_3)_2]$  al tratar el complejo  $[NiCl_2(PEt_3)_2]$  con el 2,6-dimetoxifenil.litio en hexano, o con  $PhC\equiv CH$  y  $NaOCH_3$  en metanol.

Los complejos  $[NiR_2L_2]$  con ligandos fosfina monodentados más voluminosos (ángulo cónico mayor) ya son más escasos. De cualquier forma, cuanto mayor es el tamaño de la fosfina, el ligando orgánico R debe de tener menor impedimento estéreo para que se produzca la disustitución por acción del derivado lítico, del reactivo de Grignard o del organosódico sobre los  $[NiCl_2L_2]$ .

M. D. Rausch y F. E. Tibetts (25) estudian la acción de los derivados líticos  $RLi$  sobre los organometálicos  $[NiClRL_2]$  con  $L=PPh_2Me$ . La sustitución del átomo de Cl en el organometálico tiene lugar solo si  $R=C_6F_5$  obteniéndose el  $[Ni(C_6F_5)_2(PPh_2Me)_2]$ , mientras que los átomos de Cl enlazados al níquel en los complejos  $[NiCl(ms)(PPh_2Me)_2]$  y  $[NiCl(C_6Cl_5)(PPh_2Me)_2]$  son mucho más inertes

a la sustitución por acción del mesitil.litio o pentaclorofenil.litio respectivamente. En ningún caso obtienen los organometálicos  $|\text{NiR}_2\text{L}_2|$ ; probablemente debido al mayor impedimento estérico de los sustituyentes más voluminosos en posición orto, existentes en estos grupos arílicos R.

Arcas y P. Royo (56) preparan el complejo  $\text{trans-}|\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PBu}_3)_2|$  y el  $\text{cis-}|\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{dpe}|$  al añadir la fosfina adecuada a una solución de " $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ " preparada por adición de un exceso de pentafluorofenilmagnesio a  $\text{NiBr}_2$  disuelto en tetrahidrofurano.

Existen complejos de estequiometría  $\text{trans-}|\text{NiR}_2\text{L}_2|$  con fosfinas voluminosas como la triciclohexilfosfina y la terbutilfosfina; pero cabe destacar que en todos ellos los grupos R son ligandos de pequeño tamaño. Algunos autores (57) (58) preparan series de compuestos  $|\text{NiR}_2(\text{PBu}_3)_2|$  y  $|\text{NiR}_2(\text{PCy}_3)_2|$  con diversos grupos R acetílicos:  $\text{R} = \text{R}'\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{C}-$ ,  $\text{o-HC}\equiv\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}\equiv\text{C}-$ .

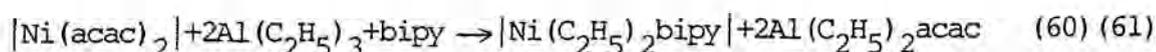
Son pocos los organometálicos preparados del tipo  $\text{cis-}|\text{NiR}_2\text{L}|$ , con  $\text{L} =$  fosfinas bidentadas o aminas bidentadas, probablemente debido a su mayor facilidad para evolucionar dando los productos de acoplamiento  $\text{R}_2$ .

J. Chatt y B. L. Shaw (1), sugieren que la acción del bromuro de metilmagnesio sobre el  $|\text{NiCl}_2\text{dpe}|$  conduce a la formación del organometálico  $|\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{dpe}|$  muy inestable.

El único organometálico de estequiometría  $|\text{NiR}_2\text{L}_2|$  que se conoce con dos grupos R pentaclorofenilo, ha sido obtenido por P. Royo (59) por adición del  $|\text{TlCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2|$  sobre el complejo de níquel(0)  $|\text{Ni}(\text{CO})_2\text{dpe}|$ . Parece que la configuración cis, favorece la entrada de los dos grupos  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  que tienen sustituyentes voluminosos en posición orto. Hay que recordar que la acción de

excesos de  $C_6Cl_5MgCl$  ó  $C_6Cl_5Li$  sobre los complejos  $|NiCl_2(PPh_3)_2|$  (5),  $|NiCl_2(PPh_2Me)_2|$  (21), y  $|NiCl_2L|$  con  $L = dpe$  ó  $bipy$  (7) nunca conducen a la formación de los organometálicos disustituídos.

Organometálicos cis-dialquilníquel, se han sintetizado tratando  $|Ni(acac)_2|$  con trialquilaluminio en presencia de un ligando bidentado neutro como el 2,2'-bipiridilo, según la ecuación:



T. Yamamoto (62) al estudiar los procesos de sustitución de ligandos neutros bidentados en complejos  $|Ni(Me)_2L_2|$  con  $L = PET_3$  ó  $1/2 bipy$  prepara el organometálico cis- $|Ni(Me)_2(dpp)|$  ( $dpp = 1,3$ -bis(difenilfosfina)propano). Intentos de sustitución por ligandos  $L' = 1,2$ -bis(difenilfosfina)etano ó bis(difenilfosfina)metano, no conducen a la formación del organometálico  $|NiR_2L'|$  correspondiente.

P. G. Cookson y G. B. Deacon (63) sintetizan complejos  $|Ni(C_6F_5)_2L|$  con  $L = bipy$  y *o*-phen por descarboxilación del correspondiente carboxilato  $|Ni(OC(O)C_6F_4R)_2L|$  con  $R = p-OCH_3, p-OC_2H_5$ .

En 1975 K. Jacob (64) estudia la descomposición térmica de compuestos  $|NiXRbipy|$  con R ligandos bencílicos sustituidos. Estos compuestos al descomponerse se simetrizan obteniéndose el complejo metálico dihalobifosfinaníquel(II) y el organometálico disustituído  $|Ni(o-BrC_6H_4CH_2)_2bipy|$ .

En este Departamento (65) se han obtenido recientemente complejos de estequiometría  $|NiR_2L_2|$  con  $R = C_2Cl_3$  y  $L = bipy$  vía una reacción de simetrización inducida por sustitución. En el complejo  $|Ni(C_2Cl_3)_2bipy|$  puede sustituirse el bipy por las fosfinas monodentadas  $PET_3$  y  $PMe_2Ph$  con formación de los nuevos organometálicos  $|Ni(C_2Cl_3)_2L_2|$ .

#### 2.4 Compuestos tipo $|NiRR'L_2|$ .

Menos numerosos son los organometálicos del tipo  $|NiRR'L_2|$  con  $L =$  ligandos fosfina ó amina monodentadas o bidentadas descritos en la bibliografía. La mayoría de ellos se obtienen a partir de los

compuestos  $[\text{NiXRL}_2]$  por adición de derivados líticos, reactivos de Grignard o bien por inserción de un grupo orgánico en el enlace Ni-X. La sustitución del ligando X por un grupo orgánico depende del impedimento estérico creado por el ligando estabilizador L y por el grupo R ya existente en el complejo intermedio  $[\text{NiXRL}_2]$ , de forma análoga a lo que ocurre para los organometálicos  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$ .

Los primeros organometálicos del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  fueron obtenidos en 1968 por R. G. Miller y colaboradores (30); la adición de orto-tolil.litio al complejo  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  permite aislar el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2]$ . Por otro lado al tratar el mismo organometálico monosustituido  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  con 2-carboxilato de bencenodiazonio en diclorometano a alta temperatura obtienen el complejo estable  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-ClPh})(\text{PEt}_3)_2]$  que proviene de la inserción del bencino, formado por descomposición de la sal de benceno diazonio, en el enlace Ni-Cl.

En trabajos posteriores (22) se indica que no es posible preparar el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(2,6\text{-dimetilfenil})(\text{PEt}_3)_2]$  por adición del derivado lítico correspondiente al complejo  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ .

Los mismos autores (66) obtienen el organometálico  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PEt}_3)_2]$  al añadir el reactivo de Grignard correspondiente a una solución del  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ , mientras que la adición del derivado lítico  $\text{o}-(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$  conduce al derivado disustituido con muy bajos rendimientos. En contraste con estos resultados se puede obtener con buenos rendimientos el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CPh}))(\text{PEt}_3)_2]$  por inserción de bencino en el enlace M-C del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PEt}_3)_2]$ .

M. D. Rausch y F. E. Tibbets (25) estudian el efecto de la adición de derivados organolíticos  $\text{R}'\text{Li}$  sobre organometálicos

$|\text{NiClR}(\text{PPh}_2\text{Me})_2|$ . Observan que la sustitución del átomo de Cl por un segundo grupo orgánico depende tanto del tamaño del grupo entrante R' como del tamaño del grupo orgánico enlazado al metal en el organometálico monosustituido, apoyando así un mecanismo de sustitución asociativo.

Por adición de  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Li}$  sobre el  $|\text{NiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2|$  consiguen preparar el primer organometálico disustituido con dos grupos arílicos distintos  $|\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2|$ . Cuando el grupo orgánico existente en el organometálico  $|\text{NiClR}(\text{PPh}_2\text{Me})_2|$  es más voluminoso: R = ms, o  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , solo consiguen, estos autores, preparar los derivados disustituidos cuando se adiciona metil.litio, grupo con muy poco impedimento estéreo. Así, obtienen la serie de organometálicos  $|\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{CH}_3)(\text{PPh}_2\text{Me})_2|$ ,  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{CH}_3)(\text{PPh}_2\text{Me})_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3)(\text{PPh}_2\text{Me})_2|$ . Estos alquenaril derivados son estables; probablemente debido tanto a efectos estéreos como electrónicos procedentes de los grupos  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$  y ms, como al efecto estabilizador que tienen las fosfinas. En base a su espectro de resonancia magnética de protón se les asigna configuración trans.

La adición de metil.litio y fenil.litio sobre complejos  $|\text{NiX}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PET}_3)_2|$ , lleva a la obtención de una nueva serie de complejos del tipo  $|\text{NiRR}'(\text{PET}_3)_2|$  con R = m-, p- $\text{FC}_6\text{H}_4$  y R' =  $\text{CH}_3$  y Ph (36). Los metilderivados se descomponen lentamente en solución dando fluorotoluenos mientras que los fenilderivados son más estables.

J. K. Kochi (23) obtiene por adición de MeLi sobre complejos  $|\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2|$  y  $|\text{NiCl}(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2|$ , los correspondientes organometálicos disustituidos, y en trabajos posteriores (54) obtiene por el mismo método el  $|\text{Ni}(\text{o-anisol})(\text{Me})(\text{PET}_3)_2|$ . Estos compuestos les permiten hacer un estudio detallado de los procesos de descomposición para complejos organometálicos de Ni(II).

D. R. Fahey (55) obtiene los compuestos  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{CH}_3)(\text{PET}_3)_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{2,6-dimetoxifenil})(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{PET}_3)_2|$  por adición de los derivados organolíticos adecuados sobre los  $|\text{NiXR}(\text{PET}_3)_2|$ .

Más numerosos son los organometálicos que se conocen del tipo  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  con ligandos L fosfinas monodentadas poco voluminosas, ya

que en estos casos la sustitución de un segundo grupo X en los complejos intermedios  $[\text{NiXRL}_2]$  está menos dificultada.

M. Wada estudia exhaustivamente la preparación y la reactividad de complejos del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ . Este autor utiliza como ligando estabilizador L la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , fosfina con ángulo cónico pequeño que permite la sustitución del  $\text{Cl}^-$  en el complejo  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  por acción de los derivados líticos. Por este método obtiene una nueva serie de organometálicos  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  estables en condiciones normales siendo  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ , o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, p-Clfenilo, p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ , 2-furilo, 5-metil,2-furil y 2-tienil (67) y  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (69).

Este mismo autor en otros trabajos (69) (24) observa que al tratar organometálicos  $[\text{NiXRL}_2]$ , siendo  $\text{X} = \text{Cl}$  y  $\text{R} = \text{C}_2\text{Cl}_3$ , ms,  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , 2,6 -dimetoxifenilo, con  $\text{AgClO}_4$  se obtienen los correspondientes compuestos iónicos  $[\text{NiRL}_2]\text{ClO}_4$ . Estos derivados reaccionan con acetilenos terminales monosustituídos en presencia de trietilamina dando lugar a la formación de los organometálicos  $[\text{NiR}(\text{C}\equiv\text{CR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Siguiendo este método obtiene nuevas series de complejos del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  con  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$  y para  $\text{R} = \text{C}_2\text{Cl}_3$   $\text{R}' = \text{HC}\equiv\text{C}$ ,  $\text{MeC}\equiv\text{C}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ , p- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$ ; para  $\text{R} = (2,6 - \text{MeO})\text{C}_6\text{H}_3$   $\text{R}' = \text{HC}\equiv\text{C}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ; para  $\text{R} = \text{mesitilo}$   $\text{R}' = \text{HC}\equiv\text{C}$ ,  $\text{MeC}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ , p- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$ , y para  $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$   $\text{R}' = \text{HC}\equiv\text{C}$ ,  $\text{MeC}\equiv\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ , p- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}$ .

Por acción del derivado lítico sobre el  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  M. Wada prepara (37) el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(2,6 - \text{dimetoxifenil})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . La acción de la n-Bromosuccinimida sobre el organometálico disustituído así como sobre organometálicos del tipo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{C}\equiv\text{CR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  conduce a la sustitución de hidrógenos por bromo en los ligandos aromáticos. Ultimamente y en trabajos aún en curso ha preparado el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  también obtenido en esta Memoria.

Son muy escasos los compuestos que se conocen del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  siendo el ligando L aminas monodentadas o bidentadas o fosfinas bidentadas. Únicamente están descritos con ligandos

estabilizadores biperidilo o piridina organometálicos cíclicos con dos enlaces  $\sigma(M-C)$  (70) (71).

Todos los complejos del tipo  $[NiXRL_2]$ ,  $[NiR_2L_2]$  y  $[NiRR'L_2]$  en los que L es un ligando fosfina monodentada se les asigna una geometría plano-cuadrada y una configuración trans, confirmada por estudios cristalográficos realizados para los organometálicos  $[NiBr(C_6F_5)(PPh_2Me)_2]$  (72),  $[Ni(C\equiv Ph)_2(PEt_3)_2]$  (73) (74),  $[Ni(C_6F_5)_2(PPh_2Me)_2]$  (75),  $[Ni(C_6F_5)(C_6Cl_5)(PPh_2Me)_2]$  (76) (77). Las longitudes de enlace Ni-C, Ni-P, encontradas en la bibliografía para todos estos compuestos, están resumidas en la tabla 2.1.

En el organometálico  $[Ni(C\equiv Ph)_2(PEt_3)_2]$  las distancias M-C aparecen algo más cortas que las que corresponderían a ligandos alquílicos, lo que se atribuye a la existencia de la retrodonación. Por el contrario no se aprecia diferencia en la longitud del enlace  $C\equiv C$  coordinado. La estructura del  $[Ni(C_6Cl_5)(C_6F_5)(PPh_2Me)_2]$  da unas distancias de enlace M-C menores para el grupo  $C_6Cl_5$  y esto parece indicar que el  $C_6Cl_5$  es mejor dador  $\sigma$  que el  $C_6F_5$ . Los grupos arílicos tienden a disponerse perpendiculares al plano del complejo.

Tabla 2.1

	Ni-C <sup>a)</sup>	Ni-C <sup>a)</sup>	Ni-P <sup>a)</sup>
$[NiBr(C_6F_5)(PMePh_2)_2]$ (72)	1,880	—	—
$[Ni(C\equiv Ph)_2(PEt_3)_2]$	1,87 (73)	—	2,175
	1,85 (74)	—	
$[Ni(C_6F_5)_2(PMePh_2)_2]$ (75)	1,939	—	2,206
$[Ni(C_6F_5)(C_6Cl_5)(PMePh_2)_2]$ (77)	1,98 ( $C_6F_5$ )	1,91 ( $C_6Cl_5$ )	2,230

a) distancias expresadas en Å

CAPITULO 3

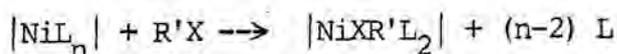
### 3 - PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE FÓRMULA $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ .

#### 3.1 Métodos generales de preparación

La obtención de compuestos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  se logra por introducción sucesiva de los diferentes grupos R.

Los compuestos organometálicos planocuadrados del tipo  $|\text{NiXRL}_2|$ , se suelen preparar tratando los complejos metálicos  $|\text{NiX}_2\text{L}_2|$  con soluciones de reactivos de Grignard o de organolíticos; o también, mediante la acción de un haluro orgánico adecuado sobre complejos en los que el metal se encuentra en un estado de oxidación bajo, como:  $|\text{NiL}_n|$  ó  $|\text{Ni}(\text{CO})_m\text{L}_n|$ .

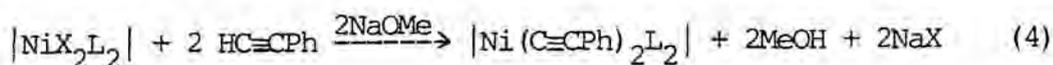
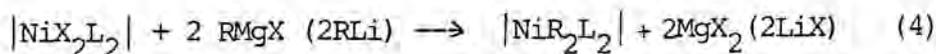
Los procesos pueden esquematizarse de la siguiente forma:



En algún caso, cuando el rendimiento de las reacciones no es interesante, se utiliza la reacción de intercambio de ligando como método preparativo:



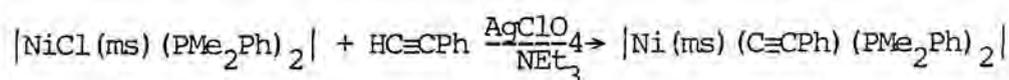
Quando se emplean organolíticos, derivados de sodio, o reactivos de Grignard, en exceso, sobre complejos  $|\text{NiX}_2\text{L}_2|$  pueden obtenerse compuestos organometálicos disustituídos  $|\text{NiR}_2\text{L}_2|$ :



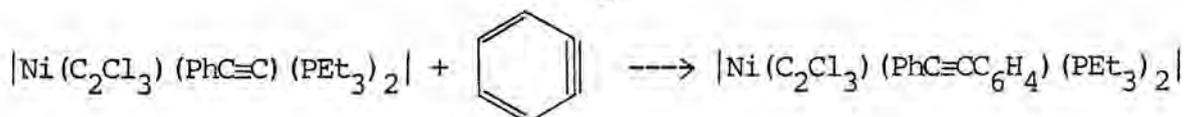
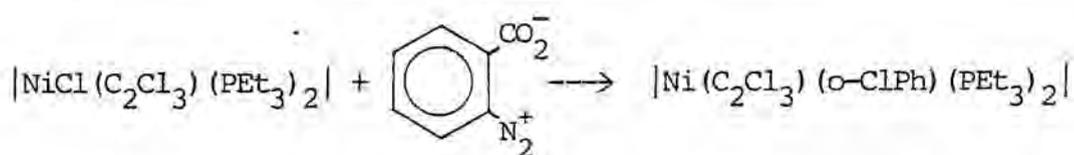
La mayor parte de los compuestos de tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  descritos en la bibliografía, se han preparado por adición del reactivo organolítico adecuado sobre el correspondiente  $[\text{NiXRL}_2]$ .



En otros casos se emplea el método de deshidrohalogenación en presencia de una amina o un alcóxido (24),



La inserción de bencino al enlace Ni-Cl de un organometálico de tipo  $[\text{NiClRL}_2]$  conduce a la formación de un compuesto  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  (30). De la misma manera un bencino puede adicionarse a un enlace Ni-C de  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  formando un nuevo organometálico  $[\text{NiR}'\text{R}''\text{L}_2]$  (66).



### 3.2 Preparación de compuestos de fórmula $[\text{NiXRL}_2]$ .

La mayoría de los compuestos del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  preparados en este trabajo han sido descritos anteriormente por diversos autores. Su preparación y caracterización se ha realizado con el fin de

utilizarlos como productos intermedios en la síntesis de los organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Todos ellos se prepararon, bien por adición oxidante del haluro orgánico sobre el compuesto de Ni(O), bien por acción del reactivo de Grignard correspondiente sobre una solución del complejo diclorobisfosfinaníquel(II). En algún caso fue necesaria la sustitución posterior de ligando fosfina.

Los compuestos  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  se prepararon según métodos indicados en la bibliografía (78), (21), (19), (79), añadiendo la cantidad estequiométrica del ligando fosfina sobre soluciones etanólicas de cloruro de níquel. Los ligandos estabilizadores empleados han sido: trietilfosfina, dimetilfenilfosfina, 1,2-bis(difenilfosfin)etano y trifenilfosfina; todos ellos procedentes de casas comerciales excepto la trietilfosfina y la difosfina (dpe) que se prepararon en el laboratorio siguiendo los métodos ya descritos (80), (81).

### 3.2.1 Preparación de compuestos $[\text{NiXRL}_2]$ por acción de reactivos de Grignard sobre $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$ .

Los organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$  (31),  $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$  (4),  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ,  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (21),  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{dpe}]$ , se sintetizaron por acción de soluciones del  $\text{RMgX}$  correspondiente sobre una suspensión del complejo  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$ , en benceno.

Las soluciones de los reactivos de Grignard se prepararon, siguiendo los métodos ya descritos en la bibliografía (82), por adición del haluro de arilo indicado en cada caso sobre una suspensión de magnesio metálico en éter, a temperatura de reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez finalizada la adición, se mantuvieron las soluciones a reflujo para completar la reacción.

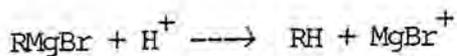
Como haluros de arilo se emplearon en todos los casos los bromoderivados, dada su mayor reactividad frente al magnesio, que permite evitar la utilización de cualquier tipo de

iniciador. A pesar de usar los derivados bromados se inicia la reacción lentamente; en algunos casos es conveniente calentar el sistema, sin agitación, hasta que se observe el inicio de la reacción sobre la superficie del metal; en este momento se agita y calienta continuamente hasta que finalice la reacción.

La mayor reactividad de los bromoderivados frente al magnesio, también implica una mayor rapidez en las posibles reacciones laterales (acoplamiento, etc.) que conducen a la descomposición del magnesiano (82). Por ello las soluciones de los reactivos de Grignard se utilizaron siempre inmediatamente después de ser preparadas.

Por este procedimiento se han obtenido soluciones de bromuros de arilmagnesio, de color amarillo-marrón con los grupos arílicos: orto-tolilo, orto-clorofenilo y mesitilo, a partir de los haluros orgánicos: orto-bromotolueno, orto-bromoclorobenceno y bromomesitileno respectivamente.

Mediante la hidrólisis de una parte alicuota de la solución de reactivo de Grignard con HCl diluido, se puede evaluar la cantidad de haluro de arilo transformado en magnesiano ya que:



Por análisis cromatográfico de las soluciones hidrolizadas se calcula el porcentaje de RH obtenido, del que se deduce el rendimiento de la reacción.

J. R. Moss y B. L. Shaw (21) preparan compuestos del tipo  $|\text{NiXRL}_2|$ , con R = mesitilo y orto-tolilo y L =  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  por adición de una suspensión de  $|\text{NiBr}_2\text{L}_2|$  en benceno sobre la cantidad estequiométrica del reactivo de Grignard adecuado a  $-25^\circ\text{C}$ . La acción de un exceso de  $\text{RMgX}$  sobre soluciones de  $|\text{NiX}_2\text{L}_2|$ , a temperatura ambiente, y posterior reflujo conduce a la formación de los  $|\text{NiR}_2\text{L}_2|$  correspondiente. Los mismos

resultados encuentran Chatt y Shaw (4), al preparar nuevas series de compuestos organometálicos del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  y  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$ .

En este trabajo, y con el fin de obtener los organometálicos  $[\text{NiXRL}_2]$ , la adición del magnesiano sobre el  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$  siempre se realizó a baja temperatura utilizando cantidades estequiométricas o un ligero exceso de magnesiano. De esta manera se evita la formación de  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$  que podría impurificar los compuestos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  que debían obtenerse en pasos posteriores.

Los compuestos  $[\text{NiClR}(\text{PEt}_3)_2]$  siendo  $\text{R} = \text{o-tol}$ ,  $\text{o-ClPh}$ ,  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{L}_2]$  con  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$  y  $1/2 \text{ dpe}$  y  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , se prepararon por adición de los reactivos de Grignard  $\text{RMgBr}$ , sobre el  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$  en benceno, en las condiciones indicadas en la tabla 3.1. Las soluciones obtenidas se hidrolizaron con  $\text{HCl}$  diluido a baja temperatura. Se decantó la fracción orgánica, y se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Por concentración y posterior adición de metanol se separan cristales amarillos que corresponden a los productos de fórmula  $[\text{NiXRL}_2]$  ya indicados; excepto en el caso del  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en que se separaron resinas.

Cabe destacar que la acción de un exceso de  $\text{o-ClPhMgBr}$  sobre una suspensión de  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  a reflujo, durante dos horas, nunca ha conducido a la obtención del organometálico  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ; lo que indica que la entrada del segundo grupo vía magnesiano es extremadamente lenta en este caso. La adición de la cantidad estequiométrica del bromuro de orto-clorofenilmagnesio sobre el  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , a baja temperatura, conduce a la formación de una solución amarilla que contiene el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , que ha sido identificado por R.M.N. de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$ , pero que no ha podido aislarse en estado sólido.

Tabla 3.1

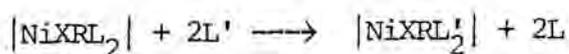
Preparación de organometálicos  $[\text{NiXRL}_2]$  por la reacción:  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2] + \text{RMgBr}$

$[\text{NiXRL}_2]$	$[\text{NiCl}_2\text{L}_2]/\text{RMgBr}$ a)	Temperatura adición (°C)	Temperatura reacción (°C)	Tiempo reacción (minutos)
$[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$	7/10	50 C	50 C	30
$[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$	7/10	50 C	T. ambiente	60
$[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	7/10	50 C	T. ambiente	60
$[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	7/10	50 C	50 C	30
$[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PPh}_3)_2]$	3/10	T. ambiente	T. ambiente	60
$[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PPh}_3)_2]$	3/10	T. ambiente	T. ambiente	60
$[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{dpe})]$	7/10	50 C	T. ambiente	60

a) moles de  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$  / moles de  $\text{RMgBr}$ .

### 3.2.2 Preparación de compuestos $[\text{NiXRL}_2]$ por sustitución de ligando fosfina.

Los resultados descritos en la bibliografía (83), así como los observados en este Departamento (10), muestran que las reacciones de sustitución de ligando fosfina en complejos plano-cuadrados del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$ , donde  $L = \text{PPh}_3$ , son rápidas y conducen a nuevos organometálicos  $[\text{NiXRL}'_2]$  con rendimientos elevados, siempre que  $L'$  sea una fosfina o un ligando aminado más básico y menos voluminoso según la escala de Tolman (84).



De acuerdo con esta idea, se utilizaron las reacciones de sustitución en complejos plano-cuadrados, para preparar los nuevos organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{bipy}]$  y  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  a partir de los respectivos  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PPh}_3)_2]$  (34), sustituyendo en cada caso la fosfina  $\text{PPh}_3$ , por la amina bidentada  $\alpha, \alpha'$ -bipiridilo, o por la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

Los organometálicos  $[\text{NiXR}(\text{PPh}_3)_2]$  se obtienen por adición de un exceso de solución del reactivo de Grignard, bromuro de mesitilmagnesio o bromuro de ortoclorofenilmagnesio, sobre una suspensión de  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en benceno, a temperatura ambiente y en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

Los reactivos de Grignard se preparan por el mismo procedimiento indicado anteriormente.

Las soluciones marrones obtenidas, se tratan con  $\text{HCl}$  diluido, se decantan, se secan, y por concentración de la fase orgánica y posterior adición de metanol, precipitan los compuestos  $[\text{NiCLR}(\text{PPh}_3)_2]$  con  $R = \text{ms}$  y  $\text{o-ClPh}$ .

La reacción de sustitución esquematizada por:



siendo  $R = ms$ ,  $L' = 1/2 \text{ bipy}$  y  $R = o\text{-ClPh}$ ,  $L' = \text{PMe}_2\text{Ph}$ , se realizó añadiendo a la solución del organometálico  $[\text{NiClR}(\text{PPh}_3)_2]$  en benceno la cantidad estequiométrica, o un ligero exceso, de la fosfina o de la amina bidentada, en atmósfera de nitrógeno. El sistema se mantuvo a temperatura de reflujo durante cierto tiempo cuando  $L' = \text{PMe}_2\text{Ph}$  y a temperatura ambiente cuando  $L' = 1/2 \text{ bipy}$ .

El organometálico  $[\text{NiCl}(ms)\text{bipy}]$  es un sólido de color rojo que precipita en el seno de la reacción.

No obstante, tampoco se ha conseguido precipitar el  $[\text{NiCl}(o\text{-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  obtenido por la reacción de sustitución.

La ventaja del método de sustitución frente a la acción directa del magnesiano,  $o\text{-ClPhMgBr}$  sobre el complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , es la desaparición del  $o\text{-BrClPh}$  y  $\text{ClPh}$  libre, procedentes del reactivo de Grignard; que, como se indicará más adelante, impide la formación del nuevo  $[\text{Ni}(o\text{-ClPh})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  cuando  $\text{R}' = \text{mesitilo}$ . En todo caso, para eliminar estos haluros de arilo libres es preciso recurrir a la evaporación en línea de vacío, durante un cierto tiempo.

La  $\text{PPh}_3$  libre procedente de la sustitución se puede separar en gran parte añadiendo hexano en cantidad suficiente para que se forme una resina. El hexano se decanta y la resina se redissuelve en benceno para ser empleada posteriormente.

### 3.2.3 Preparación de compuestos $[\text{NiXRL}_2]$ por adición oxidante.

La adición oxidante de haluros orgánicos a complejos de metal(0), con configuración  $d^{10}$ , Ni, Pd y Pt es un buen camino para sintetizar compuestos organometálicos con un enlace  $\sigma(\text{M-C})$ .

En este Departamento (38) se han sintetizado varios compuestos del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  por adición oxidante de halopoliclorobencenos sobre complejos  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ .

D. R. Fahey (31) prepara compuestos plano-cuadrados de níquel(II) del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  por adición oxidante de distintos halobencenos sobre complejos de Ni(O) de fórmula  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_2]$  entre los que cabe destacar el  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PEt}_3)_2]$  preparado en este trabajo por la acción del reactivo de Grignard correspondiente sobre el  $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ . Anteriormente (30), el mismo autor, preparó el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  por adición de tetracloroetileno sobre el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_2]$ .

Wada (37) obtiene el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  por adición de  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  al compuesto de Ni(O) preparado in situ " $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2$ ".

En este trabajo se han preparado los complejos de níquel(II), ya descritos en la bibliografía,  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  por adición oxidante del  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  sobre el complejo de níquel(O), siguiendo el método empleado por M. Wada.

A una suspensión de  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$  en  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  / etanol, a temperatura de 50°-60° C y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , se añade, gota a gota  $\text{NaBH}_4$  disuelto en etanol. De esta forma se produce en el seno de la reacción el complejo de Ni(O), debido a la acción reductora del tetrahidruroborato sódico sobre el compuesto inicial  $[\text{NiCl}_2\text{L}_2]$ . Inmediatamente se produce la adición oxidante del haluro orgánico  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  presente en la disolución, formándose el organometálico. Para evitar la formación de complejos de Ni(I) la reacción debe realizarse a 50°-60° C.

La suspensión resultante se concentra a sequedad y se extrae con eter y agua. Por concentración de la fase orgánica y posterior adición de metanol cristalizan, con buenos

rendimientos, los correspondientes organometálicos amarillos  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2\text{L}_2|$ .

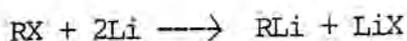
### 3.3 Preparación de las soluciones de reactivos organolíticos.

Los métodos más usuales para la preparación de compuestos organolíticos son:

- A - Reacción directa de haluros orgánicos con litio metálico
- B - Reacción de intercambio metal-halógeno
- C - Reacción de metalación

#### 3.3.1 Reacción directa del haluro orgánico con litio metálico

En este proceso el metal litio reacciona con el haluro orgánico, en condiciones apropiadas, para dar el correspondiente organolítico:



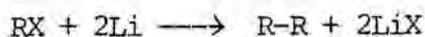
El mecanismo de la reacción entre un haluro orgánico y el litio metálico no está clara. El hecho de que se obtengan como subproductos de reacción, cuando el haluro orgánico es un derivado alquílico, hidrocarburos derivados del acoplamiento, alcanos, y alquenos, sugiere que deben intervenir radicales. Otros autores (85) (86), proponen un mecanismo en el que se produce una transferencia de un electrón del litio metal al haluro orgánico.

Para obtener rendimientos elevados en la preparación de compuestos organolíticos hay que tener en cuenta: la naturaleza del haluro orgánico empleado, la pureza y el estado del metal y el disolvente utilizado.

Los haluros más empleados son los cloruros y los bromuros, los fluoruros necesitan la presencia de un iniciador para

que se produzca la reacción y los ioduros experimentan rápidamente la reacción de Wurtz.

La reacción de Wurtz que conduce a la formación de productos de acoplamiento:



es una reacción secundaria muy frecuente en la formación del derivado organolítico cuando R es un ligando alquílico y menos frecuente cuando es arílico. Se intenta eliminar ya que disminuye sensiblemente el rendimiento del proceso.

La elección entre cloro o bromo derivado es función de la distinta reactividad y tendencia a reacciones laterales; los bromuros orgánicos son más reactivos frente al litio, pero tienen más tendencia que los cloruros a dar productos de acoplamiento. Un problema adicional es la presencia de haluro de litio en el seno de la reacción que en algunos casos puede formar complejos con el organolítico. El bromuro de litio es más soluble en éter que el cloruro; por lo que en aquellos casos que se necesiten reactivos libres de haluro de litio será más conveniente utilizar cloruros.

Los derivados líticos se suelen preparar en alcanos, éteres y menos frecuentemente en tetrahidrofurano. La reacción de formación del organolítico es más rápida en éter y en tetrahidrofurano que en alcanos, pero puede atacar el enlace C-O más o menos rápidamente, formando alcóxidos.

H. Gilman (87) estudia el comportamiento de algunos compuestos organolíticos en soluciones de tetrahidrofurano, resultando estables a bajas temperaturas: el fenil.litio se obtiene con buenos rendimientos en tetrahidrofurano a  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Compuestos organolíticos muy insolubles en alcanos, como el fenil.litio y metil.litio, se deben preparar en éter; ambos atacan muy lentamente al disolvente.

Para facilitar la reacción entre un haluro orgánico y el metal, la superficie expuesta debe ser máxima. Para trabajos de rutina se suele utilizar litio recién cortado; pero en

preparaciones difíciles se utiliza litio muy finamente dividido o dispersiones de litio.

Se debe trabajar siempre en atmósfera inerte,  $N_2$  ó Ar pues la presencia de oxígeno en las soluciones conduce a la formación de alcóxidos.

Tal como se indica en la tabla 3.2, en este trabajo se han preparado por este método soluciones etéreas de los organolíticos  $RLi$ , donde R es el grupo: fenilo, orto-tolilo, para-tolilo, mesitilo y para-anisol. Las soluciones se prepararon haciendo reaccionar los bromoarilderivados  $RBr$ , en solución etérea, con un exceso de litio metálico recién cortado en pequeños trozos, en atmósfera de  $N_2$  y a temperatura ambiente. La reacción se inició adicionando unos mililitros del haluro orgánico a la suspensión del metal en éter; y una vez comenzada se añadió lentamente la totalidad del haluro. En algunos casos, tal como se refleja en la tabla 3.4, una vez finalizada la adición se mantuvo la reacción a reflujo durante un tiempo determinado.

En estas condiciones, la preparación de los derivados líticos resulta rápida, y para evitar posibles descomposiciones del reactivo por reacción con el éter o formación de productos de acomplamiento por reacción de Wurtz, las soluciones de los reactivos organolíticos se utilizaron inmediatamente después de ser preparadas.

La preparación de los reactivos organolíticos se controló por cromatografía de gases, hidrolizando una alícuota de la solución con  $HCl$  diluido; de esta manera se pudo evaluar la proporción de bromoarilderivado transformando en organolítico según la reacción:



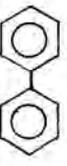
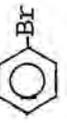
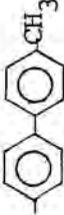
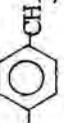
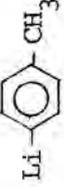
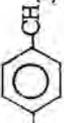
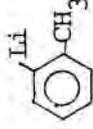
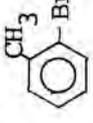
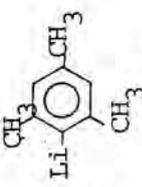
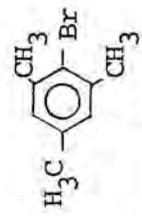
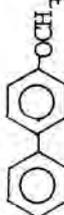
Los rendimientos expresados en la tabla 3.2 están basados, por tanto, en el porcentaje de  $R-H$  encontrado en cada caso relativo al  $RBr$ .

La reacción entre el orto-bromotolueno y el litio metálico, en alcanos, no conduce a la formación del derivado lítico

Tabla 3.2

Productos obtenidos por hidrólisis de las soluciones de organolíticos RLi preparados por la reacción RBr + Li.

a) b)

RLi	% RH	% R-R	% R-Br	% Otros productos
	84%		1% 	7%
c) 	45%	5%  5% 	37% 	13%
	64%	6% 	10% 	20%
	96%	—	2% 	2%
	97%	—	1% 	2%
	82%	2% 	13% 	3%

a) Resultados obtenidos por análisis cromatográficos de las soluciones procedentes de la hidrólisis.

b) Los porcentajes indican la cantidad de bromoderivado inicial que evoluciona a cada uno de los productos indicados, R-H, R-R, RBr inalterado, u otros productos.

c) Reactivo organolítico obtenido por reacción del para-clorotolueno con litio metal.

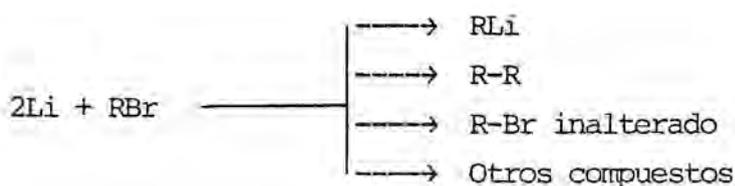
esperado en las mismas condiciones de tiempo y temperatura que en éter; ya que una vez hidrolizada la solución no se observó tolueno por cromatografía de gases. Una de las razones podría ser la insolubilidad del posible compuesto lítico en alcanos, que impedirá su formación como en el caso del fenil.lítio.

La formación de pequeñas cantidades de productos de acoplamiento procedentes de la reacción de Wurtz, se detectó también en casi todos los casos. La tendencia a la formación de estos productos disminuye con la presencia de grupos metilo en posición orto respecto al carbono enlazado al metal. Tal como está resumido en la tabla 3.2 no se detectan cantidades apreciables en la preparación del mesitil.lítio y del orto-tolil.lítio.

La preparación del para-tolil.lítio se ensayó utilizando el cloro y el bromoderivado. No se observaron diferencias apreciables en la formación del producto de acoplamiento, si bien la reacción es mucho más lenta con el cloroderivado en condiciones iguales de tiempo y temperatura.

En las soluciones hidrolizadas de los reactivos organolíticos también se puede detectar, por cromatografía de gases, la formación de otros productos, que no se han caracterizado, pero que pueden proceder de la reacción del organolítico con el disolvente (éter), de procesos de metalación del haluro orgánico que queda sin reaccionar, (que no se detectarían por cromatografía hidrolizando con agua, pero que pueden provocar reacciones de acoplamiento), o de reacciones laterales producidas por la presencia de bromuro de litio en la solución.

Del análisis cromatográfico de las soluciones de los reactivos organolíticos, una vez hidrolizadas, se desprenden los resultados resumidos en la tabla 3.2. Los valores recogidos indican el porcentaje de bromoderivado que evoluciona según cada uno de los procesos siguientes:



que por posterior hidrólisis conducirán a:



mientras que R-R, R-Br quedan inalterados.

### 3.3.2 Reacción de intercambio metal-halógeno.

La reacción de formación del compuesto organolítico por este método puede esquematizarse así:

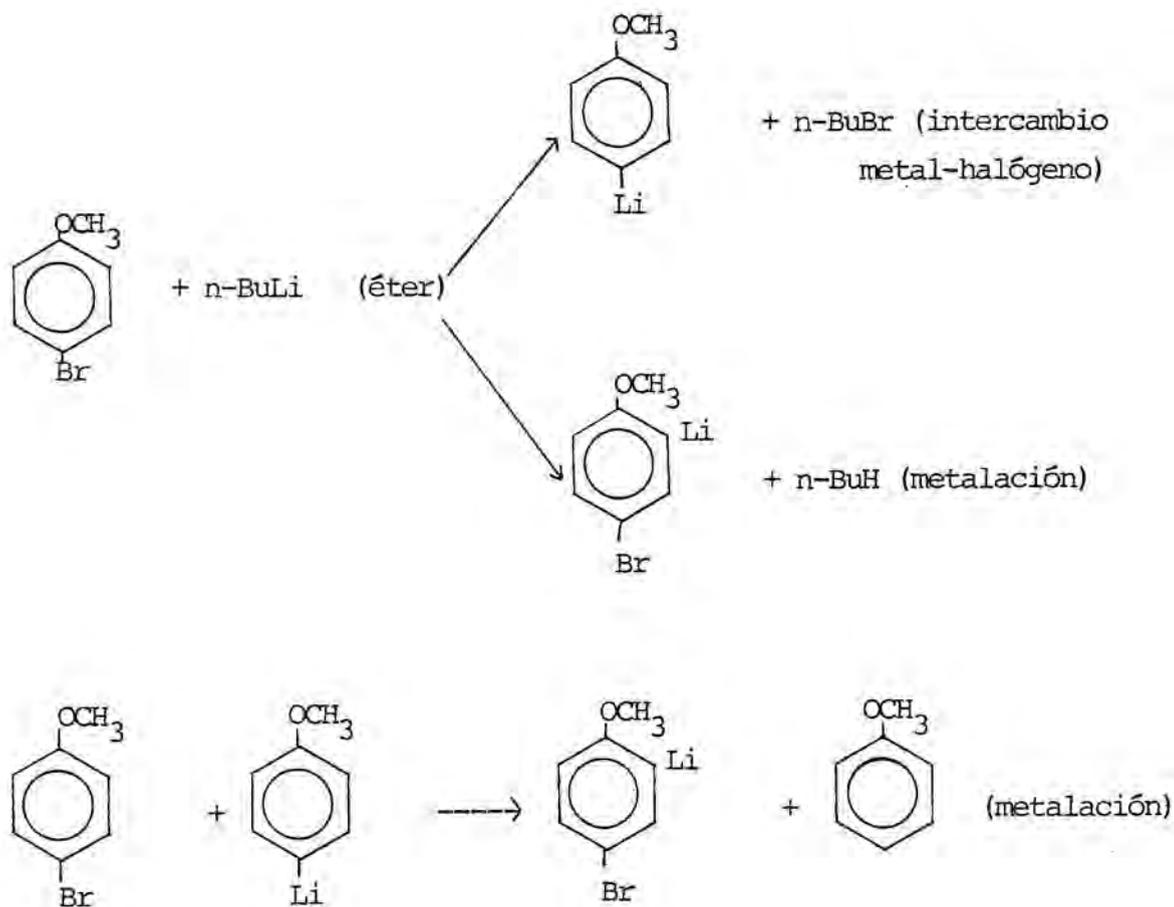


De acuerdo con datos cinéticos (88) se propone un mecanismo concertado para la reacción de intercambio. Se trata de un proceso reversible donde el litio tiende a enlazarse preferentemente al grupo orgánico que mejor estabilice una carga negativa.

La reacción tiene lugar rápidamente con ioduros y bromuros, más lentamente con cloruros y casi nunca con fluoruros. Estos últimos conducen a productos derivados de ortometalación, descomponiéndose posteriormente para dar el bencino correspondiente.

La presencia de un grupo halógeno en un anillo aromático, así como ciertos grupos funcionales tipo  $-\text{OCH}_3$ , tienen un efecto inductivo sobre los protones geminales o los orto que los activa frente la metalación. Por lo tanto la reacción entre un organolítico y un haluro orgánico, para formar un nuevo derivado lítico por intercambio metal-halógeno, siempre está en competencia con la reacción de metalación, la de

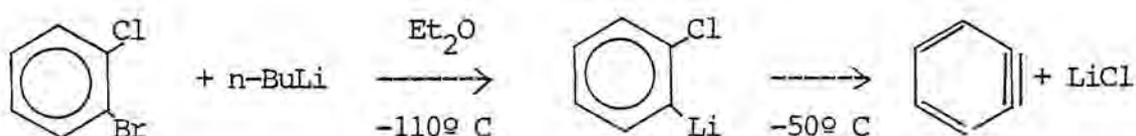
alquilación e incluso la de acoplamiento de acuerdo con el esquema siguiente:



Algunos autores (89) han estudiado cual es la extensión de cada una de estas reacciones.

Hay que tener en cuenta que la reacción de intercambio metal-halógeno es muy rápida en disolventes buenos dadores de electrones incluso a bajas temperaturas. Por tanto en condiciones de tiempo corto y baja temperatura se puede dirigir fácilmente la reacción hacia el producto de intercambio en exclusiva, eliminando casi totalmente las reacciones laterales.

La reacción de intercambio metal-halógeno hace posible también la preparación de compuestos orto-halógenoaril.líticos la mayoría de los cuales son solo estables a muy bajas temperaturas. Algunos estudios (89), (90), muestran que estos se descomponen para dar bencenos a temperaturas superiores a  $-60^{\circ}$  C.



Tal como se indica en la tabla 3.3 se han preparado por este método los reactivos organolíticos RLi con R = fenilo, para-metoxifenilo, y para-clorofenilo.

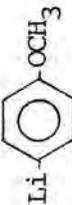
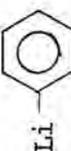
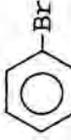
Se ha utilizado los bromoarilderivados correspondientes, que se han hecho reaccionar con una cantidad algo inferior a la estequiométrica de n-Butil.lítio en hexano, en el seno de éter, a temperatura de  $0^{\circ}$  C y en atmósfera de nitrógeno seco.

Debido al grado de asociación que adquiere el n-Butil.lítio en disolventes no dadores de electrones (se considera que está en forma de hexámeros), lo que disminuye su actividad, se ha mantenido el reactivo en agitación durante cierto tiempo en éter, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , con el fin de romper los polímeros y hacerlo más reactivo frente a los haluros orgánicos. De esta manera se acelera la reacción de intercambio y se evita posibles reacciones de metalación.

Al igual que en la preparación de reactivos organolíticos por reacción directa del haluro orgánico con el metal, las soluciones obtenidas se hidrolizaron y se analizaron por cromatografía de gases. Se detectó escasa formación de productos de acoplamiento. Los porcentajes de los productos obtenidos referidos al haluro orgánico inicial están resumidos

Tabla 3.3

Productos obtenidos por hidrólisis de las soluciones de organolíticos RLi preparados por la reacción  $RBr + n-BuLi$ . a) b)

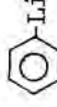
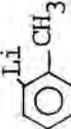
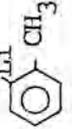
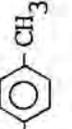
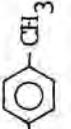
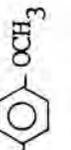
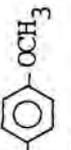
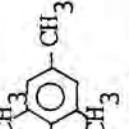
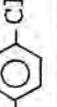
RLi	% RH	% R-R	% R-Br	% Otros productos
$Li-OCH_3$ 	76%	—	22% $CH_3O-Br$ 	2%
$Li-$ 	75%	1% 	2% 	22%
$Li-Cl$ 	29%	10% $Cl-Cl$ 	41% $Br-Cl$ 	20%

a) Resultados obtenidos por análisis cromatográfico de las soluciones procedentes de la hidrólisis.

b) Los porcentajes indican la cantidad de bromoderivado inicial que evoluciona a cada uno de los productos indicados: R-H, R-R, R-Br inalterado, u otros productos.

Tabla 3.4

Preparación de organolíticos

Método de obtención	Disolvente	Temperatura reacción	Tiempo reacción (minutos)	% RLi <sup>a)</sup>
PhBr + Li	eter	reflujo	30	84% 
PhBr + n-BuLi	eter	0º C	60	75% 
o-Brtolueno + Li	eter	ambiente	30	96% 
o-Brtolueno + Li	alcanos	ambiente	30	0% 
p-Brtolueno + Li	eter	ambiente	30	64% 
p-Cltolueno + Li	eter	ambiente	30	45% 
p-Branisol + Li	eter	ambiente	30	82% 
p-Branisol + n-BuLi	eter	0º C	60	76% 
Bmesitileno + Li	eter	reflujo	30	97% 
p-ClBrPh + n-BuLi	eter	0º C	60	29% 

a) %RLi, calculado según porcentaje de RH obtenido al hidrolizar la solución.

en la tabla 3.3. Los productos formados derivados de posibles metalaciones no se pueden detectar por este método.

La elección de un método preparativo u otro en la obtención de los derivados organolíticos depende en algunos casos de la naturaleza del complejo organometálico  $|\text{NiXRL}_2|$  frente al que se hará reaccionar posteriormente.

En la tabla 3.4 se indica el método utilizado para la preparación de los reactivos organolíticos, las condiciones de reacción y los porcentajes obtenidos.

### 3.4 Preparación de compuestos de fórmula $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ .

Como ya se ha indicado, son relativamente escasos los compuestos plano-cuadrados de níquel(II) de fórmula  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ , con dos ligandos arílicos distintos y L fosfina ó amina, descritos en la bibliografía.

En 1968, Miller (30) prepara el complejo  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-ClPh})(\text{PEt}_3)_2|$  por inserción de bencino en el enlace Ni-Cl del organometálico y en 1970 (22) este mismo autor, describe la reacción del orto-tolil.lítio sobre el  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2|$  que permite aislar el organometálico disustituido  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2|$ .

El primer organometálico  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  descrito en la bibliografía, con R y R' ligandos arílicos distintos (R=C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>, R'=C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) fue preparado en 1970 por M. D. Rausch y F. E. Tibetts (25) por adición del reactivo organolítico C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>Li sobre el complejo  $|\text{NiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . Más tarde, M. Wada (67) preparó nuevas series de complejos de este tipo siguiendo el mismo método.

La introducción de un segundo grupo orgánico en un complejo intermedio  $|\text{NiXRL}_2|$  por adición de un reactivo organolítico según la reacción:



puede contemplarse como una reacción de sustitución del ligando X por el grupo orgánico R'.

Las reacciones de sustitución en los complejos plano-cuadrados está bien establecido que transcurren vía un mecanismo asociativo bimolecular (91) (92). Examinando los modelos moleculares de sistemas plano-cuadrados de níquel(II) se observa que la presencia de sustituyentes voluminosos en posición orto en un ligando arílico, bloquean las posiciones de coordinación axiales del átomo de níquel protegiéndolo del ataque de reactivos voluminosos. También los ligandos estabilizadores L contribuyen a proteger el átomo de níquel.

Por lo tanto, la mayor o menor rapidez de la reacción de sustitución del átomo de haluro X, será función básicamente del impedimento estéreo creado por los grupos estabilizadores L y el ligando orgánico R existentes en el complejo plano-cuadrado, así como del volumen propio del grupo orgánico entrante.

En complejos tetraédricos, la sustitución del ligando X de un compuesto  $|MX_2L_2|$  ó  $|MXRL_2|$  por ligandos orgánicos R, está menos influenciada por efectos estéreos incluso está favorecida la formación de organometálicos disustituidos plano-cuadrados  $|MR_2L_2|$  respecto a los  $|MXRL_2|$  tetraédricos; como es el caso de los derivados de Co(II) de estequiometría  $|CoR_2L_2|$  preparados en este Departamento (15).

Aunque en la bibliografía (4) (66) está descrita la preparación de productos  $|NiR_2L_2|$  y de algunos  $|NiRR'L_2|$  por acción de un exceso de magnesiano sobre los  $|NiX_2L_2|$  ó  $|NiXRL_2|$  respectivamente, la preparación de organometálicos de níquel(II) disustituidos con dos grupos arílicos distintos se produce de forma más rápida y en condiciones más suaves por adición de reactivos organolíticos mucho más activos.

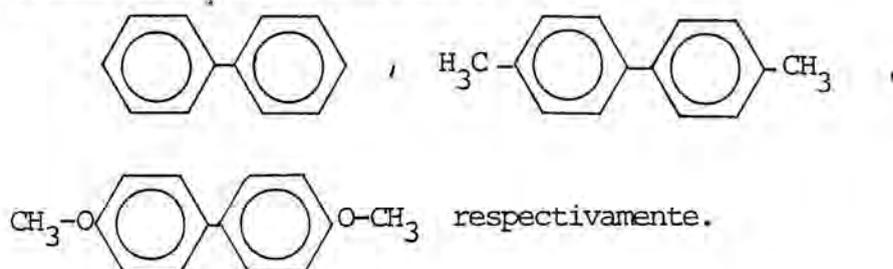
En esta Memoria se han preparado una serie de complejos de estequiometría  $|NiRR'L_2|$  por acción del reactivo organolítico R'Li sobre el organometálico  $|NiXRL_2|$ ; y se ha estudiado el efecto que tienen los distintos ligandos estabilizadores L y los diferentes grupos R, frente la entrada del segundo grupo orgánico arílico R' en el complejo plano-cuadrado intermedio.

Los complejos  $[\text{NiXRL}_2]$  utilizados como intermedios han sido:  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PEt}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ;  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  y  $\text{PEt}_3$ ;  $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{dpe}$ ,  $\text{bipy}$ ; todos los cuales han sido descritos en el apartado anterior.

### 3.4.1 Acción de derivados líticos sobre $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$ .

Se ha estudiado la acción de derivados líticos  $\text{R}'\text{Li}$  donde  $\text{R}'$ =fenilo, *p*-tolilo, *p*-anisol, *o*-tolilo, *p*-clorofenilo, mesitilo sobre organometálicos de fórmula  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$  siendo  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  y  $\text{PEt}_3$ .

La adición de exceso de fenil.lítio, para-tolil.lítio, para-anisol.lítio ( $\text{R}'\text{Li}$ ) a temperatura ambiente sobre complejos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PEt}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , conduce a la descomposición del organometálico y a la formación de productos de acoplamiento  $\text{R}'-\text{R}'$  en grandes cantidades procedentes del organolítico:



En el análisis cromatográfico de las soluciones obtenidas se observa que además de los productos  $\text{R}'-\text{R}'$  citados, se obtienen productos del tipo  $\text{C}_2\text{Cl}_3-\text{R}'$ . Esto parece indicar que el nuevo grupo orgánico  $\text{R}'$  se ha coordinado al átomo metálico y posteriormente se ha descompuesto el organometálico vía eliminación reductora.

Diversos autores estudian el efecto que tiene la adición de un exceso de R'Li sobre complejos de estequiometría  $|MRR'L_2|$  ó  $|MR_2L_2|$ .

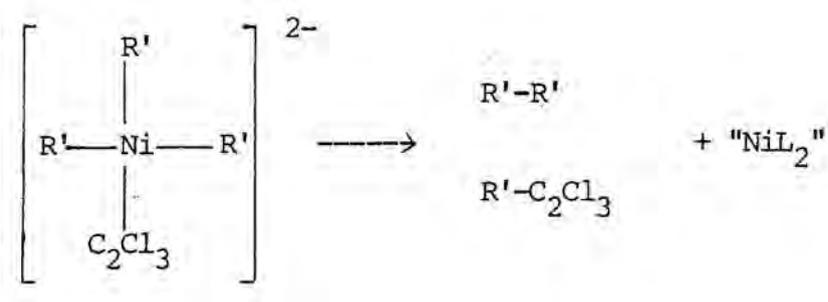
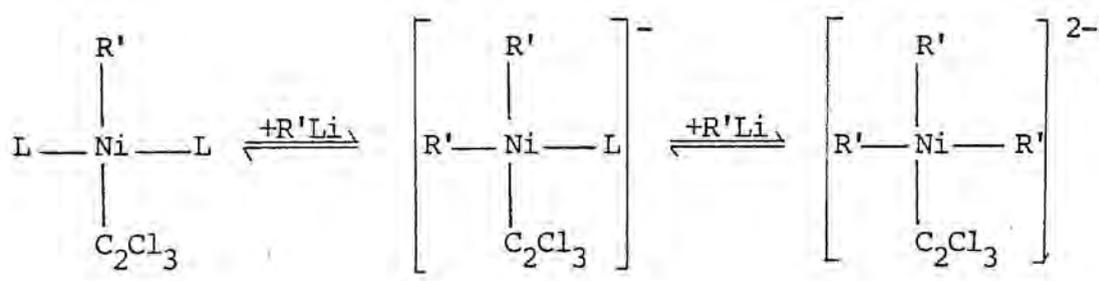
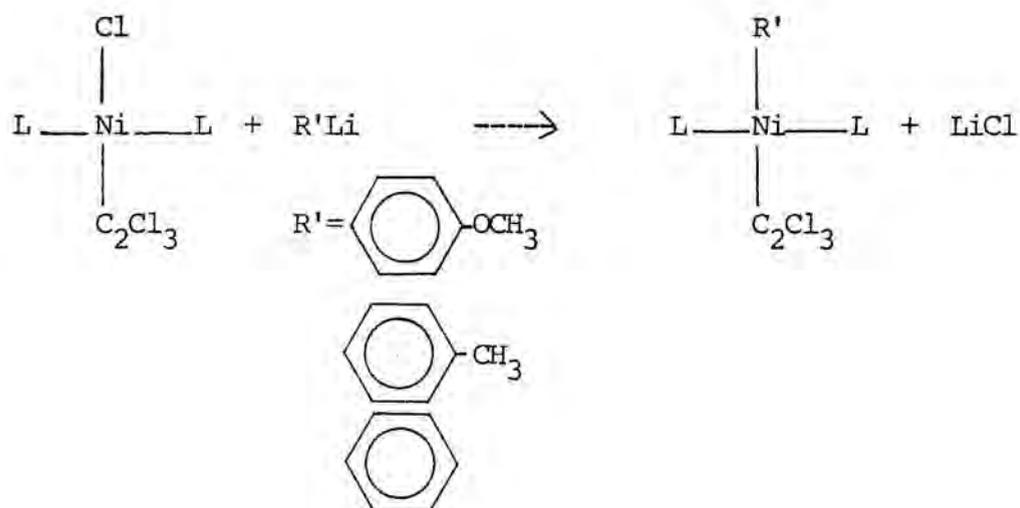
A. Yamamoto y colaboradores (93) observan que la adición de organolíticos R'Li (R'=Me y Ph) sobre complejos  $|PdR_2L_2|$ , siendo R=Me, Et, Ph y L=fosfinas terciarias, conducen a reacciones de isomerización. Estos autores proponen la formación de intermedios de reacción aniónicos, en los que se ha producido la sustitución de un ligando fosfina por un ligando orgánico R' en el complejo plano-cuadrado de Pd(II), resultando organometálicos aniónicos de estequiometría:  $Li|PdR_3L|$  y  $Li_2|PdR_4|$ , que por posterior hidrólisis dan isómeros geométricos cis ó trans  $|PdR_2L_2|$ .

En la bibliografía (41) se encuentran trabajos recientes en los que se describen la preparación y caracterización de complejos aniónicos de níquel(II) del tipo  $|NiR_4|^{2-}$  estabilizados por cationes voluminosos como el  $NBu_4^+$  ó el catión  $Li^+$  solvatado con moléculas de disolvente. Los ligandos R suelen ser grupos electronegativos como  $C_6F_5$ ,  $C_6Cl_5$  ó bien grupos poco voluminosos como Ph ó Me.

J. K. Kochi (23) propone la formación de complejos de Ni(II) del tipo  $Li|Ni(Ar)(CH_3)_2(PEt_3)_2|$  al tratar el organometálico  $|Ni(o-tol)(Me)(PEt_3)_2|$  con exceso de MeLi.

De acuerdo con todo ello, los resultados observados en este trabajo pueden interpretarse considerando que la adición de un exceso de reactivo organolítico, a temperatura elevada (20° C), sobre complejos  $|NiCl(C_2Cl_3)L_2|$  conduce a la formación de equilibrios que pueden quedar resumidos en el esquema 3.1.

La descomposición de los intermedios aniónicos vía eliminación reductora pueden conducir a la separación de R'-R', R'-C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, y formación de complejos de Ni(0); ó bien puede sufrir solamente la eliminación de R'-R' y la posterior adición de R'Li, hasta consumir así todo o parte del derivado lítico y finalizar la reacción con la formación de R'-C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> y "Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>".



Esquema 3.1

Los equilibrios descritos en el esquema 3.1 evolucionarán hacia la derecha, cuando los grupos R del complejo  $|\text{NiXRL}_2|$  sean grupos electronegativos como el  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ , ya que los intermedios aniónicos podrán estabilizarse mejor; y también evolucionarán hacia la derecha cuando el grupo entrante R' tenga poco impedimento estérico (R'=Ph, p-anisol, p-tolilo), ya que la presencia de sustituyentes voluminosos en posición orto impedirá la entrada sucesiva de los ligandos orgánicos de acuerdo con los resultados observados cuando R'Li es orto-tolil.lítio ó mesitil.lítio. (Esta reacción se produce entonces en condiciones de temperatura y concentración mucho más elevada).

De la misma manera, la naturaleza del ligando estabilizador L puede favorecer la formación de estos equilibrios. Se puede pensar, teniendo en cuenta los resultados experimentales que se expondrán más adelante que la  $\text{PEt}_3$ , ligando más voluminoso que la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  será algo más lábil (según resultados observados en las descomposiciones térmicas de los  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  en benceno) favoreciendose así la sustitución de los ligandos estabilizadores por el grupo orgánico R' y formación de complejos aniónicos.

Para conseguir buenos rendimientos en la preparación de los compuestos  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'\text{L}_2|$ , por adición de R'Li sobre los  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$  cuando R' sean grupos orgánicos sin sustituyentes en posición orto, se trabajó a bajas temperaturas y a concentraciones relativas organometálico/R'Li=1/4. De esta manera, trabajando a temperatura baja, se podrá evitar la introducción sucesiva de grupos R' que como se ha visto conducen solamente a la descomposición del organometálico inicial  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$  y formación de productos de acoplamiento.

Si el ligando estabilizador L es la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , se trabaja a temperaturas de  $-10^\circ\text{C}$  y se adiciona el organolítico, preparado a partir del litio metálico y el bromuro de arilo correspondiente, sobre una solución bencénica del organometálico, en atmósfera de  $\text{N}_2$  y en constante agitación

durante 10 minutos. Se separan así organometálicos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , de los cuales se han caracterizado, con análisis correctos, el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-anisol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

El complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  se descompone en estado sólido y en solución al aire, al cabo de cierto tiempo; pero soluciones de este organometálico en presencia de fosfina libre son estables durante largos períodos. El espectro de R. M. N. de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  muestra bandas anchas, debidas a especies de Ni paramagnéticas formadas por el proceso de descomposición. Mediante la adición de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre se consigue que el espectro aparezca muy definido. La fosfina libre limita el proceso de descomposición del organometálico tal como se discute en el capítulo 6.

El compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-anisol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  es estable tanto en sólido como en solución, probablemente debido a la existencia del sustituyente  $\text{OCH}_3$  en posición para, que aumenta la electronegatividad del grupo arílico y favorece la estabilización del organometálico.

De las soluciones obtenidas al tratar el  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con fenil.lítio, a temperatura de  $-100^\circ\text{C}$ , se consiguió separar un organometálico que probablemente corresponde a la fórmula  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ; pero del que no es posible obtener un análisis químico correcto, consecuencia de la inestabilidad del compuesto disustituido.

Al tratar soluciones de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con un gran exceso de  $\text{PhLi}$ , en presencia de ortobromotolueno, se obtiene mayoritariamente  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$ , los productos de acoplamiento  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{Cl}_3$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(o-tol)}$ , y ortobromotolueno sin reaccionar. Los resultados encontrados están resumidos en la tabla 3.5.

La existencia de o-Bromotolueno libre y el producto de acoplamiento  $\text{Ph-(o-tol)}$  como productos de reacción indica que se forma algo de complejo de Ni(O), que sufrirá la adición oxidante del haluro de arilo según la reacción:

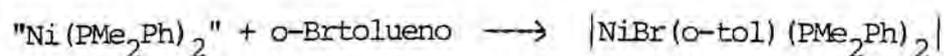
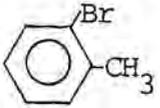
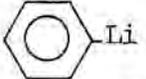
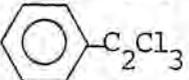
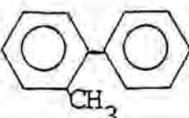


Tabla 3.5

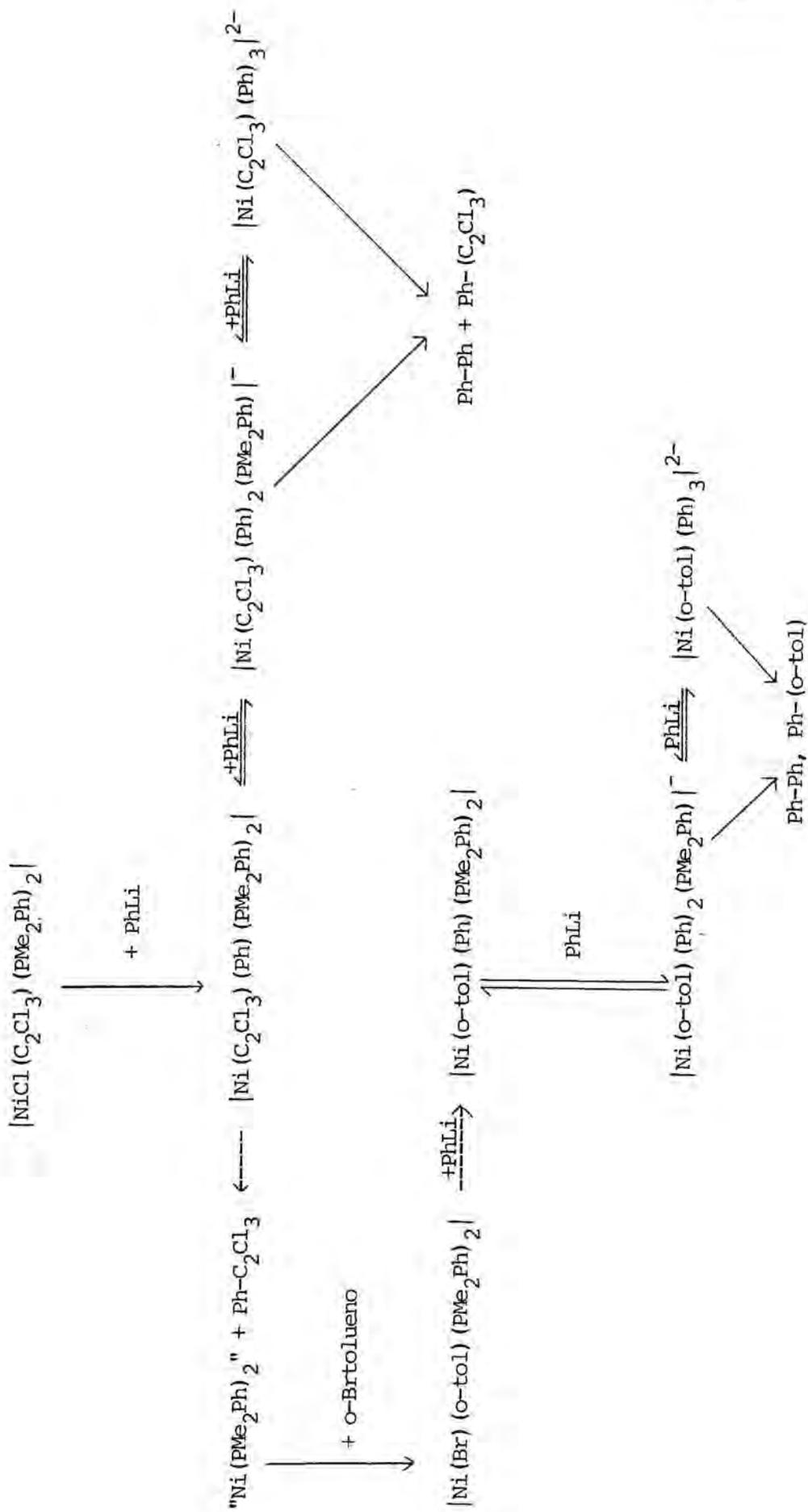
	mmol iniciales	mmol finales
$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	1	--
	1	0,63
	13	--
	--	5
	--	1
	--	0,3

El complejo intermedio  $[\text{NiBr}(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  puede evolucionar, por la acción del exceso de organolítico, formando el organometálico  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  que a su vez puede descomponerse por la introducción de grupos Ph con la formación de complejos aniónicos.

Este resultado nos indica que la formación del complejo metálico de Ni(0) no debe ser responsable de la formación de los productos de acoplamiento R'-R' ya que solo se aprecian pequeñas cantidades de Ph-(o-tol) y permanece inalterado gran parte del o-Bromotolueno añadido.

De esta manera también queda descartada la posibilidad de que la formación de los R'-R' provenga de la adición oxidante del R'Br, que pudiera contener el derivado lítico por preparación defectuosa, posterior sustitución del Br en el  $[\text{NiBr}(\text{Ph})\text{L}_2]$  y descomposición vía eliminación reductora. El conjunto de los resultados observados se puede justificar según las reacciones indicadas en el esquema 3.2.

Esquema 3.2



La adición de soluciones etéreas de los organolíticos fenil.lítio, para-tolil.lítio, y para-anisol.lítio, preparados por reacción del bromuro de arilo con litio metal, sobre soluciones bencénicas de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  a  $-10^\circ\text{C}$ , nunca conduce a la formación de los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'(\text{PEt}_3)_2]$  correspondientes. La preparación de los complejos disustituidos debe hacerse a temperaturas más bajas ( $-20^\circ\text{C}$ ) y durante períodos de tiempo más largos que en el caso de  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  (2 horas). Se adiciona el organometálico disuelto en benceno sobre una solución etérea del derivado lítico adecuado, preparado por reacción de intercambio con n-Butil.lítio tal como se indica en el apartado 3.3.2. Así se consigue trabajar siempre en proporciones organometálico/ $\text{R}'\text{Li}=1/4$  y durante largo tiempo lo que facilitará la sustitución del ligando  $\text{Cl}^-$  por un segundo grupo orgánico. En el caso de complejos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  la sustitución estará algo más dificultada que cuando  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  por el mayor volumen de la fosfina. Por otro lado las bajas temperaturas parece que evitan la formación de los intermedios aniónicos y la descomposición del organometálico que podría estar más favorecida que en el caso de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  por aportar la  $\text{PEt}_3$  un impedimento estéreo mayor al complejo.

Se preparan por este procedimiento los organometálicos disustituidos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-ClPh})(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PEt}_3)_2]$  estables en estado sólido al aire, una vez recristalizados.

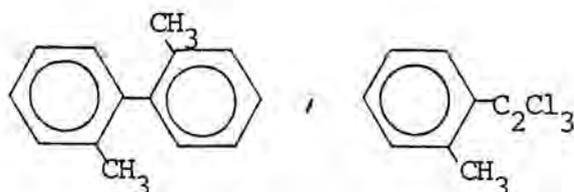
El complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PEt}_3)_2]$  se preparó con mejores rendimientos por reacción de sustitución de ligando fosfina al adicionar un exceso de  $\text{PEt}_3$  al complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , como se describe en el capítulo 5.

Se ha estudiado la acción de derivados líticos R'Li con grupos R' que tengan uno ó dos sustituyentes en posición orto: R'=o-tol, ms, sobre complejos organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2\text{L}_2]$ .

Debido a que el grupo arílico entrante tiene mayor impedimento estéreo la sustitución del ligando  $\text{Cl}^-$  en el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2\text{L}_2]$  estará más dificultada, aunque también lo estará la posterior sustitución de ligandos fosfina por grupos orgánicos para formar intermedios aniónicos, al ser el grupo entrante más voluminoso que en los casos descritos anteriormente (R'=Ph, p-tol, p-anisol, p-ClPh). Teniendo en cuenta, además, que el grupo triclorovinilo protege al átomo de níquel frente a la posible coordinación de un nuevo grupo arílico las condiciones de preparación de complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  en los que R'=o-tol, ms, deben ser algo más enérgicas que las comentadas anteriormente para la preparación de organometálicos con grupos R' sin sustituyente en posición orto.

Los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  se preparan por adición de la solución etérea del correspondiente organolítico (preparado por reacción directa del haluro orgánico con litio metálico), sobre una solución bencénica de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  a 0° C y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se mantiene el sistema a temperatura ambiente durante cierto tiempo y luego se eleva la temperatura hasta reflujo. De esta manera se obtienen los nuevos organometálicos que son sólidos amarillos, estables en estado sólido y en solución al aire.

La preparación del organometálico  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2]$  se realizó por adición del o-tolil.lítio, -preparado por reacción del ortobromotolueno con litio metal-, sobre una solución etérea del  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  a temperatura ambiente tal como está descrito en la bibliografía (22). La adición del organolítico sobre una solución bencénica del  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  sólo conduce a los productos de descomposición:



sin que se pueda aislar el organometálico disustituido.

La adición de mesitil.lítio al  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$  no conduce a la formación del organometálico disustituido en ninguna de las condiciones de tiempo y temperatura empleadas. R. G. Miller (22) obtiene los mismos resultados al tratar el  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$  con 2,6-dimetilfenil.lítio grupo orgánico análogo al mesitilo en cuanto a sustituyentes en posición orto.

Este resultado pone de manifiesto que el impedimento estéreo que puede aportar el grupo estabilizador fosfina es importante en relación con las reacciones de sustitución del ligando X en complejos  $[\text{NiXRL}_2]$  en los cuales el grupo R tenga ya sustituyentes en posición orto y el grupo entrante R' sea voluminoso.

La diferencia en el tamaño de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  y la  $\text{PET}_3$  (ángulo cónico (84) para  $\text{PET}_3=132^\circ$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}=122^\circ$ ) justifica que se pueda aislar el organometálico  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  pero no el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PET}_3)_2]$  mediante la reacción de adición del organolítico  $\text{R}'\text{Li}$  sobre el  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{L})_2]$  correspondiente. Además el átomo de Cl no se puede sustituir por grupos arílicos con dos sustituyentes en posición orto como el mesitilo, pero si se sustituye cuando el grupo entrante solo tiene un sustituyente en orto como el orto-tolilo. Ello está de acuerdo con cierto carácter asociativo de la reacción de sustitución del  $\text{Cl}^-$  por  $\text{R}^-$ .

Por otra parte, la adición de  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Li}$  sobre el complejo  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , deja inalterado el organometálico de partida. Ello parece indicar que el impedimento estéreo creado por un grupo pentaclorofenilo es aún mayor que el del grupo

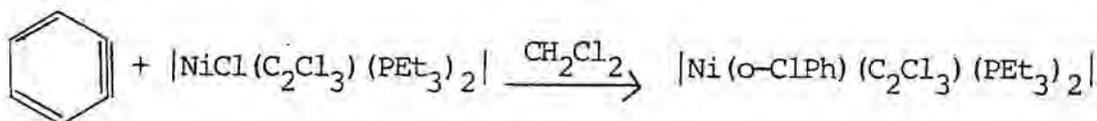
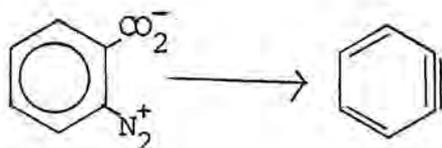
mesitilo, y ya no puede penetrar en la esfera de coordinación del átomo de níquel.

### 3.4.2 Acción de los derivados líticos sobre $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})\text{L}_2]$ .

Por acción de los derivados líticos sobre complejos  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})\text{L}_2]$  se prepararon nuevas series de organometálicos disustituídos con dos grupos arílicos distintos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})\text{R}'\text{L}_2]$ , lo que permitió comparar la velocidad de sustitución del átomo de Cl en los complejos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$  y  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})\text{L}_2]$ ; complejos, en los que ambos tienen un sólo grupo voluminoso en posición orto, pero de electronegatividad diferente. Así mismo se pudo comparar la reactividad y estabilidad de las dos nuevas series de complejos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'\text{L}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})\text{R}'\text{L}_2]$ .

Tal como se ha indicado en el apartado 3.3 el  $\text{o-ClPhLi}$  sólo es estable en éter a muy baja temperatura, condiciones en las cuales es poco favorable la sustitución de un ligando  $\text{X}^-$  de un complejo  $[\text{NiXRL}_2]$  para formar el organometálico disustituído  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})\text{R}'\text{L}_2]$ . Por lo tanto, todos los complejos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})\text{R}'\text{L}_2]$  preparados en esta Memoria se han aislado a partir de organometálicos en los que el grupo  $\text{o-ClPh}$  se había introducido por adición del bromuro de orto-clorofenilmagnesio sobre complejos metálicos  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$ .

La única forma conocida de introducir un grupo ortoclorofenilo en un complejo  $[\text{NiClRL}_2]$  fue descrita en 1968 por R. G. Miller (30). Al tratar el complejo  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$  con la sal de bencenodiazonio a temperaturas elevadas, se forma bencino que se inserta en el enlace  $\text{M-Cl}$  lo que conduce al complejo disustituído  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{PET}_3)_2]$  tal como lo indican las reacciones siguientes:

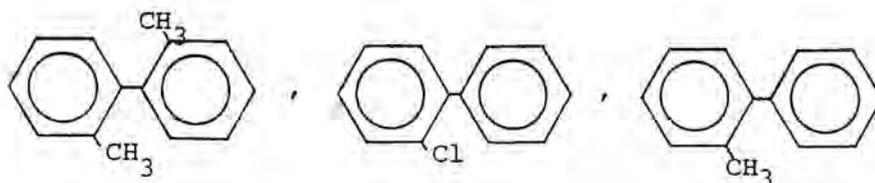


Así pues, las soluciones etéreas de fenil.lítio, o-tolil.lítio y p-tolil.lítio, preparadas vía reacción del litio metálico con el bromuro de arilo se añadieron a las soluciones bencénicas del complejo  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$  a 0° C, se mantuvo la solución a temperatura ambiente durante cierto tiempo y se hidroliza después a 0° C con HCl diluido. Por concentración de la fase orgánica y posterior adición de metanol precipitaron los organometálicos disustituídos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$ .

La entrada de sucesivos grupos R', por sustitución de fosfina, para formar los complejos aniónicos que se descomponen dando los R'-R' correspondientes, no parece estar muy favorecida en estas condiciones con grupos menos electronegativos que el C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.

La adición de soluciones etéreas de mesitil.lítio sobre el complejo  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$  disuelto en benceno, no conduce a la formación del organometálico  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PET}_3)_2]$ ; lo que indica que, para que se produzca la sustitución del ligando Cl<sup>-</sup> en el complejo  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$ , el grupo orgánico entrante no puede tener dos sustituyentes voluminosos en posición orto.

La adición de un exceso de orto-tolil.lítio, a temperatura ambiente, a una solución bencénica de  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  conduce a la descomposición total del organometálico. En el análisis cromatográfico de las soluciones obtenidas, se pueden identificar los productos de acoplamiento:



Esto está de acuerdo con la coordinación del orto-tolil.lítio al átomo de níquel, con sustitución de un ligando fosfina, y formación de complejos aniónicos que se descomponen por un mecanismo de eliminación reductora. En este caso, la temperatura y concentración elevadas favorecen la formación de especies aniónicas que no se forman cuando se trabaja en condiciones más suaves (0° C y concentración organometálico/R'Li=1/4).

Por el mismo método indicado, se consiguieron preparar también los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Las condiciones de trabajo están especificadas en la tabla 3.6.

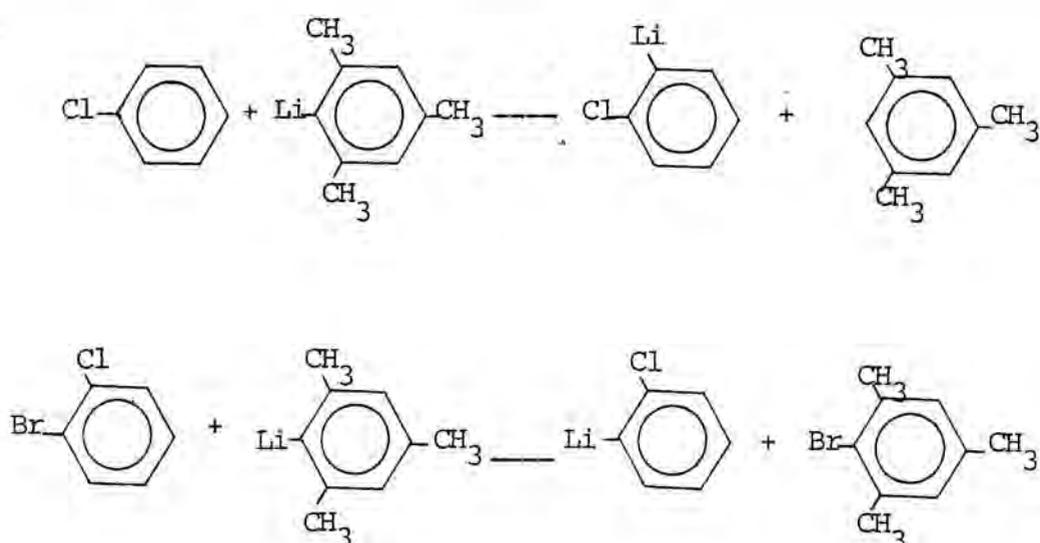
Una vez más se ha puesto de manifiesto en este trabajo que el ligando estabilizador fosfina, puede ejercer un efecto bloqueador sobre el átomo metálico, protegiéndolo de un ataque por cualquier reactivo. Por reacción del mesitil.lítio con el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PEt}_3)_2]$  no se consigue la sustitución del átomo de Cl enlazado al níquel, mientras que cuando el complejo intermedio tiene una fosfina de ángulo cónico algo menor ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) se puede obtener con facilidad.

Debe tenerse en cuenta que, como se ha descrito en el apartado 3.2, no se ha conseguido aislar nunca el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , por lo que se adiciona el organolítico sobre la solución bencénica de la resina obtenida al tratar el complejo metálico  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con  $\text{o-ClPhMgBr}$  dado que se ha podido caracterizar como el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  mediante los espectros de R. M. N. de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$ , como se discutirá en el apartado siguiente.

Dicha resina contiene también clorobenceno y orto-bromo-clorobenceno, que proceden del reactivo de Grignard utilizado, y que son difíciles de eliminar por tener un punto de

ebullición alto. La adición de orto-tolil.lítio a la solución bencénica de esta resina que contiene el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  conduce a la sustitución relativamente rápida del ligando  $\text{Cl}^-$  del complejo, obteniéndose con buenos rendimientos el compuesto  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , aunque haya clorobenceno u ortobromoclorobenceno en la solución. En algunas ocasiones se detectan trazas de  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

Ahora bien, la adición de mesitil.lítio, cuyo grupo orgánico presenta dos sustituyentes voluminosos en posición orto, a la solución bencénica de  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , da lugar en ocasiones a la formación de  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Ello parece indicar que la sustitución del grupo haluro del complejo intermedio por mesitilo ya no se produce tan rápidamente; con lo que entra en competencia, en el caso que haya  $\text{ClPh}$  ó  $2\text{-Br,Cl-Ph}$  con la reacción de formación de orto-clorofenil.lítio, ya sea por reacción de metalación del clorobenceno ó intercambio metal-halógeno del ortobromoclorobenceno, con el mesitil.lítio; tal como lo indican las reacciones siguientes:



El proceso de formación del orto-clorofenil.lítio, vía intercambio metal-halógeno ó vía metalación, puede justificar-

se teniendo en cuenta que el metal tiende a enlazarse preferentemente al grupo orgánico que mejor estabilice una carga negativa.

El o-clorofenil.lítio formado in situ puede descomponerse rápidamente a la temperatura de reacción, con formación de bencino, que puede insertarse en el enlace M-Cl del  $|\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  con formación del  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ ; compuesto que se ha podido identificar por R. M. N. de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  y espectroscopia I. R.

Este organometálico no se había podido sintetizar nunca por adición de exceso del reactivo de Grignard, bromuro de orto-clorofenilmagnesio, sobre el complejo metálico  $|\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ .

Así pues, para obtener compuestos  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  es conveniente, antes de adicionar el organolítico  $\text{R}'\text{Li}$ , eliminar totalmente el clorobenceno y orto-bromoclorobenceno que puede haber en la resina, sometiéndola durante un cierto tiempo a vacío (0,1 mm Hg).

La posibilidad de sustitución del ligando  $\text{Cl}^-$  en los organometálicos  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$  y  $|\text{NiCl}(\text{o-ClPh})\text{L}_2|$  resulta ser, pues, muy similar. Esto indica que el impedimento estereo creado alrededor del átomo de níquel en un complejo plano-cuadrado por el grupo o-ClPh ó por el grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  es muy parecido. Los problemas de preparación de los complejos disustituídos a partir del  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$  pueden atribuirse a la mayor electronegatividad del grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  frente al o-ClPh, que favorecerá la formación de los complejos aniónicos descritos anteriormente.

### 3.4.3 Acción de derivados líticos sobre $|\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2|$ .

La adición de fenil.lítio y para-tolil.lítio, preparados por reacción del haluro orgánico con litio metálico sobre el complejo  $|\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2|$  conduce a la formación de los

organometálicos disustituídos  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$ . Las condiciones de reacción están resumidas en la tabla 3.6.

En este caso, se observa que la reacción de sustitución del ligando  $\text{Cl}^-$  por un grupo arílico es rápida; y a la temperatura de reacción ( $-10^\circ \text{C}$ ) no parece estar facilitada la posterior sustitución de fosfina por grupos  $\text{R}'$  para formar los complejos aniónicos.

Sin embargo, la adición de  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Li}$  a soluciones bencénicas del complejo  $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$  conduce a la descomposición del organometálico intermedio con precipitación de  $\text{HC}_6\text{Cl}_5$ .

Los complejos preparados se descomponen gradualmente en estado sólido, en contacto del aire. La menor estabilidad de estos organometálicos respecto a los análogos:  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$ , pone de manifiesto que la mayor electronegatividad de los grupos  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  y  $\text{o-ClPh}$ , respecto al grupo  $\text{o-tolilo}$ , estabiliza los complejos organometálicos con enlaces  $\sigma(\text{M-C})$ . A pesar de tener todos ellos un grupo con sustituyentes voluminosos en posición orto, se puede afirmar que la estabilidad del organometálico de níquel aumenta con la mayor electronegatividad de alguno de los grupos orgánicos enlazados al metal.

Este mismo comportamiento observan M. D. Rausch y F. E. Tibbetts (25) al apreciar mayor estabilidad en los complejos  $[\text{NiR}(\text{CH}_3)_2\text{L}_2]$  en los que R es un grupo muy electronegativo ( $\text{C}_6\text{Cl}_5$  ó  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), que en el complejo  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{CH}_3)_2\text{L}_2]$ .

No se prepararon los organometálicos paralelos con  $\text{PMe}_2\text{Ph}$   $[\text{Ni}(\text{o-tol})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  ya que no parecía pudieran aportar nueva información sobre la facilidad de sustitución del átomo de Cl en los complejos de partida ni sobre la estabilidad de los enlaces  $\sigma(\text{M-C})$ .

Preparación de complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

$[\text{NiRR}'\text{L}_2]$	R'Li	MÉTODO <sup>a)</sup>	DISOLVENTE DEL $[\text{NiClRL}_2]$	TEMPERATURA ADICIÓN (°C)	TIEMPO REACCIÓN (MINUTOS)	TEMPERATURA REACCIÓN (°C)
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <sup>b)</sup>	PhLi	A	éter/benceno	-10°	30'	-10°
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	PhLi	B	benceno	-20°	120'	-10°
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	o-tolLi	A	benceno	0°	60' 15'	Temp. ambiente reflujo
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$	o-tolLi	A	éter	T. ambiente	60'	Temp. ambiente
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	p-tolLi	A	éter/benceno	-10°	30'	-10°
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$	p-tolLi	B	benceno	-20°	120'	-10°
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	p-anisolLi	A	éter/benceno	-10°	30'	-10°
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PET}_3)_2]$	p-anisolLi	B	benceno	-20°	120'	-10°
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	msLi	A	benceno	0°	60' 15'	Temp. ambiente reflujo
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$	p-ClPhLi	B	benceno	-20°	120'	-10°
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	o-tolLi	A	benceno	-10°	30'	0°
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$	o-tolLi	A	benceno	0°	30'	Temp. ambiente
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	msLi	A	benceno	0°	60'	Temp. ambiente
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	PhLi	A	benceno	0°	30'	Temp. ambiente
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$	p-tolLi	A	benceno	0°	30'	Temp. ambiente
$[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	PhLi	A	éter	-10°	10'	-10°
$[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$	p-tolLi	A	éter	-10°	10'	-10°
$[\text{Ni}(\text{ms})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	PhLi	A	éter	-10°	60'	0°
$[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	o-tolLi	A	éter	-10°	60'	0°
$[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{bipy})]$	o-tolLi	A	éter	5°	30'	Temp. ambiente

a) Método A: adición de solución etérea de R'Li, preparada por reacción del bromuro de arilo con litio metálico, sobre solución de  $[\text{NiClRL}_2]$ . Proporción molar  $[\text{NiClRL}_2]/\text{R}'\text{Li} = 1/4$ .

Método B: adición de solución de  $[\text{NiClRL}_2]$  sobre solución etérea de R'Li, preparada por intercambio metal-halógeno con n-BuLi y bromuro de arilo. Proporción molar  $[\text{NiClRL}_2]/\text{R}'\text{Li} = 1/4$ .

b) Compuesto inestable.

3.4.4 Acción de derivados líticos sobre  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $1/2 \text{ dpe}$ ,  $1/2 \text{ bipy}$ .

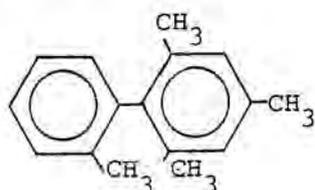
La adición de orto-tolil.lítio y fenil.lítio sobre una solución de  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en la condiciones indicadas en la tabla 3.6, conduce a la formación de los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , estables al aire. Se puede pensar que la gran estabilidad es debida a la protección efectiva que ejerce el ligando mesitilo, grupo que tiene dos sustituyentes voluminosos en posición orto, frente al ataque de cualquier reactivo sobre el átomo de níquel.

La facilidad con que se obtienen estos organometálicos puede relacionarse con el hecho de que en la bibliografía se describe la preparación del organometálico  $[\text{Ni}(\text{ms})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (21) lo que indica que la sustitución del ligando  $\text{Cl}^-$ , en el complejo intermedio  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , por grupos con poco impedimento estérico, es rápida.

La adición de  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Li}$ , grupo con dos sustituyentes muy voluminosos en posición orto, no conduce a la entrada de un segundo grupo orgánico, y se recupera el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  inalterado.

El átomo de Cl de un complejo  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{bipy}]$  puede ser sustituido por un grupo orgánico con un sustituyente en posición orto, orto-tolilo, por adición del organolítico correspondiente sobre una suspensión etérea del complejo  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{bipy}]$ . La reacción conduce a un sólido violeta, estable al aire, de fórmula  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$ .

Por el contrario, la adición de orto-tolil.lítio al complejo  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{dpe}]$  no conduce a la formación del organometálico  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{dpe}]$ , se obtiene el producto de acoplamiento



formado por, descomposición del compuesto disustituido, vía eliminación reductora. Esto indica que el grupo orto-tolilo sustituye al ligando  $\text{Cl}^-$  en el complejo intermedio cis plano-cuadrado, pero debido a la mayor influencia trans que parece tener la difosfina, respecto al ligando aminorado  $\alpha, \alpha'$ -bipiridilo, se produce la rápida descomposición del organometálico  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{dpe}]$ . Además, cabe esperar que los complejos cuyos ligandos R y R' estén en disposición cis, tengan una mayor facilidad para experimentar la eliminación reductora que aquellos que estén en trans, dada la gran estabilidad observada para el organometálico  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

J. K. Kochi (23) tampoco consigue sintetizar el complejo  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Me})\text{dpe}]$  por adición de metil.lítio sobre el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{o-tol})\text{dpe}]$ .

### 3.4.5 Acción de PhLi sobre $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{L}_2]$ .

Por último, se ensayó la adición de PhLi sobre complejos  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PEt}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Se comprobó, siguiendo los estudios realizados por Wada (67) que la adición de PhLi sobre el complejo  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  lleva a la preparación del organometálico  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Pero al añadir fenil.lítio sobre soluciones de los complejos  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$  no se produce la sustitución del ligando  $\text{Cl}^-$ . Ello está de acuerdo con que el aumento del ángulo cónico del ligando estabilizador fosfina, haga que el átomo de Cl resulte inerte frente a la sustitución por el grupo arílico fenilo.

M. D. Rausch (25) comprueba por el mismo método que tampoco se produce la sustitución de  $\text{Cl}^-$  en el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PMePh}_2)_2]$ .

Si se consideran los valores de los ángulos cónicos de estas fosfinas que se indican en la tabla 3.7 se puede afirmar

que el grupo fosfina contribuye a la protección del átomo de níquel de una manera efectiva.

Tabla 3.7

<u>L</u>	<u><math>\theta(84)</math></u>
$\text{PMe}_2\text{Ph}$	122
$\text{PEt}_3$	132
$\text{PEt}_2\text{Ph}$	136
$\text{PPh}_2\text{Me}$	136

CAPITULO 4

4 - CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Los compuestos de fórmula  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  preparados en esta Memoria, son sólidos de color amarillo pálido, excepto el complejo  $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$  que es de color violeta.

Los organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  con  $\text{L} = \text{PEt}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  son muy solubles en benceno, algo menos solubles en éter y acetona, y poco solubles en alcohol metílico y etílico. En general se puede afirmar que los compuestos con  $\text{L} = \text{PEt}_3$  son menos solubles que los  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ .

Cabe destacar que entre los compuestos obtenidos sólo se observa descomposición en solución bencénica, al aire, para los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Por el contrario el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  es estable en solución bencénica. (Ello parece indicar que la presencia de un sustituyente electronegativo en el anillo, estabiliza el complejo  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ).

La estabilidad térmica bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , de estos complejos se discutirá en capítulos posteriores.

El complejo  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$  es poco soluble en todos los disolventes citados, descomponiendo en soluciones alcohólicas. Es estable y algo más soluble en benceno.

Todos los organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  preparados en esta Memoria, descomponen más o menos rápidamente en disolventes clorados como diclorometano, cloroformo ó tetracloruro de carbono; los complejos en los que  $\text{R}$  ó  $\text{R}'$  son grupos arílicos con dos sustituyentes en orto son los que más tardan en descomponer en solución de disolventes clorados.

Los compuestos obtenidos una vez recristalizados y secos son estables al aire indefinidamente salvo los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  que descomponen al aire al cabo de cierto tiempo.

Se puede considerar que en estado sólido al aire los compuestos con  $\text{PEt}_3$  son más estables que los de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  y que la presencia de grupos electronegativos enlazados al metal central, y ligandos que tengan

sustituyentes voluminosos en posición orto estabilizan los organometálicos obtenidos.

Los resultados analíticos recogidos en las tablas 4.1 y 4.2 están de acuerdo con las fórmulas asignadas. Asimismo se indican las temperaturas de fusión o descomposición para todos los compuestos obtenidos.

Se puede observar que los complejos  $[\text{NiRR}'(\text{PET}_3)_2]$  tienen puntos de fusión más elevados que los  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Comparando las temperaturas de fusión de compuestos  $[\text{NiClRL}_2]$ , tabla 4.3, con los paralelos  $[\text{NiRR}'L_2]$  parece ser que la coordinación de un segundo grupo orgánico al níquel, aumenta la temperatura de fusión cuando  $L = \text{PET}_3$  pero la disminuye cuando  $L = \text{PMe}_2\text{Ph}$ .

Se han realizado medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente para algunos de los compuestos obtenidos. Los valores negativos encontrados, son consistentes con los que corresponden a un complejo de Ni(II) de configuración  $d^8$  y geometría plano-cuadrada con todos los electrones apareados.

Aunque no se han realizado las medidas de momentos dipolares, se asigna una configuración trans a todos los nuevos complejos obtenidos  $[\text{NiRR}'L_2]$  con  $L = \text{PET}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  en base a su espectro de R.M.N. de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$  que se discutirá más adelante. Al complejo  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$  se le asigna configuración cis debido a la propia naturaleza bidentada del ligando estabilizador  $\alpha, \alpha'$ -bipiridilo.

Tabla 4.1

Resultados analíticos y puntos de fusión

(los valores calculados se indican entre paréntesis)

	% C	% H	% Cl	% N	P.f. o C
$Ni(C_2Cl_3)(Ph)(PMe_2Ph)_2$   <sup>a</sup>	50,5 (53,14)	4,9 (5,02)	20,2 (19,61)		86-90 desc.
$Ni(C_2Cl_3)(p-tol)(PMe_2Ph)_2$	53,9 (53,95)	5,2 (5,25)	19,0 (19,10)		95
$Ni(C_2Cl_3)(o-tol)(PMe_2Ph)_2$	54,2 (53,95)	5,3 (5,25)	18,8 (19,10)		115-117
$Ni(C_2Cl_3)(p-anisol)(PMe_2Ph)_2$	52,5 (52,45)	5,1 (5,11)	18,5 (18,58)		84
$Ni(o-ClPh)(o-tol)(PMe_2Ph)_2$	65,3 (64,78)	6,2 (6,19)	6,8 (6,59)		100
$Ni(ms)(Ph)(PMe_2Ph)_2$	70,5 (70,08)	7,2 (7,21)			105-110
$Ni(ms)(o-tol)(PMe_2Ph)_2$	70,4 (70,48)	7,4 (7,39)			135-140 desc.
$Ni(o-ClPh)(ms)(PMe_2Ph)_2$	66,6 (65,81)	6,6 (6,59)	6,1 (6,27)		125-130 desc.
$Ni(C_2Cl_3)(ms)(PMe_2Ph)_2$	55,9 (55,47)	5,6 (5,69)	18,0 (18,19)		135
$Ni(o-ClPh)_2(PMe_2Ph)_2$	58,5 (60,26)	5,3 (5,42)	12,7 (12,70)		132-134
$NiCl(ms)dpe$	68,5 (68,73)	5,6 (5,77)	5,7 (5,80)		204-210 desc.
$NiCl(ms)bipy$	59,7 (61,75)	5,1 (5,73)	8,9 (9,59)	7,4 (7,58)	198-202 desc.
$Ni(o-tol)(ms)bipy$	73,1 (73,44)	6,1 (6,16)		6,5 (6,59)	183-185 desc.

a) Producto inestable al aire.

Tabla 4.2

Resultados analíticos y puntos de fusión  
(los valores calculados se indican entre paréntesis)

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% Cl</u>	<u>P. f. ° C</u>
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	47,8 (47,80)	7,2 (7,02)	21,1 (21,16)	142 desc.
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PET}_3)_2]$	47,3 (47,36)	7,0 (7,00)	20,0 (19,97)	130-132 desc.
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$	43,8 (44,74)	6,4 (6,38)	26,7 (26,41)	105-110 desc.
$[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	64,8 (64,82)	9,2 (9,14)		124-127 desc.
$[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$	64,4 (65,43)	9,3 (9,29)		80-85
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$	60,3 (60,33)	8,3 (8,30)	7,0 (7,12)	92-94
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	59,7 (59,60)	8,2 (8,13)	7,5 (7,33)	135 desc.
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$	61,0 (60,33)	8,6 (8,30)	7,4 (7,12)	140-142 desc.

Tabla 4.3

Puntos de fusión (° C) de complejos  $[\text{NiClRL}_2]$

$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$	92
$[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$	91-92
$[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$	100-102
$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	134-135
$[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	153-157
$[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	resina a temperatura ambiente

#### 4.1 Espectros I.R.

Se han realizado los espectros infrarrojos de los nuevos productos preparados  $[\text{NiClRL}_2]$  y los  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ . En todos ellos se observan las bandas correspondientes a los ligandos arílicos y vinílicos, así como los de la fosfina coordinados y que se indican a continuación.

##### 4.1.1 Bandas debidas a los ligandos neutros

###### A) Trietilfosfina

El espectro I.R. y Raman de la trietilfosfina ha sido estudiado por varios investigadores (94) (95). Esta fosfina presenta distintas conformaciones capaces de originar una señal múltiple de algunos de los modos vibracionales. Pueden darse siete formas espectroscópicamente diferentes por rotación sobre los enlaces C-P; y en el espectro I.R. se distinguen por lo menos tres bandas en la región de 600 a 625  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden atribuirse a tres formas conformacionales distintas. Análogamente, en otras zonas del mismo espectro (650-720  $\text{cm}^{-1}$  y 900-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) se observan bandas adicionales atribuibles a isómeros rotacionales.

Al coordinarse la fosfina el espectro se simplifica, probablemente por quedar más favorecida una de las conformaciones.

En la tabla 4.4 se indican las bandas observadas en el espectro I.R. del complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{PET}_3)_2]$ . En los demás compuestos del tipo  $[\text{NiClR}(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{NiRR}'(\text{PET}_3)_2]$ , las bandas de la trietilfosfina aparecen en análoga posición.

En algunos casos se aprecia además una señal ancha de baja intensidad a 1120  $\text{cm}^{-1}$ , atribuible al enlace P=O, agrupación que se origina por la oxidación parcial de la fosfina.

Tabla 4.4

Bandas de la trietilfosfina en el complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ 

$\text{cm}^{-1}$	Asignación (94)
2980 f	$\text{CH}_3$ tensión asimétrica
2940 m	$\text{CH}_2$ tensión asimétrica
2915 h	$\text{CH}_2$ tensión simétrica
2895 m	$\text{CH}_3$ tensión simétrica
1475 d	$\text{CH}_3$ deformación asimétrica
1460 f	
1430 d/h	$\text{CH}_3$ deformación simétrica
1420 f	
1390 m	$\text{CH}_2$ deformación simétrica
1385 m	
1260 f	$\text{CH}_2$ "wagging"
1240 h	
1040 ff	$\nu(\text{C-C}) \delta(\text{HCC}) \delta(\text{HCH}) \delta(\text{HCP})$
1035 h	
1020 h	
1010 m	
770 ff	$\nu(\text{C-C}) \delta(\text{HCP}) \delta(\text{HCC})$
730 ff	$\text{CH}_2$ "rocking"
715 d	$\nu(\text{C-P})$ asimétrica
680 d	
635 m	$\nu(\text{C-P})$ simétrica
410 d	$\delta(\text{CCP})$

B) Dimetilfenilfosfina

Las bandas debidas a la dimetilfenilfosfina han sido estudiadas en esta Memoria en base al espectro infrarrojo del complejo metálico  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

En él aparecen una serie de bandas que pueden atribuirse a vibraciones propias de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{C}_6\text{H}_5$ , así como otra serie de bandas atribuibles a los enlaces  $\text{P-CH}_3$  ó  $\text{P-C}_6\text{H}_5$ .

En la tabla 4.5 se indican las longitudes de onda de las bandas más intensas que aparecen en el espectro I.R. del complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y la asignación que se ha realizado en base a los grupos que están enlazados al fósforo.

En los complejos del tipo  $[\text{NiXR}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  aparecen las bandas de la fosfina en posiciones análogas a las indicadas en la tabla 4.5. Se intensifican aquellas que son propias del grupo fenilo cuando se trata de compuestos con R y/ó R' grupos arílicos sustituidos.

Analogamente a lo observado para la  $\text{PEt}_3$ , en algunos casos se aprecia una banda ancha de baja intensidad a  $1150 \text{ cm}^{-1}$ , que se puede asignar al enlace  $\text{P=O}$  y que se origina por la oxidación parcial de la fosfina cuando el producto se encuentra algo descompuesto.

C) 1,2-bis(difenilfosfina)etano y  $\alpha, \alpha'$ bipiridilo

Las bandas de la dpe y del bipy coordinados están resumidas en la tabla 4.6.

Para ambos ligandos se observan las señales características de estos al coordinarse, indicandose aquellas que no aparecen ó aparecen desplazadas respecto al ligando libre.

Tabla 4.5

Bandas debidas a la dimetilfenilfosfina en el compuesto

$[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

<u><math>\text{cm}^{-1}</math></u>	<u>Asignación</u>
3070 d	vibraciones de tensión C-H aromático
2990 d	vibraciones de tensión C-H alifático
2920 d	
1485 m	vibraciones de deformación $\text{CH}_3$
1440 f	vibraciones de tensión del esqueleto aromático
1410 m	
1290 d	vibraciones de deformación P- $\text{CH}_3$
1280 m	
1110 m	vibración del anillo aromático y vibración de tensión C-P
1070 d	vibraciones de deformación C-H aromáticos en el plano
1025 d	
1000 d	
920 h	vibraciones de defomación C-H aromáticos fuera del plano
900 ff	
840 f	
740 ff	$\nu(\text{C-P})$ $\delta(\text{PCH})$
715 f	
695 ff	
485 f	$\delta(\text{C-P})$

Tabla 4.6

$\alpha, \alpha'$ -bipiridilo (97)

1,2-bis(difenilfosfina)etano (98)

3050 d	3040 d
3035 d	3000-2920 (ancha)
3020 d	1580 d
1600 f a)	1490 m
1580 d	1440 f
1500 d	1410 d
1480 f a)	1320 d
1450 f	1280 d
1420 d	1100 f b)
1315 f a)	1020 d
1260 m	1010 m
1230 d	880 f b)
1180 m	830 f b)
1160 m	750 f
1125 d	740 f
1110 d	720 f
1060 m	700 f b)
1030 f	690 f
1020 f	660 d
980 d	615 d
910 d	530 f b)
780 f	495 f b)
740 m	
660 f a)	
640 d	
420 d	

a) Bandas características del bipy coordinado según (96)

b) Vibraciones X-sensibles. Se desplazan ó se intensifican por estar la fosfina coordinada según (97), (98).

#### 4.1.2 Bandas debidas a los grupos orgánicos R y R'

El estudio de las bandas de los grupos orgánicos se ha hecho por exclusión de las bandas correspondientes a los grupos fosfina en los complejos  $[\text{NiXR}_2\text{L}_2]$ . Así, aplicando este sistema a los organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$  siendo  $\text{L} = \text{PET}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ;  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ;  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{L}_2]$  siendo  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\frac{1}{2}$  dpe,  $\frac{1}{2}$  bipy; y  $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$ , se han podido asignar las bandas debidas a los grupos  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ , orto-tolilo, orto-clorofenilo y mesitilo.

Las bandas pertenecientes a los grupos: para-anisol, para-tolilo, fenilo y para-clorofenilo se han estudiado por el mismo procedimiento que los anteriores, es decir, por comparación de los espectros infrarrojos de los complejos  $[\text{NiClRL}_2]$ , en los que el grupo R ya está asignado, con los de los  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  que interesa en cada caso.

##### A) Triclorovinilo

Para el grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  pueden aparecer señales débiles, que en casos no llegan a observarse, a  $1580$  y  $1590 \text{ cm}^{-1}$  (vibración de tensión C=C). Aparecen también tres ó cuatro señales de intensidad media en la zona  $890-690 \text{ cm}^{-1}$ , (vibraciones C-Cl fuera del plano). Estas señales, a  $890 \text{ cm}^{-1}$  y  $785 \text{ cm}^{-1}$ , experimentan un corrimiento hacia longitudes de onda menores en complejos disustituídos del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ . La señal a  $785 \text{ cm}^{-1}$  aparece desdoblada ( $800 \text{ cm}^{-1}$  y  $780 \text{ cm}^{-1}$ ) en complejos  $[\text{NiXR}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

##### B) Grupos arílicos

Todos los grupos orgánicos arílicos enlazados al metal central en los complejos del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  presentan bandas correspondientes a vibraciones de tensión  $\nu(\text{C-H})$  a  $3100-3000 \text{ cm}^{-1}$ , vibraciones de deformación  $\delta(\text{C-H})$  en el plano a

1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  y vibraciones de deformación  $\delta(\text{C-H})$  fuera del plano a 1000-675  $\text{cm}^{-1}$ .

En la zona 1000-675  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las señales características de los anillos bencénicos sustituidos, y que se desplazan según la posición de los sustituyentes. En los compuestos estudiados se observan señales intensas a: 775  $\text{cm}^{-1}$  para el ligando  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; a 805-810  $\text{cm}^{-1}$  para los ligandos para-tolilo, para-anisol y para-clorofenilo; a 750  $\text{cm}^{-1}$  para los ligandos orto-clorofenilo y orto-tolilo y una señal a 850  $\text{cm}^{-1}$  para el mesitilo que aparece solapada con una banda que corresponde a la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  en los complejos  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{ms})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

Las vibraciones de tensión  $\text{C}=\text{C}$  aparecen en dos zonas diferenciadas, una sobre 1600  $\text{cm}^{-1}$  y otras entre 1515 y 1430  $\text{cm}^{-1}$ .

También hay que tener en cuenta que pueden aparecer bandas propias de los sustituyentes de los anillos aromáticos. Las más notables son las que aparecen a 2925-2960  $\text{cm}^{-1}$ , propias de los grupos metilos en los ligandos o-tolilo, p-tolilo y mesitilo, y que quedan solapadas con las de la  $\text{PET}_3$  en organometálicos que tienen este ligando, aunque aparecen más definidas en los complejos que contienen  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

El grupo p-anisol, además de las bandas propias de los grupos arílicos, presenta absorciones intensas a 1310-1210  $\text{cm}^{-1}$  y 1050-1010  $\text{cm}^{-1}$ , que son propias de los éteres aromáticos. En el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PET}_3)_2]$  las señales a 1050-1010  $\text{cm}^{-1}$  quedan solapadas con las bandas propias de la fosfina.

En la tabla 4.7 están listadas las bandas más intensas de los grupos orgánicos que aparecen en los espectros infrarrojos de los compuestos estudiados. En algunos casos se da el intervalo donde suele aparecer la señal.

En las páginas 98-126 se reproducen los espectros infrarrojos de los productos obtenidos en esta Memoria.

Tabla 4.7

Bandas debidas a los grupos orgánicos (cm<sup>-1</sup>)

<u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></u>	<u>orto-clorofenilo</u>
3050 m	3040-3060 d
1580-1570 f	1570 m
1370-1360 m (a)	1440 m
1500 m (b)	1240 m
1150 d	1000-1010 m
1025 m	750 f
1000 m	710 f
740-750 f	

<u>para-anisol</u>	<u>orto-tolilo</u>
3080-3060 d	3050 m
3000 d	2090 d
2830 d	1575 m
1580 m	1555 m
1480 f	1460-1440 m
1470 m	1380 m
1300 d	1280 d
1280-1270ff	1050 m (c)
1240-1230ff	1020 m
1170 m	1000 f (d)
1040 f	750 f
1030 f	
820 m	
810 f	

Tabla 4.7 (continuación)

<u>mesitilo</u>	<u>para-tolilo</u>
3100 d	3060 d
2920 d	2900-2910 d
1600 d (e)	1560 m
1560-1570 m	1500-1480 m
1370 m	1260 d
1300 m	1210 d
1025 f	1040 m
850 m (f)	1000-1030 m
750 f	800 f
	500 m

<u>C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub></u>	<u>para-clorofenilo</u>
1580 d	3060 d
1590 d	1500 d
890 f	1480 f
785 f	1100 f
660-690 m	820 f
540-500 m	

- (a) Solo cuando L=PEt<sub>3</sub>
- (b) Solo cuando L=PMe<sub>2</sub>Ph
- (c) Aparecen como hombro cuando L=PEt<sub>3</sub>
- (d) Solo si L=PEt<sub>3</sub>
- (e) Desaparece en los |NiRR'L<sub>2</sub>|
- (f) Aparece como hombro de la PMe<sub>2</sub>Ph

#### 4.2. Resonancia Magnética nuclear

Se han registrado los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$  de los complejos preparados en esta Memoria.

Esta técnica ha sido utilizada en los últimos años para fijar la geometría cis ó trans de los compuestos planocuadrados ú octaédricos que tuvieran determinadas fosfinas como ligandos estabilizadores.

De los espectros de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$  registrados, se ha podido asignar la geometría trans a todos los complejos planocuadrados  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  y  $\text{PEt}_3$ . También se ha podido observar la existencia de isómeros syn y anti en algunos de los organometálicos sintetizados con grupos R y R' asimétricos.

##### 4.2.1 Espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}$ .

La resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  es una técnica cuya utilización se ha venido incrementando en los últimos años.

A diferencia de otros núcleos como el  $^1\text{H}$ , el rango de desplazamientos químicos que se observa normalmente en el caso del  $^{31}\text{P}$  es muy grande, del orden de 700 ppm. Ello implica que moléculas similares se pueden distinguir por esta técnica.

El valor del desplazamiento depende en general de las contribuciones paramagnética y diamagnética del núcleo de fósforo, así como de las debidas a los efectos del campo eléctrico, anisotropía del enlace, disolvente, temperatura, etc.

Hasta ahora no se dispone de ningún modelo que explique claramente la importancia relativa de cada contribución en compuestos con ligandos fosfina. Van Wazer y colaboradores (99), tras el estudio de un buen número de compuestos de fósforo llegan a la conclusión que el ángulo C-P-C de las fosfinas es el parámetro que más afecta al desplazamiento del  $^{31}\text{P}$ . Estudios de Rayos X realizados con fosfatos sugieren que existe una relación directa entre el ángulo de enlace O-P-O y el desplazamiento químico (100). En la tabla 4.8 aparecen algunos de los valores de los desplazamientos químicos para distintos ligandos fosfina.

Tabla 4.8

	$\theta$ a)	$\delta$ ppm b) c)
$\text{PH}_3$	87	-240
$\text{PMe}_3$	118	-62
$\text{PMe}_2\text{Ph}$	122	-47,5
$\text{PEt}_3$	132	-20,1
$\text{PPh}_3$	145	-6,0
$\text{PPri}_3$	160	+20,0
$\text{PBu}_3^1$	182	+63,3

a) Valor del ángulo cónico según (84)

b) Valores referidos a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta +$  indica campos menores que  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

c) Valores encontrados según (101).

Como se puede observar, la apertura del enlace C-P-C (considerando que varía regularmente con el incremento de volumen del radical orgánico) lleva a desplazamientos hacia campos más débiles.

En la tabla 4.9. están resumidos los valores de los desplazamientos químicos observados para el átomo de P en los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PEt}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Tal como se indica, los espectros se han realizado en solución de  $\text{C}_6\text{D}_6$  ó  $\text{CDCl}_3$  según la estabilidad del compuesto, utilizando como referencia interna el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) ó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  referido al  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4 = -141$  ppm respecto al  $\text{P}(\text{OMe})_3$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  conducen a espectros de R.M.N.  $^{31}\text{P}$   $[\text{H}^1]$  sencillos; en la mayoría de los casos aparece una sola señal. Esto indica que los dos átomos de fósforo existentes en la molécula son magnéticamente equivalentes, es decir la geometría del organometálico es trans.

Los espectros de los complejos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})\text{L}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})\text{L}_2]$  siendo  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  ó  $\text{PEt}_3$  muestran dos señales de intensidad análoga. Ello se interpreta en base a la existencia en

solución de dos isómeros, *syn* y *anti*, de configuración *trans*, en cada uno de los cuáles los átomos de fósforo serán equivalentes.

La figura 4.1. muestra los distintos isómeros *syn* y *anti* para los complejos citados.

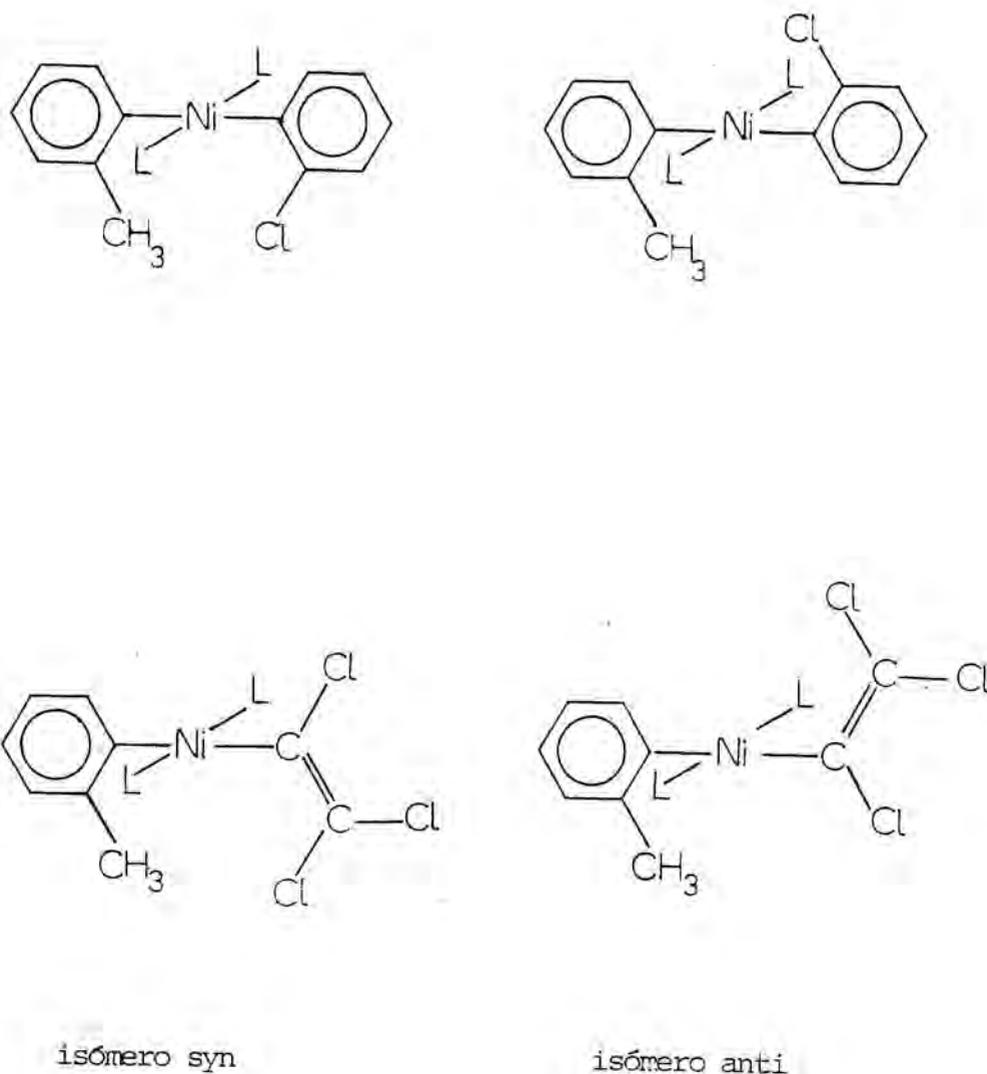


Figura 4.1

El mismo tipo de isomería proponen separadamente R.G. Miller (22) para complejos  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2|$  y J. R. Moss (21) para el compuesto  $|\text{Ni}(\text{o-tol})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  en base a los R.M.N. de  $^1\text{H}$  obtenidos.

En el apartado 4.2.2. se discutirán los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  registrados para estos organometálicos y que están de acuerdo con la existencia de los dos isómeros propuestos.

Los resultados resumidos en la tabla 4.9, muestran un corrimiento hacia campos menores de los valores de los desplazamientos químicos para los átomos de P al disminuir la tensión estérica que provocan los ligandos R y R' en los complejos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ .

Para el complejo  $|\text{Ni}(\text{ms})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  la gradación observada es:

R' =	Ph	o-tol	o-ClPh	$\text{C}_2\text{Cl}_3$
$\delta =$	-2,77	-3,16	-3,14	-3,31

Asímismo para el  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'(\text{PEt}_3)_2|$ :

R' =	Cl	Ph	o-tol
$\delta =$	+14,67	+13,21	+10,72
			+11,40

y para  $|\text{Ni}(\text{o-tol})\text{R}'(\text{PEt}_3)_2|$ :

R' =	Ph	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	o-ClPh
$\delta =$	+11,65	+10,72	+9,47
		+11,40	+9,26

Valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de  $^{31}\text{P}$  para complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

	<u>Disolvente/Referencia</u>	<u><math>\delta</math> a)</u>
$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$	- 4,05
$[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{CDCl}_3/\text{P}(\text{OMe})_3$	- 8,37
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{P}(\text{OMe})_3$	- 2,49 - 1,76
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{H}_3\text{PO}_4$	- 1,84 - 0,40
$[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{H}_3\text{PO}_4$	- 3,17
$[\text{Ni}(\text{ms})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{H}_3\text{PO}_4$	- 2,77
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{P}(\text{OMe})_3$	- 3,14
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{P}(\text{OMe})_3$	- 3,31
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{H}_3\text{PO}_4$	- 0,52 - 0,84
$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$	$\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$	+ 14,67
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$	$\text{CD}_3\text{COCD}_3/\text{P}(\text{OMe})_3$	+ 13,21
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2]$	$\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$	+ 10,72 + 11,40
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2]$	$\text{C}_7\text{D}_8/\text{P}(\text{OMe})_3$	+ 9,26 + 9,47
$[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{H}_3\text{PO}_4$	+ 11,65

a)  $\delta$  positivos indican campos más débiles que el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Parece que a medida que aumenta el impedimento estereo que aportan al complejo planoc cuadrado los grupos orgánicos R y R', el ángulo C-P-C del ligando fosfina tiende a disminuir, hecho que justificaría un corrimiento hacia campos más fuertes según se ha indicado anteriormente.

En las páginas 127-134 se reproducen algunos de los espectros de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  registrados para las nuevas sustancias preparadas en esta Memoria y la del  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PET}_3)_2]$  ya preparada por R.G. Miller (22). En cada uno de ellos se indica si el espectro está realizado desacoplando el  $^1\text{H}$ .

#### 4.2.2. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ .

Se han registrado los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de todos los compuestos organometálicos preparados en esta Memoria.

Las soluciones de los complejos se han preparado en  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  ó  $\text{C}_7\text{D}_8$  según se indica en cada caso, con TMS como referencia interna.

##### A) Complejos $[\text{NiRR}'(\text{PET}_3)_2]$ .

La trietilfosfina libre presenta un espectro de R.M.N. de  $^1\text{H}$  de segundo orden, debido a la pequeña diferencia en el valor del desplazamiento químico a que aparecen las señales de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . Hendrickson y colaboradores (102) proponen unos valores de los desplazamientos químicos y de las constantes de acoplamiento:

$\delta(\text{CH}_3)=0,86$  ppm,  $\delta(\text{CH}_2)=1,2$  ppm;  $J_{\text{H-H}}=7,6$  Hz.,  $J_{\text{P-CH}_2}=0,5$  Hz y  $J_{\text{P-CH}_3}=13,7$  Hz.

En la  $\text{PET}_3$  coordinada, la señal de los protones del grupo metileno experimenta un corrimiento hacia campos menores, suficientemente acusado para que puedan distinguirse claramente las señales de los grupos metilo y metileno, con los desdoblamientos resultantes de los respectivos acoplamientos entre sí y con los átomos de fósforo. No obstante, en ocasiones, ambas señales se superponen parcialmente.

La señal de los protones del grupo metilo deberá desdoblarse en un triplete, con intensidades relativas 1:2:1, por acoplamiento con los protones del grupo metileno. Además, cada una de las señales del triplete se desdoblará en dos al acoplarse con el  $^{31}\text{P}$ . En compuestos de coordinación con dos ligandos  $\text{PEt}_3$  en posición cis, el espectro que se observa para el grupo metilo es análogo al que corresponde a la fosfina libre, y por lo general aparece como dos tripletes más o menos superpuestos.

Por el contrario, si las dos moléculas de fosfina ocupan posiciones trans en el complejo, el triplete antes citado, con intensidades relativas 1:2:1, se desdoblará a su vez en otro triplete (acoplamiento "virtual") respecto a los dos átomos de fósforo. Cuando  $J_{\text{P-CH}_3}$  sea del mismo orden que  $J_{\text{H-H}}$ , la señal que finalmente se obtiene es un pseudoquintuplete con intensidades relativas 1:4:6:4:1 (103) (104).

Con respecto a los átomos de fósforo, el comportamiento de los protones del grupo metileno será análogo; pero la composición final de la señal es más compleja y solo raras veces puede obtenerse de ella alguna información relacionada con la estructura del complejo.

En las páginas 135-141, se reproducen los espectros de los compuestos que se ha considerado más interesantes, registrados en un equipo de 200 MHz. Si el campo utilizado es de 60 MHz, los desdoblamientos de los protones de la fosfina no pueden observarse. En la tabla 4.10 se han resumido los valores de los desplazamientos químicos para los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de la fosfina y para los sustituyentes metílicos de los grupos aromáticos.

En la zona correspondiente a los protones aromáticos salen diversos dobletes y tripletes que resultan difíciles de asignar y que corresponden a señales desdobladas por acoplamiento entre los protones de los grupos arílicos enlazados al níquel. En los casos en que la asignación resulta clara se indica también en la tabla.

En todos los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  de los complejos  $|\text{NiRR}'(\text{PEt}_3)_2|$  se puede observar el pseudoquintuplete debido al acoplamiento virtual de los protones metílicos de la fosfina con los dos átomos de fósforo. Ello indica que puede asignarse la geometría trans a todos ellos.

Tabla 4.10

Desplazamientos químicos observados ( $\delta$ ) para los protones de los complejos  $[\text{NiRR}'(\text{PET}_3)_2]$ .

Complejo	$\text{PET}_3$		aromáticos
	Intervalo $\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$ (señal más acusada)	
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	1,17-1,26	0,95 q	--
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$	1,05-1,34	0,91 q	2,78 (isómero syn) 2,86 (isómero anti)
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PET}_3)_2]$	1,10-1,31	0,95 q	3,42 $J_{\text{H-H}} = 7,42$ 6,77 d (meta) 7,29 d (orto)
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	1,10-1,26	0,93 q	--
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$	1,08-1,26	0,93 q	2,29
$[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$	0,99-1,18	0,89 q	2,83 (isómero syn) 3,03 (isómero anti)
$[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$	0,93-1,14	0,88 q	2,91
$[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$	0,95-1,21	0,90 q	2,31 (R' = p-tol) 2,92 (R = o-tol)

$\delta(\text{CH}_3)$  tolueno = 2,34 ppm;  $\delta(\text{CH}_3)$  mesitileno = 1,34 ppm;  $\delta(\text{CH}_3)$  p-anisol = 3,73 ppm.

La posición de la señal central del pseudoquintuplete esta indicada para cada caso en la tabla 4.10.

Las constantes de acoplamiento calculadas directamente sobre el espectro  $J_{P-CH_3}$  son del orden 7-7,5 Hz.

Las señales de los protones metilénicos de la fosfina aparecen como un multiplete.

La separación entre las señales de los protones metílicos y metilénicos de la fosfina, depende de los ligandos R y R' existentes en el complejo. En organometálicos en los que alguno de los ligandos orgánicos es un grupo electronegativo:  $C_2Cl_3$  ó  $o-ClPh$  el intervalo en el que se observan los protones metilénicos aparece algo desplazado hacia campos menores produciéndose una separación mayor entre las dos señales. Cuando los dos grupos son menos electronegativos,  $|Ni(o-tol)(p-tol)(PEt_3)_2|$  y  $|Ni(o-tol)(Ph)(PEt_3)_2|$ , las señales de los  $CH_2$  y  $CH_3$ , aparecen poco separadas, aunque todavía se aprecia parcialmente el quintuplete de los metilos de la fosfina.

Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de los protones de los grupos metilo propios de los ligandos orgánicos estan resumidos en la tabla 4.10, así como los valores para los mismos protones en los ligandos orgánicos libres.

Se puede observar que los protones de los grupos metilo que están en posición orto, sufren corrimientos muy acusados hacia campos menores al compararlos con los de los ligandos libres; sin embargo el grupo metilo en posición para, no queda muy afectado al coordinarse el ligando orgánico al metal.

Según R.G. Miller (22), el corrimiento hacia campos menores de los protones de los grupos metilos en posición orto debe atribuirse a la anisotropía paramagnética del ión central, que tiende a desapantallar los protones que están sobre el plano del complejo. Ello es una prueba de que los anillos aromáticos enlazados al níquel, en los organometálicos  $|NiRR'L_2|$  se mantienen perpendiculares al plano del complejo, por lo que los grupos metilo en posición orto quedan fuertemente afectados por el efecto del metal central.

En el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$  ya preparado por R.G. Miller (22), se observan dos señales para los grupos  $\text{CH}_3$  del ligando orgánico orto-tolilo. Según este autor, este hecho indica la existencia de dos isómeros en solución. Además sugiere que la rotación de los ligandos R y R' sobre el enlace C-Ni está restringida, ya que al registrar los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  de estos complejos a distintas temperaturas en clorobenceno no es posible alcanzar el punto de coalescencia.

El espectro de R.M.N. de  $^1\text{H}$  de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$  preparados en esta Memoria, muestran dos señales de igual intensidad para el grupo metilo del ligando orto-tolilo existente en cada uno de ellos, confirmando la existencia de dos isómeros en las soluciones de estos organometálicos.

Se ha comprobado que la rotación de los ligandos R y R' sobre el enlace C-Ni está restringida, ya que al registrar los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  de estos complejos en tolueno deuterado a distintas temperaturas no ha sido posible alcanzar el punto de coalescencia.

Los isómeros syn y anti (figura 4.1) se asignan en función de la intensidad relativa y desplazamiento químico de las señales de los protones metílicos del grupo orgánico: la señal del  $\text{CH}_3$  del grupo o-tolilo a  $\delta=2,86$  ppm para el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$  y a  $\delta=3,03$  ppm para el  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$  se puede asignar al isómero anti en base a su mayor intensidad (será el isómero que previsiblemente se encuentre en mayor proporción) y a su desplazamiento hacia campos menores, ya que estará más afectado por la anisotropía magnética del átomo central que el correspondiente isómero syn, dado que este último tiene un átomo de Cl dirigido hacia la misma zona del espacio.

En la zona de los protones aromáticos se observa una señal intensa a  $\delta=7,1-7,2$  ppm, que corresponde al benceno parcialmente deuterado.

B) Complejos  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{NiRR}'\text{bipy}]$ .

La señal de los protones de los metilos en la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre aparece como un doblete simétrico debido al acoplamiento con el átomo de fósforo de la misma molécula. J. M. Jenkins y B. L. Shaw (105) estudian los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de complejos plano-cuadrados y octaédricos con esta fosfina, y observan que para los complejos plano-cuadrados que tienen dos moléculas de fosfina coordinada en posición trans, las señales que corresponden a los protones metílicos es un triplete de intensidad relativa 1:2:1, como si estos protones se acoplaran con ambos fósforos (acoplamiento virtual). La constante de acoplamiento aparente es del orden de  $J_{\text{P-H}}=4-5$  Hz.

Si los ligandos fosfina ocupan posiciones cis, los protones de los grupos metilo se acoplan solamente con el fósforo de la propia molécula, de tal manera que el espectro aparece como un doblete.

J.R. Moss y B.L. Shaw (21), estudian los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  de series de complejos  $[\text{NiXR}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{NiR}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Estos autores encuentran que en complejos trans plano-cuadrados, las señales de los metilos de la fosfina aparecen en forma de un único triplete, siempre que exista en la molécula un plano de simetría, a través del enlace P-Ni-P. Si este plano no existe, los dos metilos de la fosfina dejan de ser magnéticamente equivalentes, apareciendo entonces en forma de dos tripletes iguales con intensidades relativas 1:2:1.

Se han registrado los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  para los nuevos complejos preparados en esta Memoria  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , en un equipo de 200 MHz.

En las páginas 142 -152, se reproducen los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  de los complejos y en la tabla 4.11 están resumidos los valores de los desplazamientos químicos para los protones de los metilos enlazados a la fosfina, así como los valores de  $J_{\text{P-H}}$ . También están resumidos los desplazamientos químicos de los metilos de los grupos orgánicos R y R'.

Tabla 4.11

Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) observados para los protones de los complejos  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

	$\text{PMe}_2\text{Ph}$		$\text{R Y/O R}'$	aromáticos
	$\text{CH}_3$	$J_{\text{P-H}}(\text{Hz})$ a)		
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	1,01 t	3,6	2,15	
	1,12 t			
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	0,88-1,12 t b)		2,14 (isómero syn)	
			2,28 (isómero anti)	
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	1,02 t	3,6	3,36	
	1,12 t			
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	1,04 t	3,5	2,23 (para)	6,58
	1,10 t		2,29 (orto)	6,60
$[\text{Ni}(\text{ms})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	1,04 t	3,6	2,23 (para)	
			2,60 (orto)	
$[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	0,89 t	3,2	1,75 (orto R=O-tol)	6,51
	1,17 t		2,22 (para R=ms)	6,54
			2,31 (orto R=ms) (enfrentado a $\text{CH}_3$ )	
			2,45 (orto R=ms)	

Tabla 4.11 (continuación)

$\frac{PMe_2Ph}{CH_3}$	$\frac{R}{Y/O R'}$	$\frac{CH_3}{CH_3}$	$J_{P-H} (Hz)$ a)	$\frac{CH_3}{CH_3}$
$Ni(o-CIPh)(ms)(PMe_2Ph)_2$		0,97 t 0,92 t	3,4	2,26 (para) 2,38 (orto) (enfrentado a Cl) 2,69 (orto)
$Ni(o-CIPh)(o-tol)(PMe_2Ph)_2$		0,78 t (isómero) 0,95 t syn		2,00 (isómero syn)
		0,89 t (isómero) 0,99 t anti	3,6	2,69 (isómero anti)
$Ni(o-CIPh)_2(PMe_2Ph)_2$		0,97 t 1,01 t	3,7	
$Ni(ms)(o-tol)bipy$				2,40 (para R=ms) 2,92 } 3,13 } (orto R=ms y o-tol) 3,48 }

a) acoplamiento virtual

b) intervalo en el que sale la señal.

La zona donde aparecen los protones aromáticos suele ser complicada, ya que existen acoplamientos entre los protones del mismo grupo orgánico. Además se superpone la señal de los protones del grupo fenilo enlazado a la fosfina.

Todos los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  registrados en solución de  $\text{C}_6\text{D}_6$  presentan una señal intensa  $\delta = 7,1-7,2$  ppm, que pertenece a impurezas del disolvente.

Todos los compuestos presentan, a campos altos, uno o dos tripletes, que se asignan a los protones de los metilos de la fosfina y que indica una configuración trans para los complejos  $|\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . La existencia de uno o dos tripletes depende de que la molécula tenga plano de simetría a través del enlace P-Ni-P.

Hay que destacar que cuando se registran los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  en un equipo de 60 MHz, en algún caso los tripletes quedan superpuestos ó no se llega a observar el desdoblamiento de la señal, mientras que con un equipo de 200 MHz el espectro queda mejor resuelto.

Las señales de los tripletes que se asignan a los protones metílicos de la fosfina salen desplazados según los grupos orgánicos R y R' presentes en el complejo. Las constantes de acoplamiento aparecen todas de la misma magnitud:  $J_{\text{P-H}} = 3-4$  Hz y están de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía (21). No obstante para el complejo  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  no es posible calcularla al quedar superpuestos los tripletes.

En los organometálicos  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ , las señales de los metilos de la fosfina aparecen superpuestos. Para el complejo  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  se observan cuatro tripletes de intensidad relativa 1:2:1 totalmente equivalentes.

La existencia de dos isómeros en las soluciones de complejos de este tipo, se ha observado en este Departamento para el compuesto  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . Las señales de los metilos de la fosfina aparecen como un quintuplete que corresponde a la

superposición de tres tripletes: dos de intensidad igual y uno de intensidad doble y que corresponderían a los isómeros anti y syn.

La presencia de los dos isómeros es compatible con la distinta forma en la que aparecen las señales de los  $\text{CH}_3$  de la fosfina en los complejos  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ , o por la aparición de cuatro tripletes en los complejos  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  que corresponden a las señales de los metilos de la fosfina y que se podrían asignar dos a dos a cada uno de los isómeros. En este complejo ningún isómero dispone de plano de simetría a través del enlace P-Ni-P.

En el espectro de los complejos  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  aparecen también dos señales distintas de intensidades iguales para los metilos del grupo orto-tolilo enlazado al níquel. Todo esto confirma la existencia, en solución, de los dos isómeros syn y anti (figura 4.1) en contraste con los resultados encontrados por Moss (21), que propone la existencia de sólo uno de los posibles isómeros para soluciones del complejo  $|\text{Ni}(\text{o-tol})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  ya que la señal de los metilos de la fosfina aparece como dos tripletes de intensidades iguales.

Las razones que se han argumentado en los complejos análogos de  $\text{PEt}_3$  para asignar las dos señales de los protones de los metilos del orto-tolilo, a cada uno de los isómeros, son válidas en los complejos  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . Las señales a  $\delta=2,28$  ppm y a  $\delta=2,69$  ppm pueden asignarse a los respectivos isómeros anti.

Los metilos en posición para de los grupos orgánicos enlazados al metal central, salen aproximadamente en el mismo sitio que los del ligando libre (metilos del para-tolilo, para-anisol, y metilo en posición para del mesitilo). Los metilos en posición orto salen desplazados hacia campos menores, que según se ha indicado para los complejos  $|\text{NiRR}'(\text{PEt}_3)_2|$  puede ser debida a la anisotropía magnética del metal central.

El espectro de R.M.N. de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  se ha registrado añadiendo  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre a la solución del organometálico en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , de esta manera el espectro queda mejor resuelto.

Según los resultados encontrados por Moss y Shaw (21), el complejo  $[\text{NiBr}(ms)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  presenta dos señales para los metilos del grupo mesitilo: una de intensidad doble que la otra, a campos menores  $\delta=2,6$  ppm y que se asigna a los dos metilos en posición orto, y la otra, a  $\delta=2,2$  ppm, correspondiente a los protones del metilo en para. Los mismos resultados se obtienen para el complejo  $[\text{Ni}(ms)(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , donde los metilos en posición orto del grupo mesitilo son magnéticamente equivalentes.

El complejo  $[\text{Ni}(ms)(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  presenta un único triplete de intensidad 1:2:1, centrado a  $\delta=1,04$  ppm, que se asigna a los grupos metilo de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , con una constante de acoplamiento  $J_{\text{P-H}}=3,6$  Hz. Este complejo tiene un plano de simetría a través del enlace P-Ni-P, de tal manera que los grupos metilo de la fosfina son magnéticamente equivalentes.

En el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(ms)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , hay que destacar que los dos metilos en posición orto del ligando mesitilo, que no deberían ser magnéticamente equivalentes ya que el grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  es asimétrico, presentan una señal única a  $\delta=2,29$  ppm. Parece que el grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  se sitúa de tal manera que el entorno de los dos metilos es equivalente. Este resultado está de acuerdo con lo observado en la estructura cristalina del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  donde los dos átomos de Cl en posición cis y gem, respecto al níquel, de los grupos  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  ocupan posiciones muy semejantes (65).

No obstante, los metilos de la fosfina en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(ms)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  aparecen como dos tripletes, lo que indica que a pesar de la situación del grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ , el complejo no tiene ningún plano de simetría que contenga el enlace P-Ni-P; es decir los metilos de la fosfina no son equivalentes.

Para los complejos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , los dos metilos en posición orto del mesitilo aparecen diferenciados. En el espectro del  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  hay tres señales, una a campos mayores que corresponderá al metilo en posición para, y dos desplazadas a campos menores:  $\delta=2,69$  ppm corresponderá al metilo más influenciado por el átomo metálico, mientras que la señal a  $\delta=2,38$  ppm será la del metilo algo protegido del efecto del níquel, probablemente el que tenga el átomo de Cl del grupo orto-clorofenilo alejándolo de la posición perpendicular al plano del complejo.

Para el organometálico  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  aparecen cuatro señales correspondientes a los protones de los metilos de los grupos o-tolilo y mesitilo. Se puede proponer que la señal a  $\delta=2,22$  ppm corresponde al metilo en posición para del mesitilo, las otras señales son difíciles de asignar.

De la misma forma en el espectro de R.M.N. de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$  existen cuatro señales para los protones metílicos de los grupos orgánicos. Estas señales aparecen más desplazadas hacia campos menores que en el complejo análogo trans- $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . La señal a  $\delta=2,40$  ppm puede asignarse a los protones del metilo en para del grupo mesitilo, ya que aparece en idénticas posiciones que en el espectro del compuesto  $[\text{NiX}(\text{ms})\text{bipy}]$ .

### 4.3. Espectros electrónicos

La información que proporcionan los espectros electrónicos de complejos organometálicos plano-cuadrados, tanto en la zona del visible como la del ultravioleta, es muy escasa. No obstante, y con el fin de completar la caracterización de las nuevas sustancias obtenidas, se han registrado los espectros en solución de algunos de los nuevos complejos preparados en esta Memoria.

Para registrar los espectros visibles y ultravioleta se ha utilizado soluciones metanólicas, cuando la solubilidad del organometálico lo ha permitido, ya que en este disolvente se pueden observar las bandas de absorción hasta 220 nm.

Para complejos  $[\text{NiRR}'(\text{PET}_3)_2]$  se ha utilizado soluciones bencénicas, ya que estos productos resultan ser poco solubles en metanol. Debido a que el benceno presenta una banda de absorción a 256 nm., a partir de esta zona todas las bandas que aparezcan pertenecientes al organometálico podrán quedar enmascaradas.

En la tabla 4.12 se indican los valores de longitud de onda y del coeficiente de extinción molar perteneciente a los diferentes máximos observados, así como el disolvente empleado en cada caso.

El espectro electrónico de los compuestos  $\text{trans-}[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  presentan un máximo (u hombro) de absorción, de coeficiente de extinción inferior a 1000, entre 375 y 345 nm., (excepto en el complejo  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  donde solo se insinúa débilmente un hombro), y una banda de coeficiente de extinción elevado ( $\epsilon = 10^3-10^4$ ) entre 335-310 nm.

Los espectros realizados en metanol presentan de dos a tres bandas de coeficiente de extinción elevado entre 285-245 nm. y 235-225 nm., y los realizados en benceno una banda de  $\epsilon$  elevado a 270 nm.

El espectro visible del organometálico  $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$  presenta dos bandas en la zona del visible (550 y 365 nm) y otras dos bandas en la zona del ultravioleta (295 y 227 nm.) todas ellas de coeficiente de extinción elevado.

Tabla 4.12

Espectros electrónicos de los compuestos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ 

	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$
$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PEt}_3)_2 ^{a)}$	350	530
	315	$2,02 \cdot 10^3$
	273 b)	
$ \text{Ni}(o\text{-ClPh})(o\text{-tol})(\text{PEt}_3)_2 ^{a)}$	355	598
	310	$2,07 \cdot 10^3$
	270 b)	
$ \text{Ni}(o\text{-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2 ^{a)}$	325	$2,29 \cdot 10^3$
	275 b)	
$ \text{Ni}(o\text{-ClPh})(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 ^{c)}$	355 (h)	$1,01 \cdot 10^3$
	325	$2,37 \cdot 10^4$
	260 (h)	$2,47 \cdot 10^4$
	245 (h)	$2,5 \cdot 10^4$
	225	$3,32 \cdot 10^4$
$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 ^{c)}$	350 (h)	847
	315 (h)	$2,58 \cdot 10^3$
	273	$1,84 \cdot 10^4$
	235	$2,74 \cdot 10^4$

Tabla 4.12 (continuación)

Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ) (ms) (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>   <sup>c)</sup>	345	663
	280	1,93.10 <sup>4</sup>
	230	4,19.10 <sup>4</sup>
Ni(o-ClPh) (ms) (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>   <sup>c)</sup>	357 (h)	750
	330	2,12.10 <sup>3</sup>
	275	2,21.10 <sup>4</sup>
	225	3,94.10 <sup>4</sup>
Ni (ms) (Ph) (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>   <sup>c)</sup>	365 (h)	870
	330	2,06.10 <sup>3</sup>
	275	1,92.10 <sup>4</sup>
	225	3,3 .10 <sup>4</sup>
Ni (ms) (o-tol) (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>   <sup>c)</sup>	375 (h)	811
	335	2,16.10 <sup>3</sup>
	280	1,86.10 <sup>4</sup>
	230	2,55.10 <sup>4</sup>
Ni (ms) (o-tol) bipy  <sup>c)</sup>	550	1,77.10 <sup>3</sup>
	365	1,77.10 <sup>3</sup>
	295	1,3 .10 <sup>4</sup>
	227	1,53.10 <sup>4</sup>

- a) Espectro realizado en solución bencénica  
 b) Máximo de absorción propio del disolvente (benceno)  
 c) Espectro realizado en solución metanólica  
 (h)= hombro

Las bandas de absorción pueden ser debidas a transiciones electrónicas propias de los ligandos, transiciones entre orbitales d del níquel, o bandas de transferencia de carga.

Los grupos arílicos enlazados al metal o los propios de la fosfina  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , pueden presentar absorciones correspondientes a las transiciones primarias ( ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ ) y secundarias ( ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ ) del núcleo bencénico.

En el  $\text{C}_6\text{H}_6$  las bandas correspondientes se presentan a 200 y 256 nm. (106).

La banda que aparece en los espectros electrónicos de los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  con  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  en metanol, a 225-235 nm., podría asignarse a la llamada de absorción primaria del anillo bencénico.

En organometálicos  $[\text{NiRR}'(\text{PET}_3)_2]$  esta banda puede quedar solapada con la intensa absorción que presenta el benceno en esta zona y que se ha utilizado como disolvente.

Los compuestos plano-cuadrados de níquel pueden presentar de una a tres bandas asociadas a transiciones  $d \rightarrow d$ :



R.G.Miller (22) sugiere que la señal de la zona del visible se puede asignar a la transición prohibida  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$  ( $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) mientras que las otras dos bandas quedan solapadas por las de transferencia de carga.

También en base a un tratamiento de orbitales moleculares del  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (107) se puede proponer otra alternativa. Entre las transiciones de transferencia de carga  $M \rightarrow L$ :  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ ,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ ,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ , la primera está prohibida en el grupo  $D_{4h}$  y se puede asignar a la banda que se observa en la zona del visible, de coeficiente de extinción menor que 1000. Las otras dos bandas que se observan en los espectros electrónicos de estos complejos pueden ser asignadas a las transiciones permitidas  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ ,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ . Este esquema ha sido propuesto por J. Sales (108) para compuestos del tipo  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Al comparar series de complejos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  con el mismo R y L se puede observar un corrimiento en la banda de coeficiente de extinción menor :

Para  $|\text{Ni}(\text{ms})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$

R' =	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	<i>o</i> -ClPh	Ph	<i>o</i> -tol
$\lambda =$	345	357	365	375 nm

Para  $|\text{Ni}(\text{o-tol})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$

R' =	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	<i>o</i> -ClPh	ms
$\lambda =$	350	355	375 nm

Para  $|\text{Ni}(\text{o-tol})\text{R}'(\text{PEt}_3)_2|$

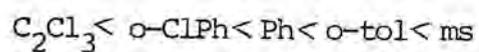
R' =	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	<i>o</i> -ClPh	Ph
$\lambda =$	350	355	-- nm

Lo que indica una variación hacia longitudes de onda menores con el aumento de la electronegatividad.

Por otro lado se puede también observar que para organometálicos con los mismos grupos R y R' pero distinta fosfina, el máximo de absorción de coeficiente de extinción menor no varía de posición:

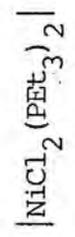
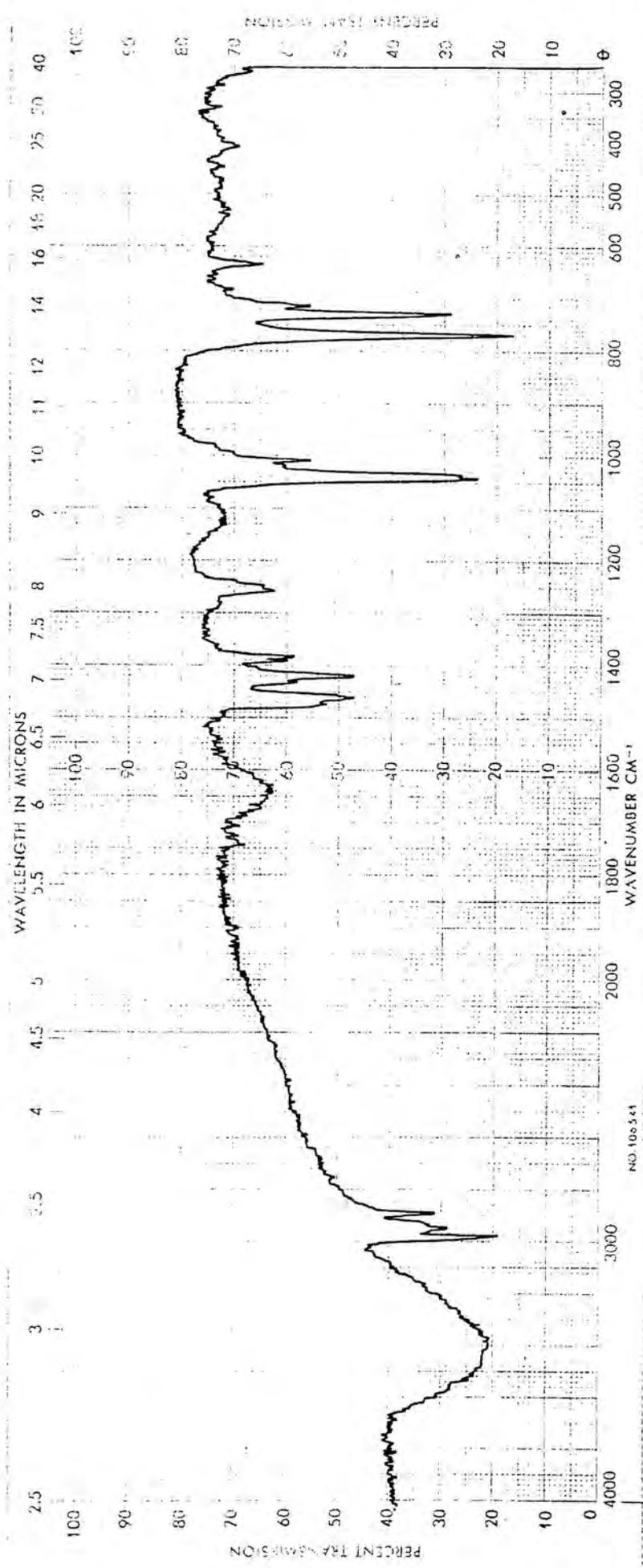
	<u><math>\lambda</math> (nm)</u>
$ \text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2 $	355
$ \text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	355
$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2 $	350
$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	350

Por todo ello se puede concluir que la banda situada en el visible, muestra un corrimiento hacia mayores longitudes de onda, que solo es sensible a los grupos R y R' según la secuencia.

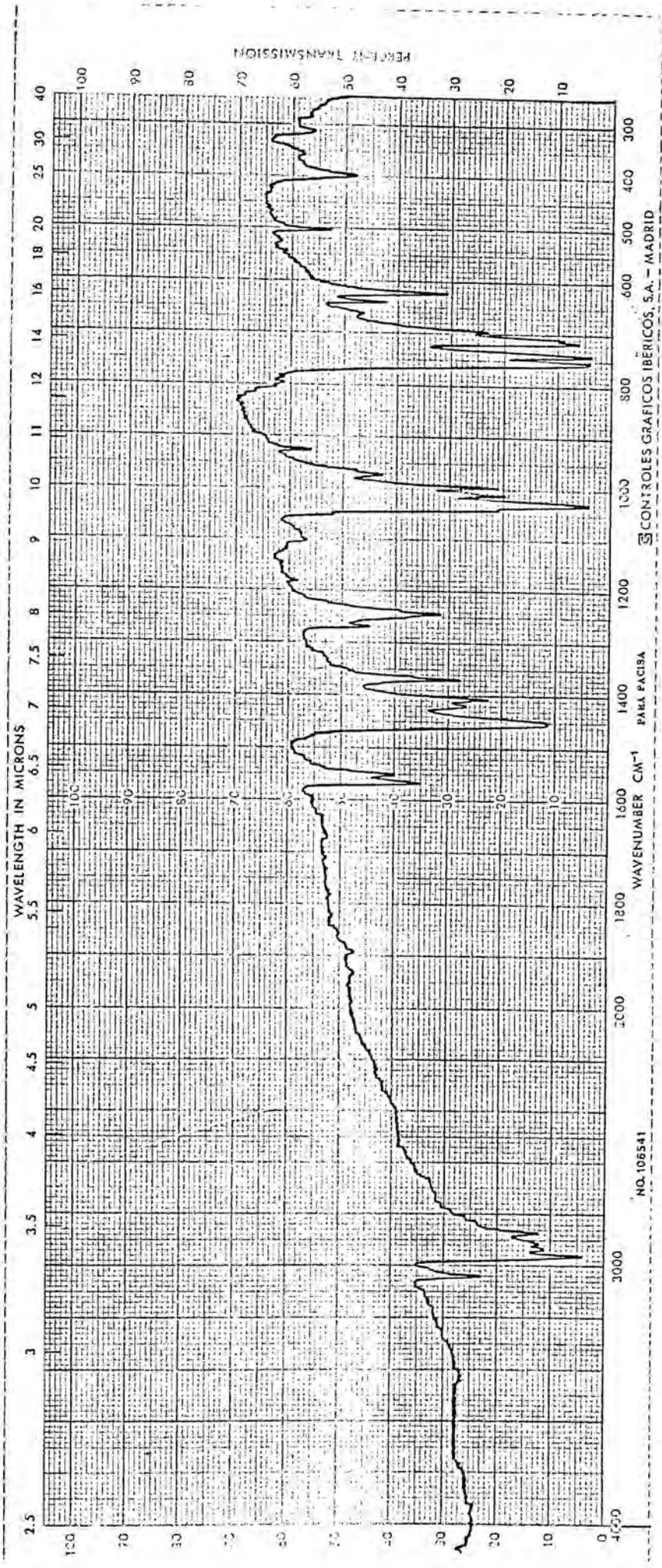


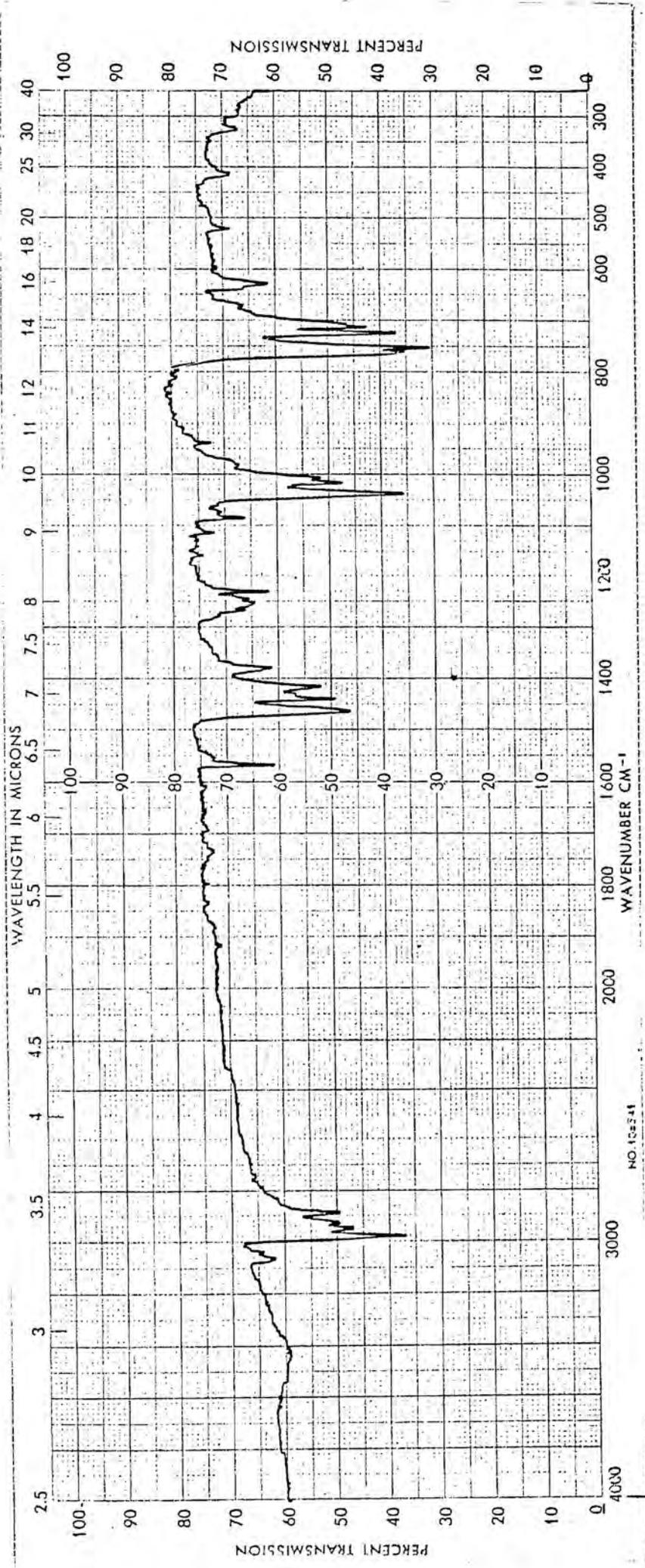
En las páginas 153-157 se reproducen los espectros electrónicos de algunos organometálicos preparados en esta Memoria.

APENDICE



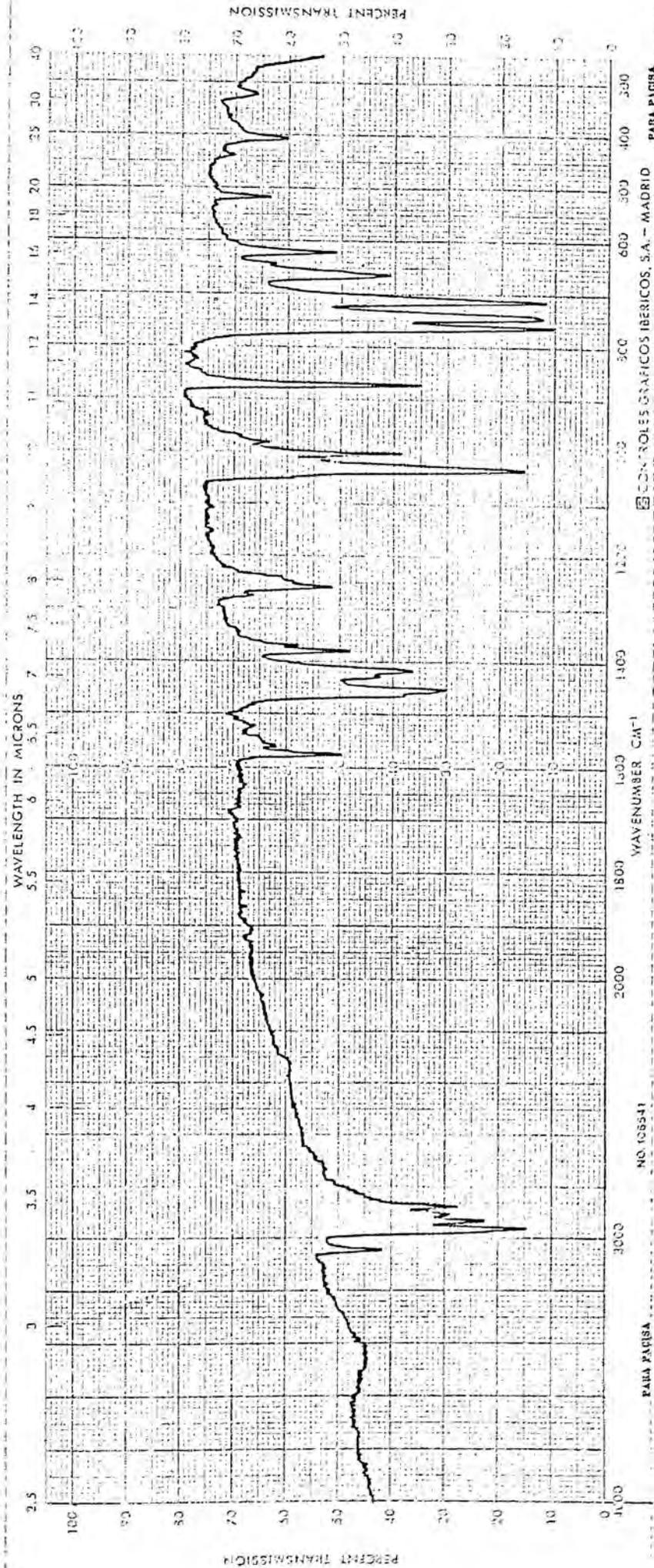
NO. 105541





$\text{NiCl(o-C}_1\text{Ph)(PET}_3\text{)}_2$



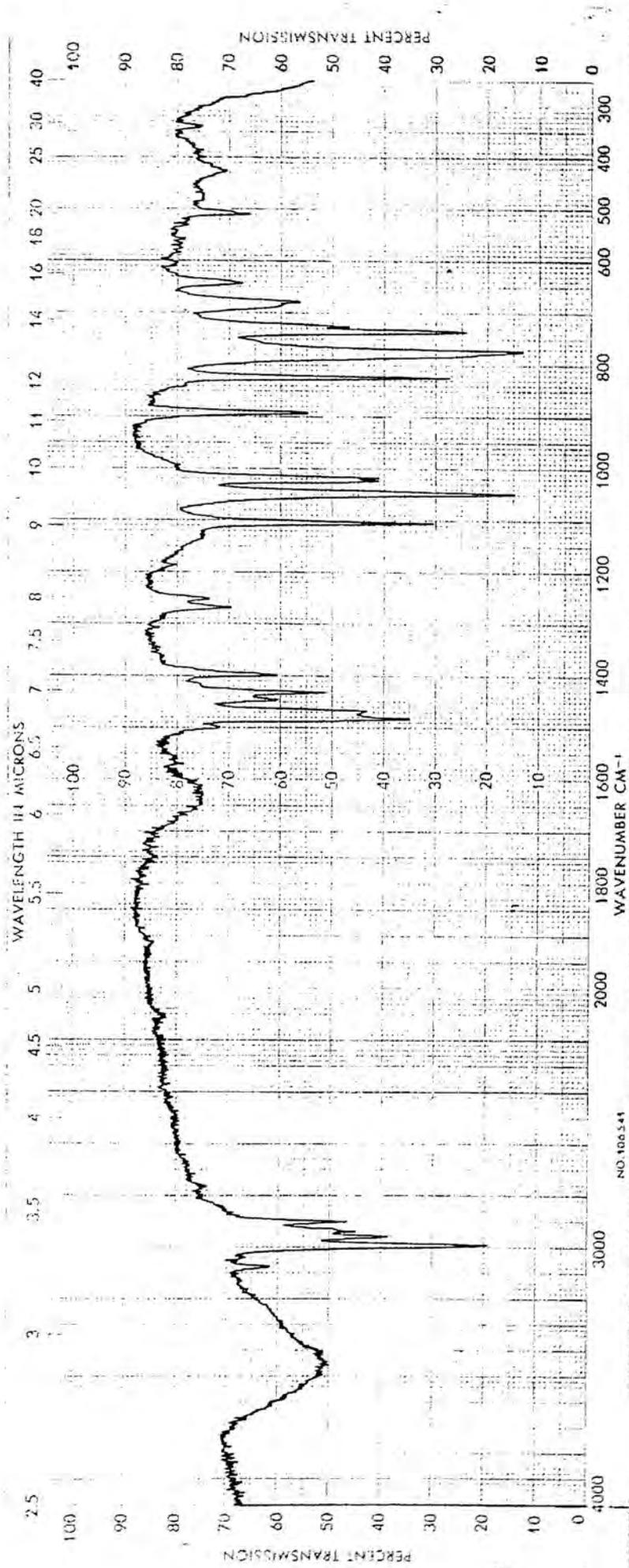


NO. 105541

PARA PARISA

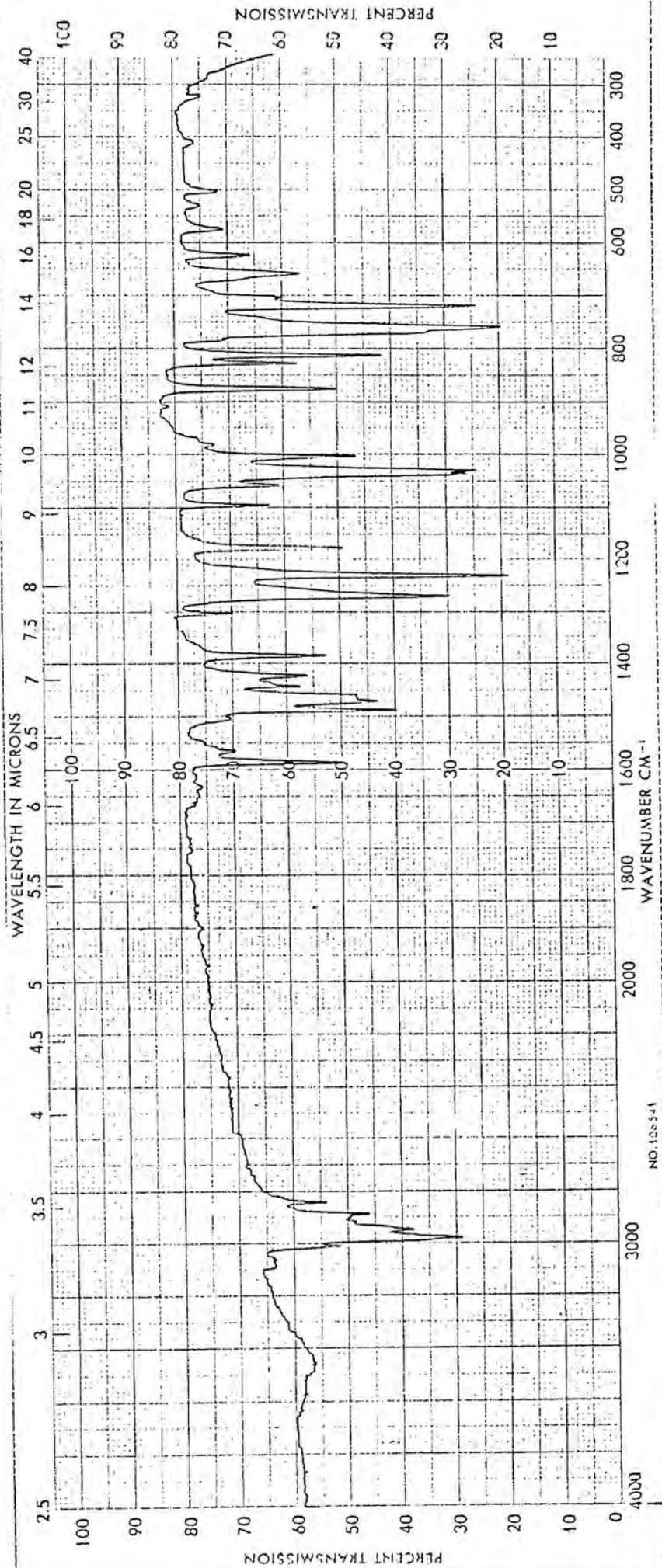
CONTROLES GRAFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID

PARA PARISA



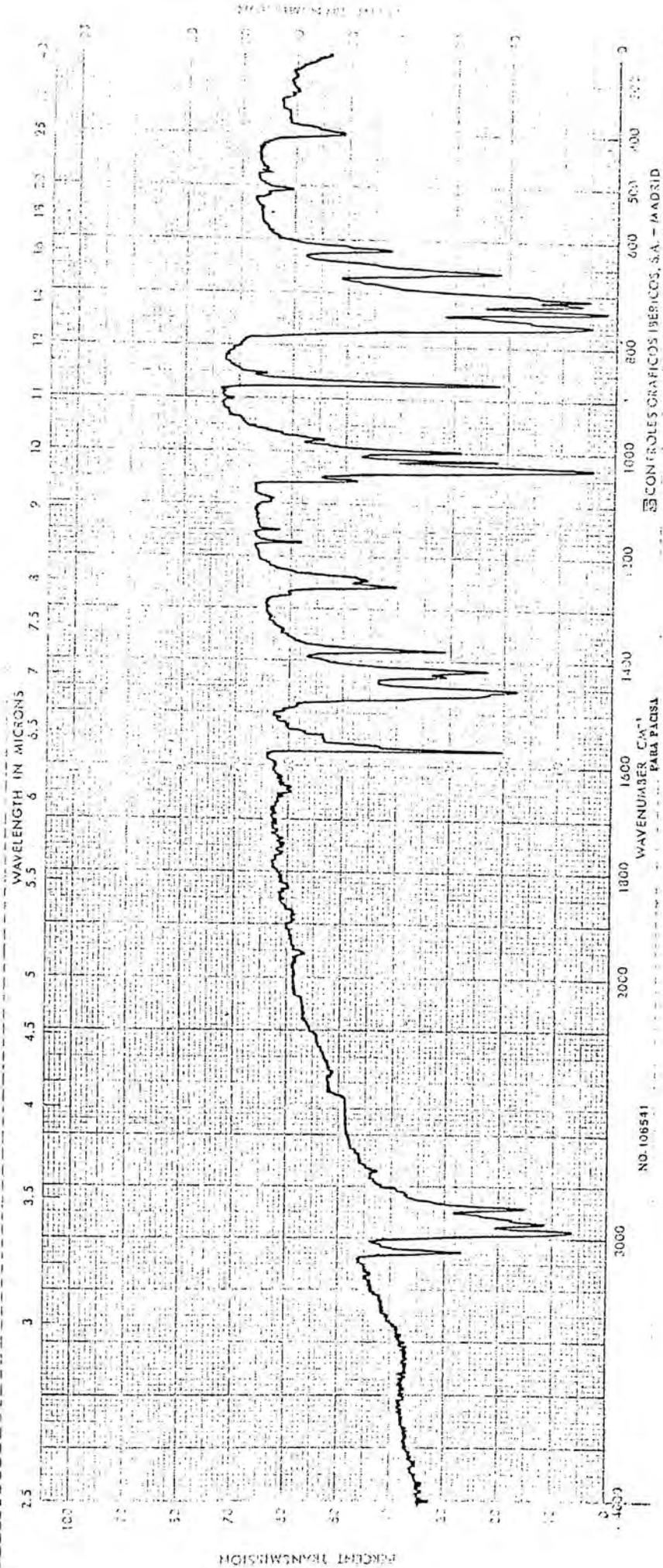
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-ClPh})(\text{PEt}_3)_2$

NO. 106341

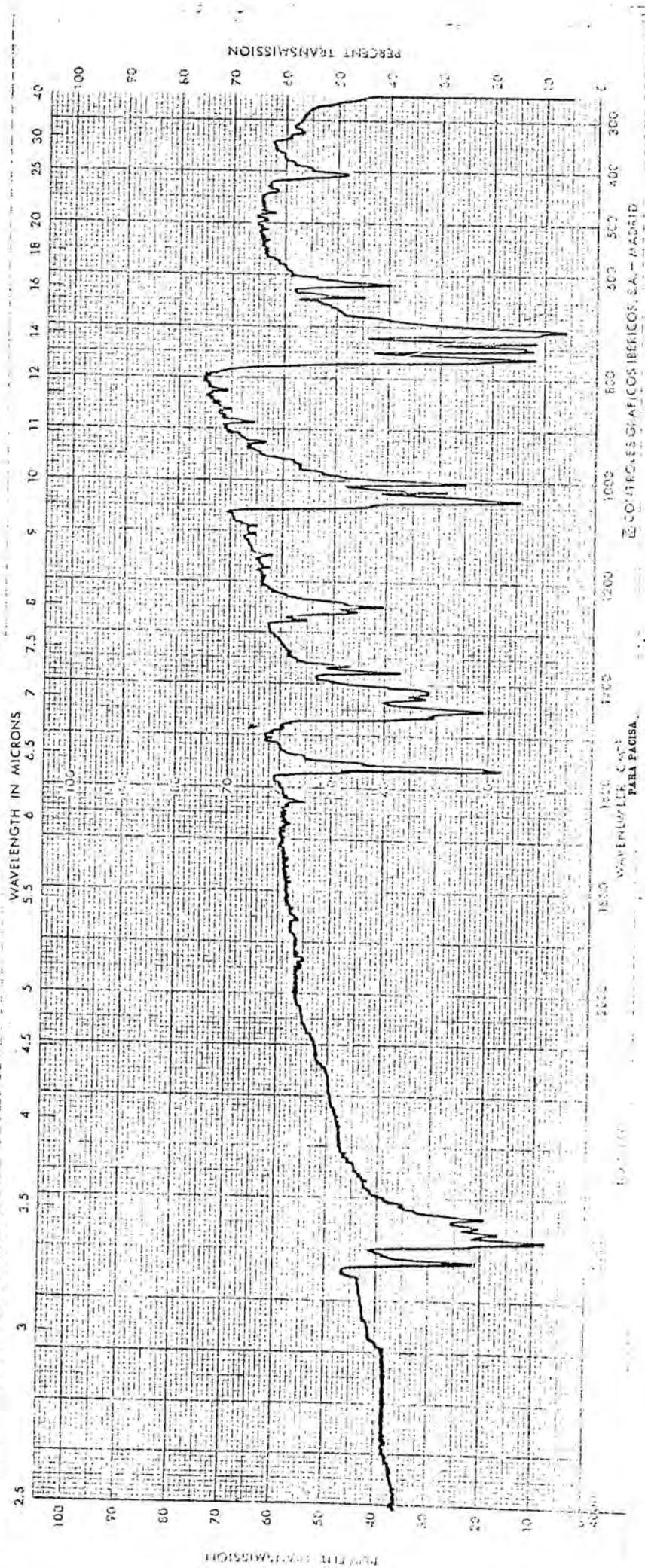


$\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PET}_3)_2$

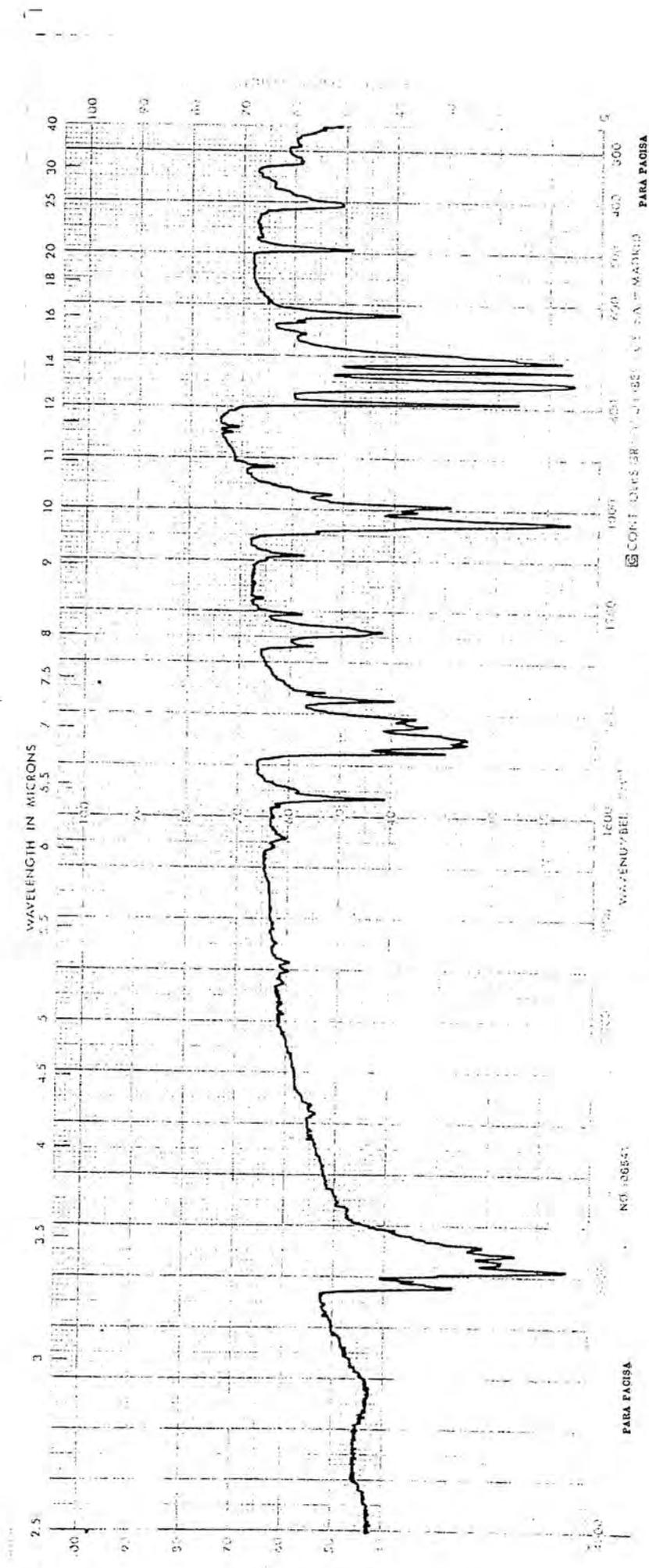
NO. 135311



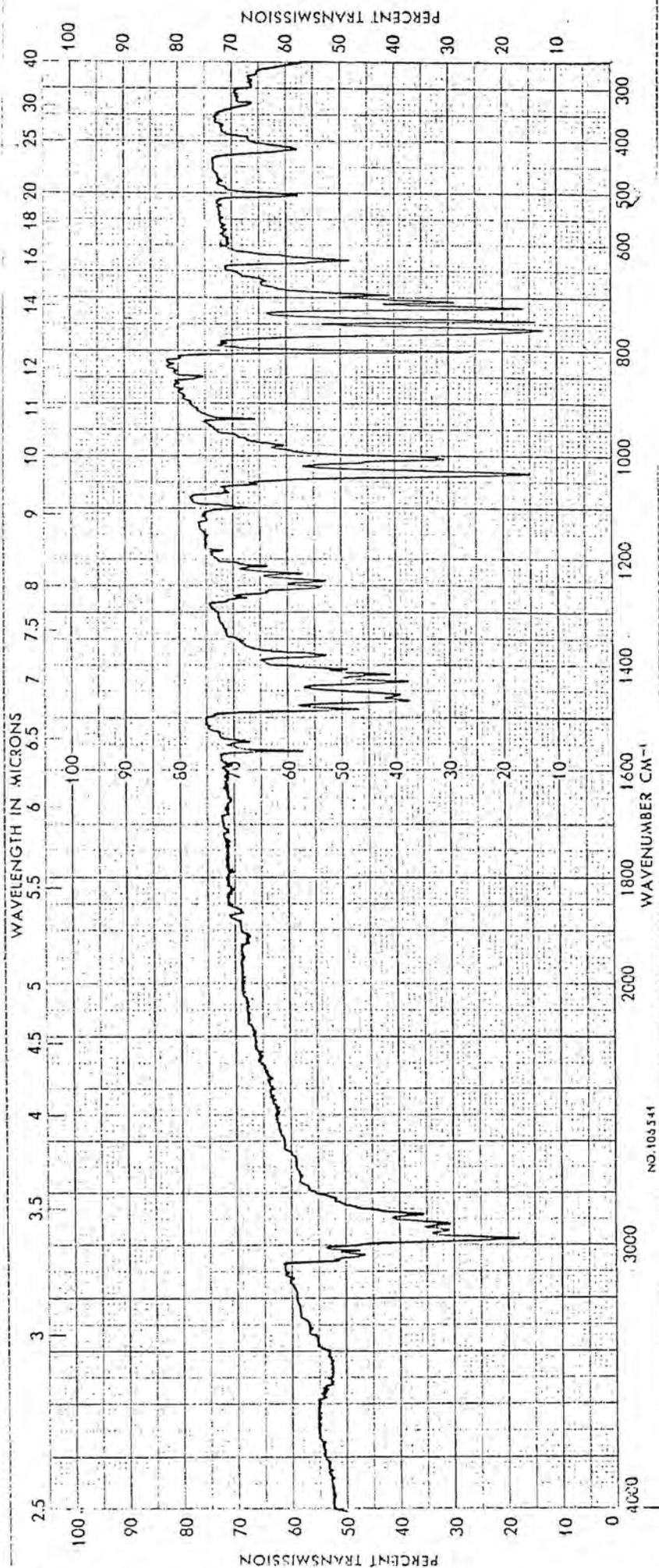
NO. 106541  
WAVENUMBER, CM⁻¹  
PABA PAFISA  
CONTRÓLES GRÁFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID



Ni(o-tol)(Ph)(PET3)2

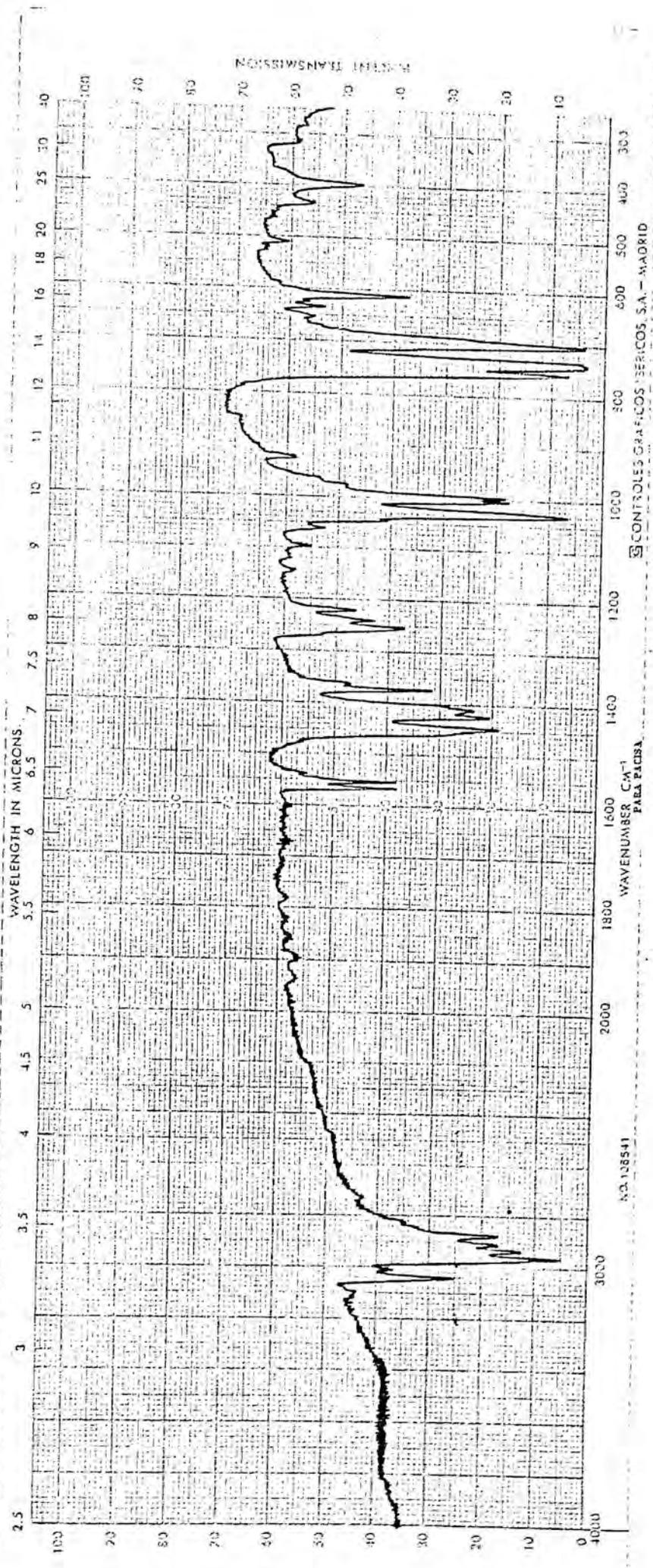


$[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$

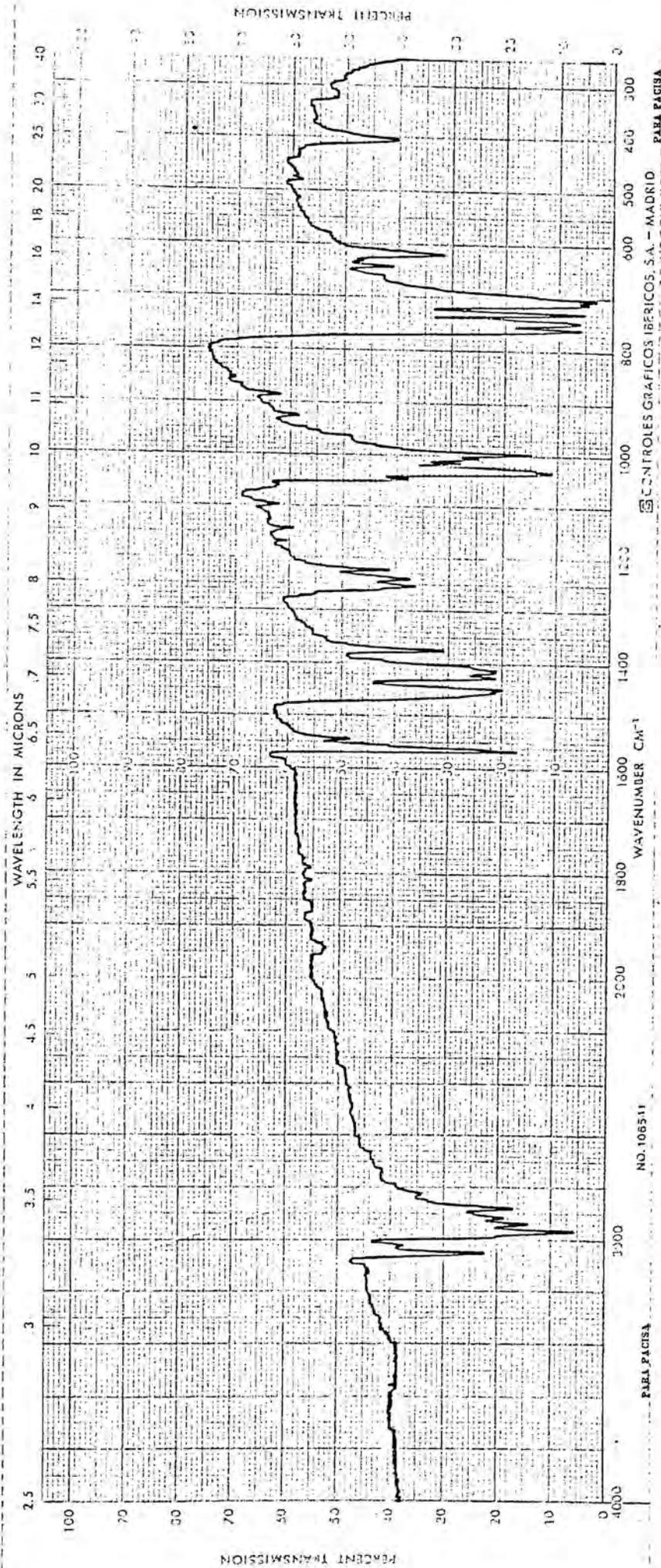


$\text{Ni}(\text{O-C1Ph})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2$

NO. 105541



$[\text{Ni}(\text{o-CI}Ph)(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2]$

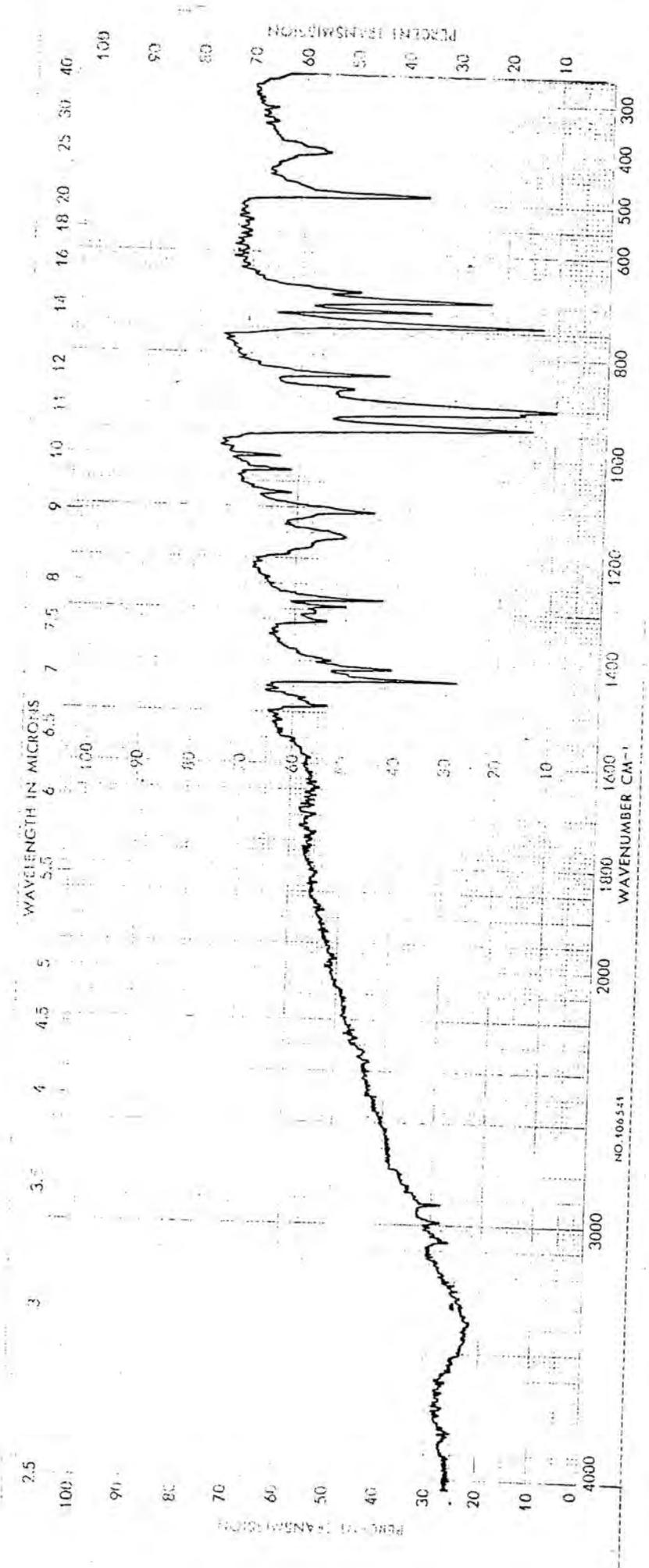


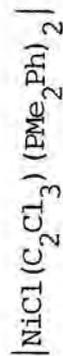
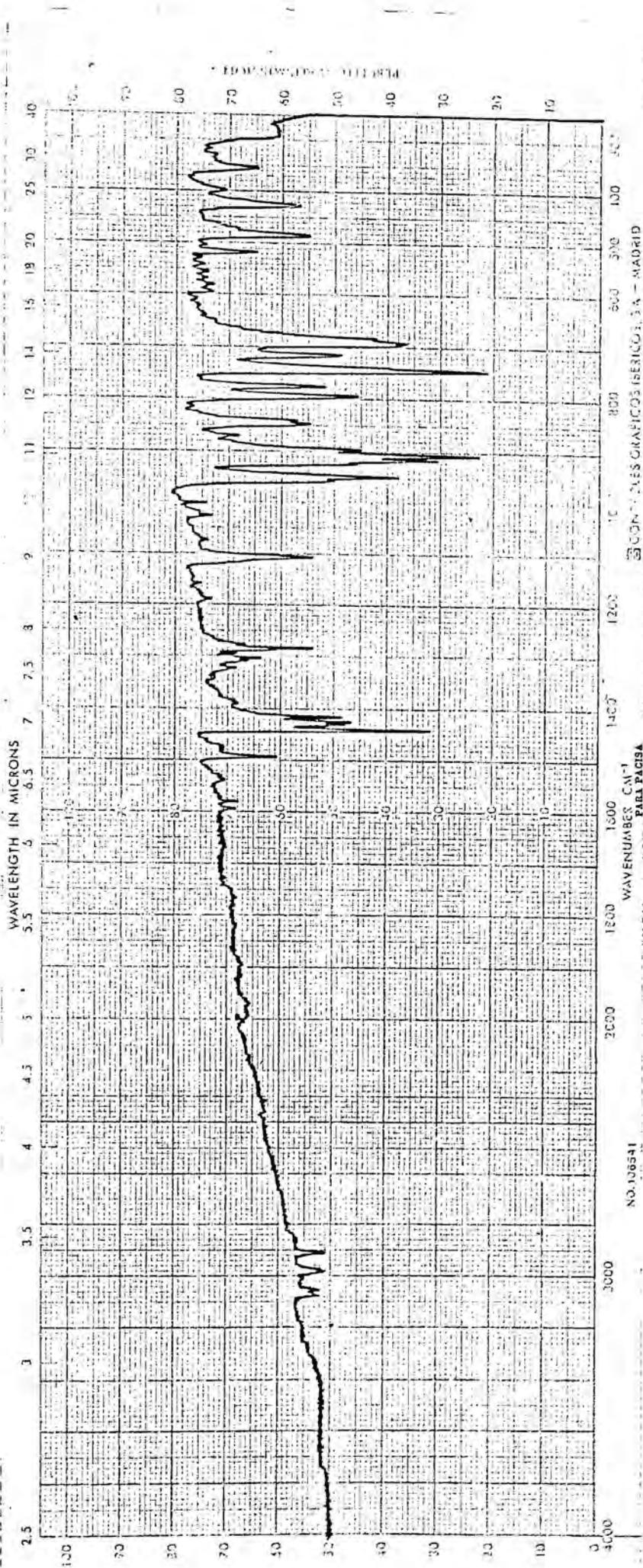
$\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2$

CONTROLER GRAFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID

NO. 106511

PIEL PAGINA

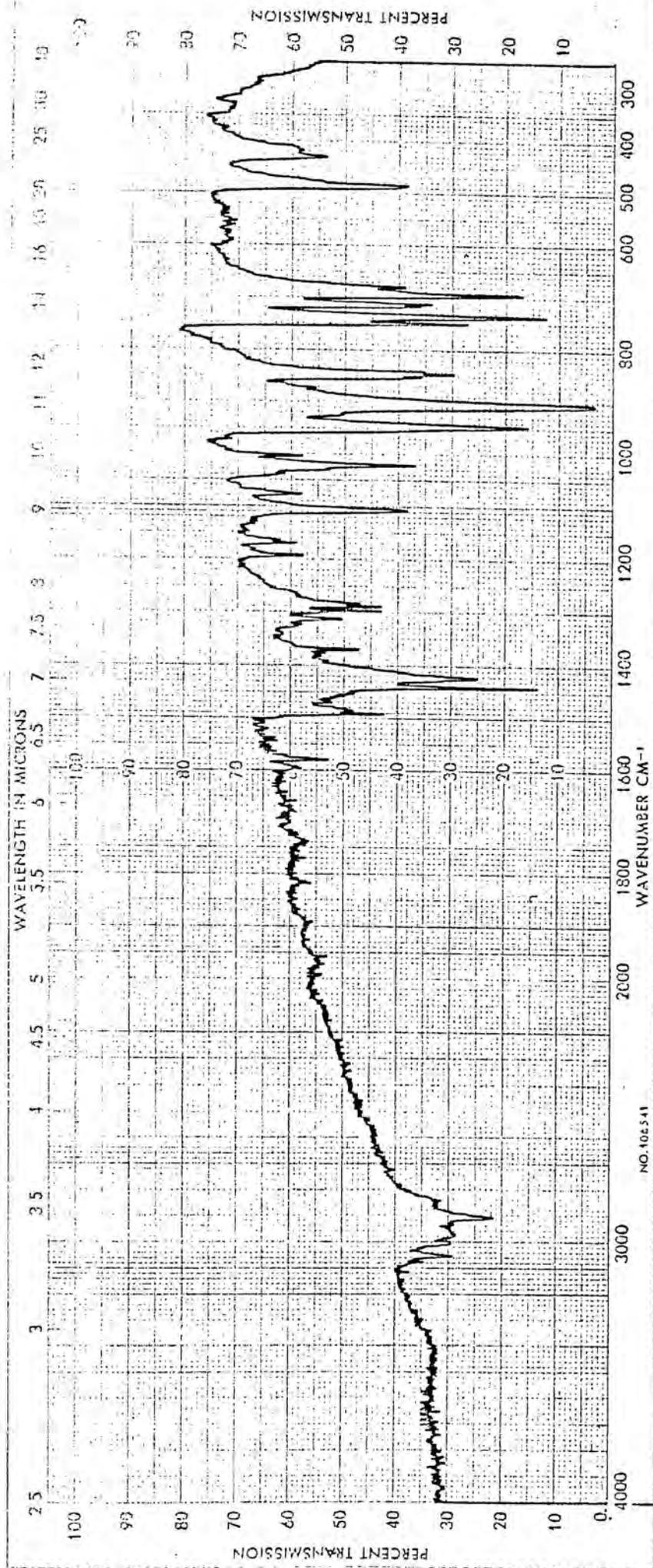




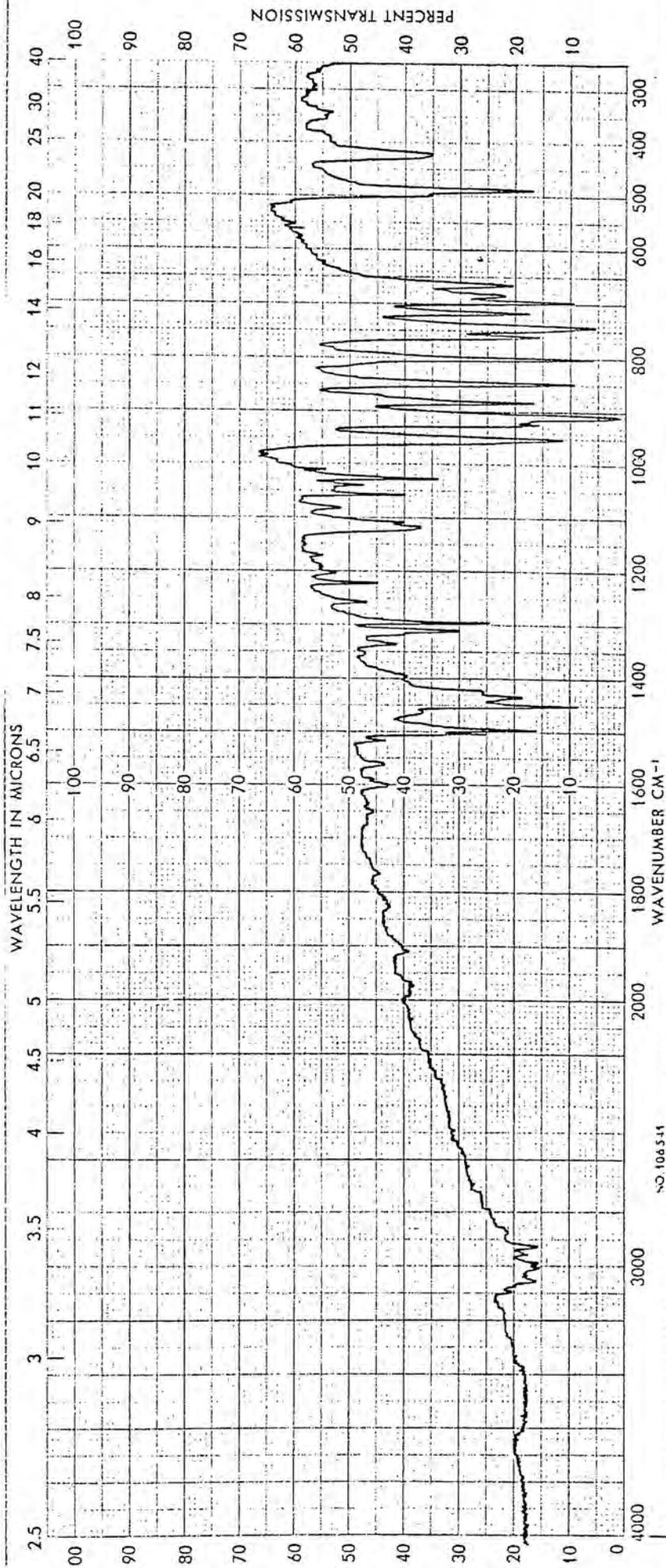
COMPAÑIA GRAFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID

PABLO PACISA

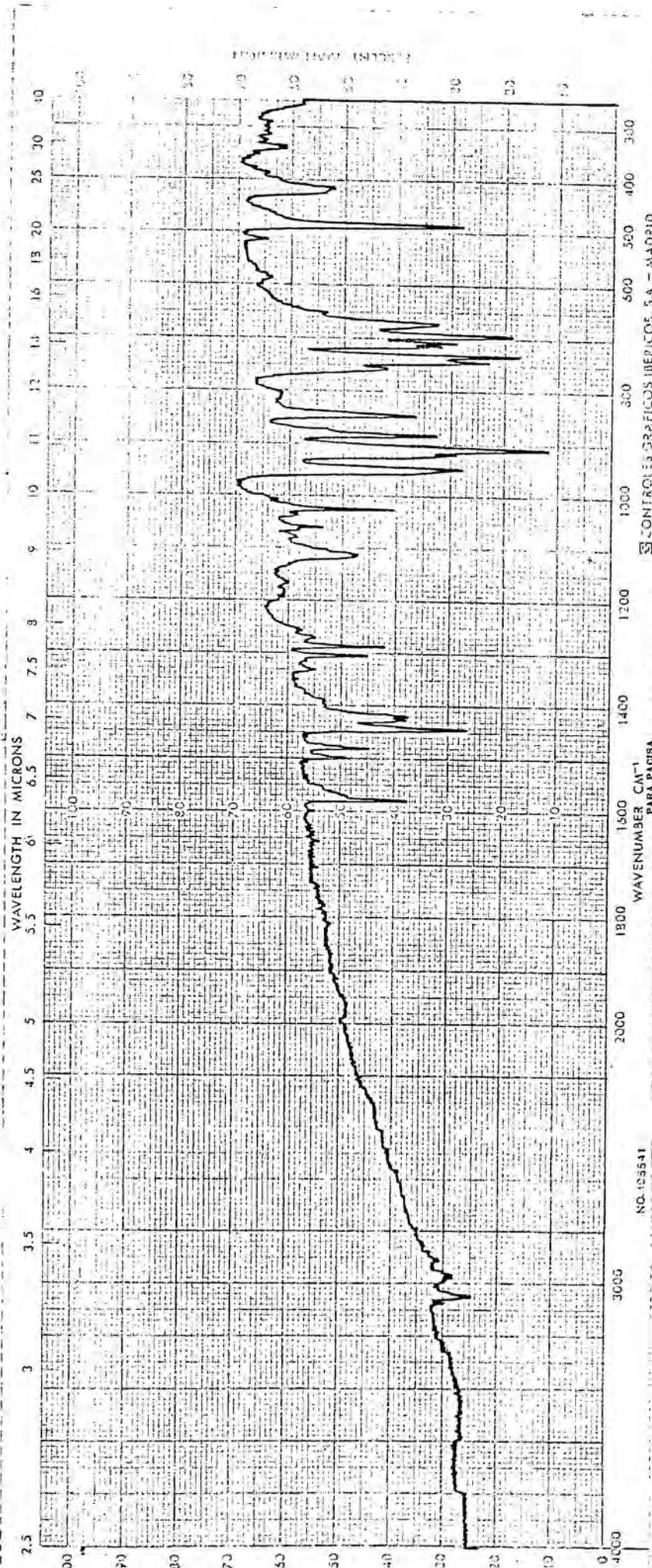
NO. 106541



$\text{NiCl (ms) (PMe}_2\text{Ph)}_2$



$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

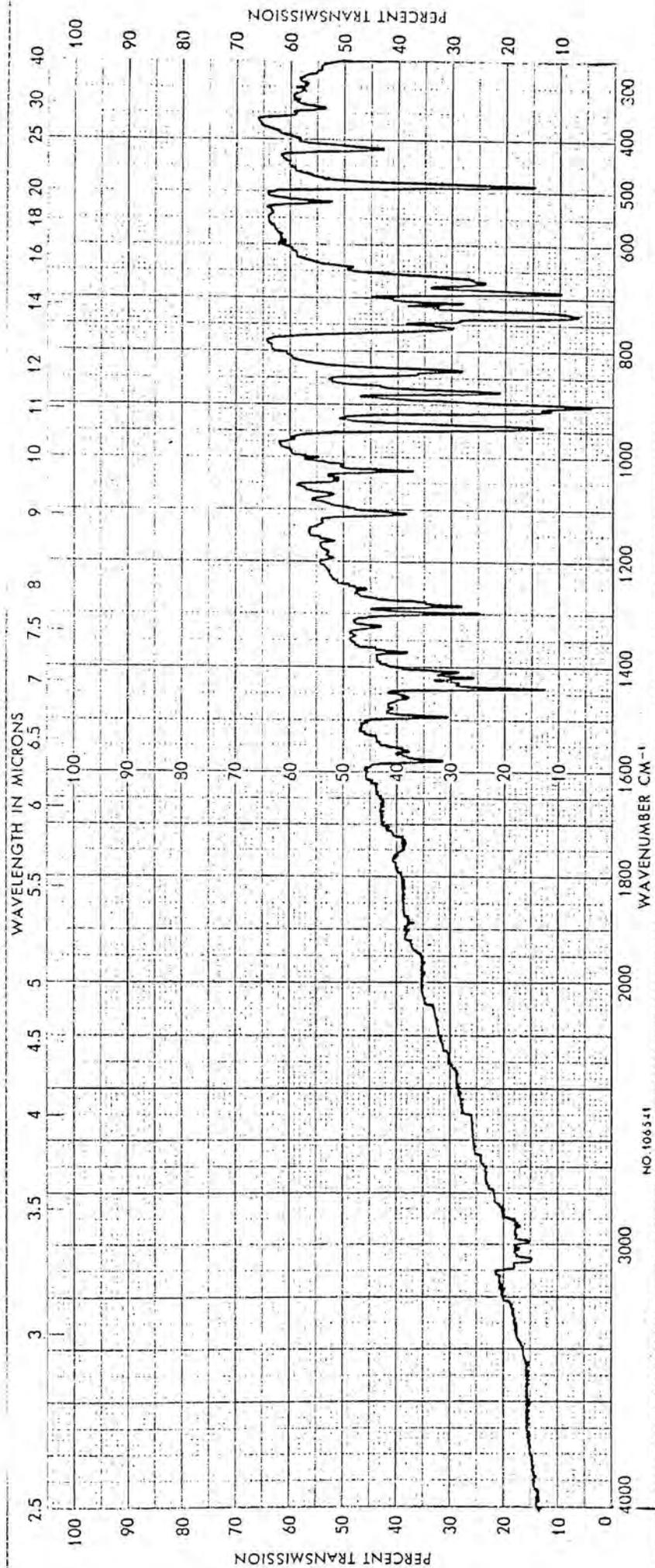


CONTROL ES GRAFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID

PARA HACER

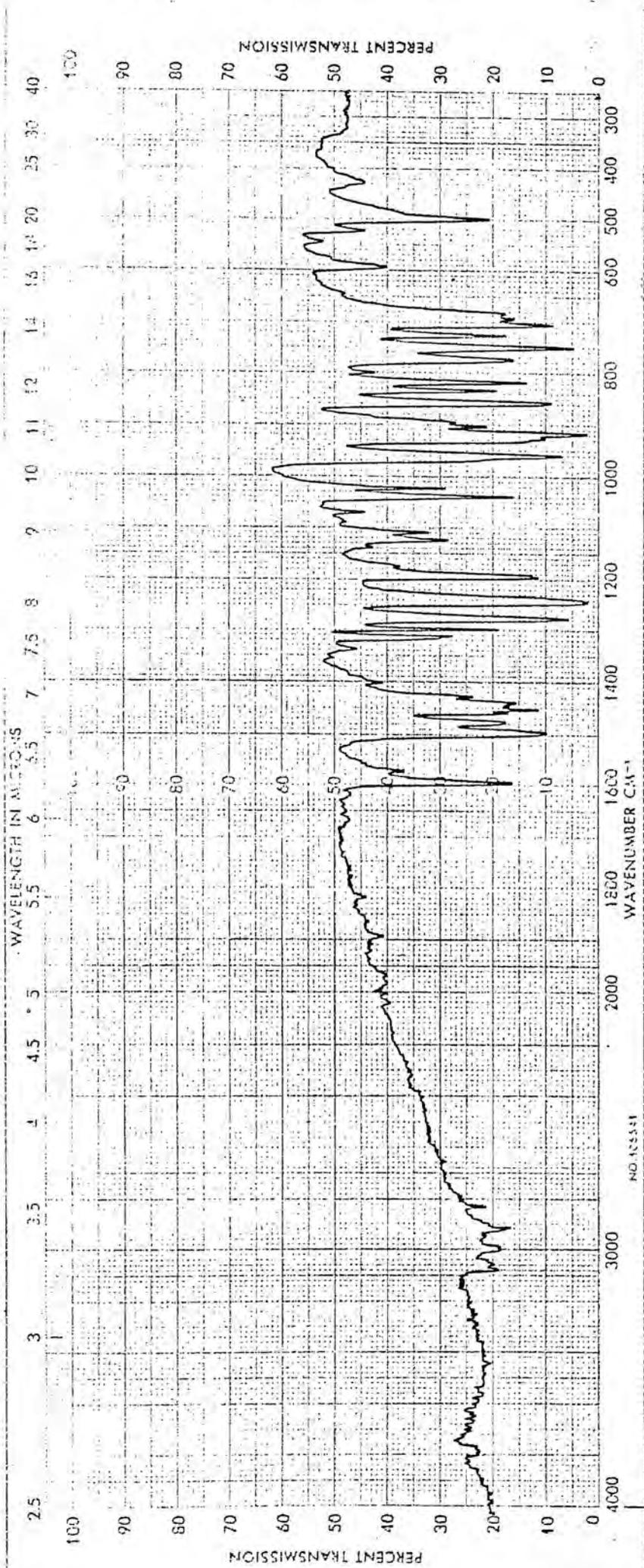
NO. 133541



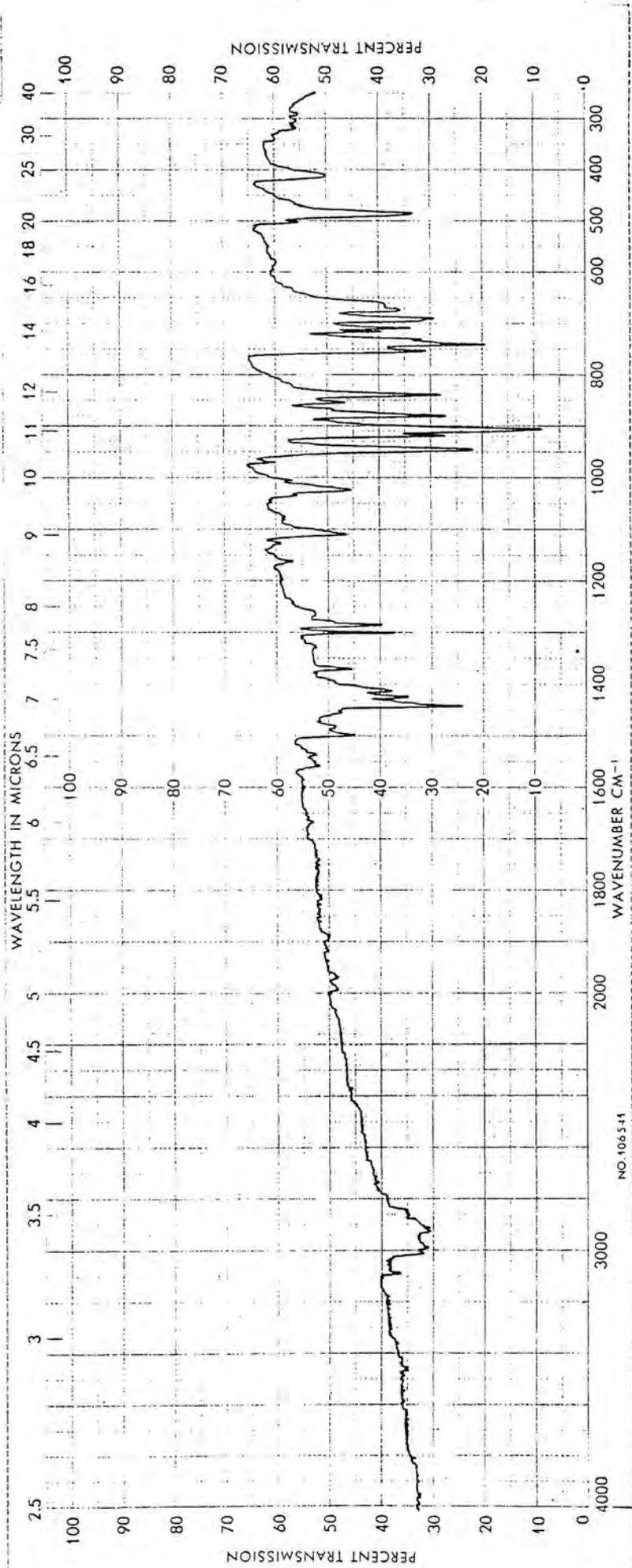


$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_3(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

NO. 106541

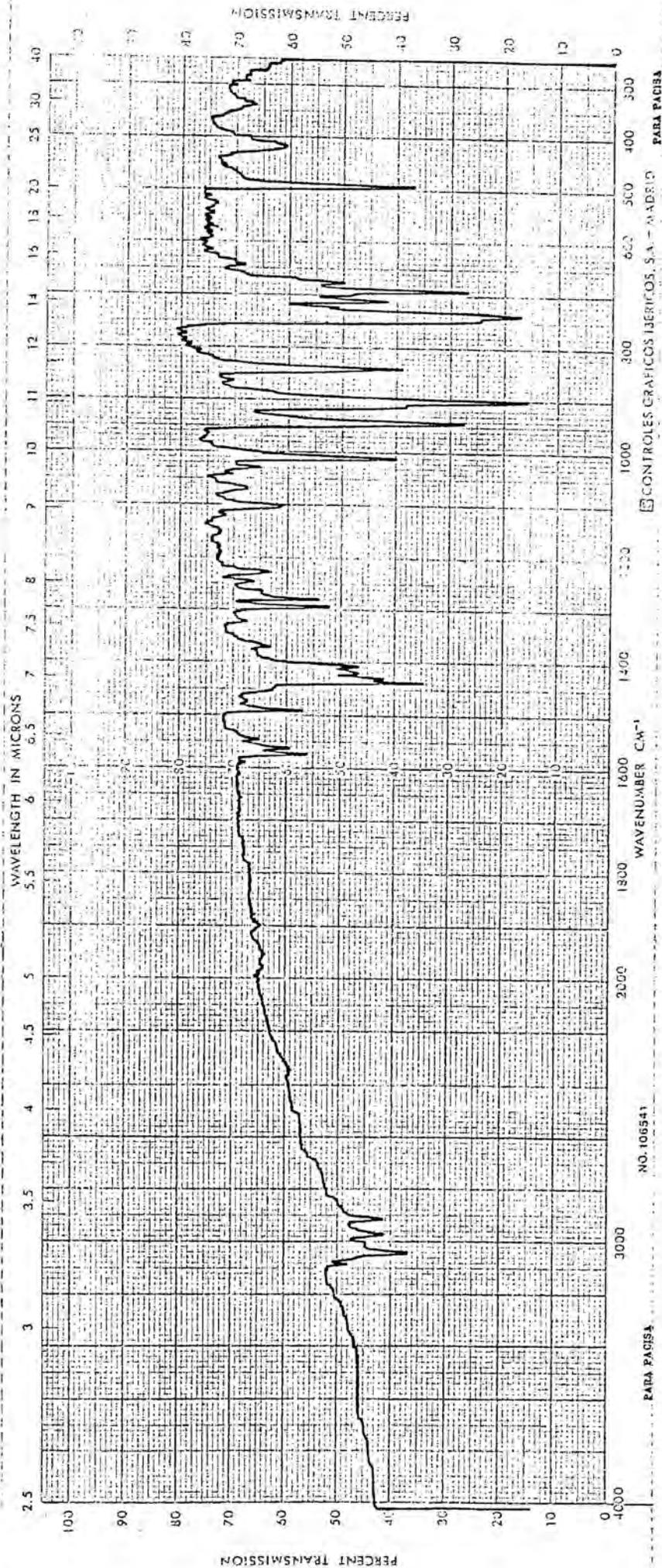


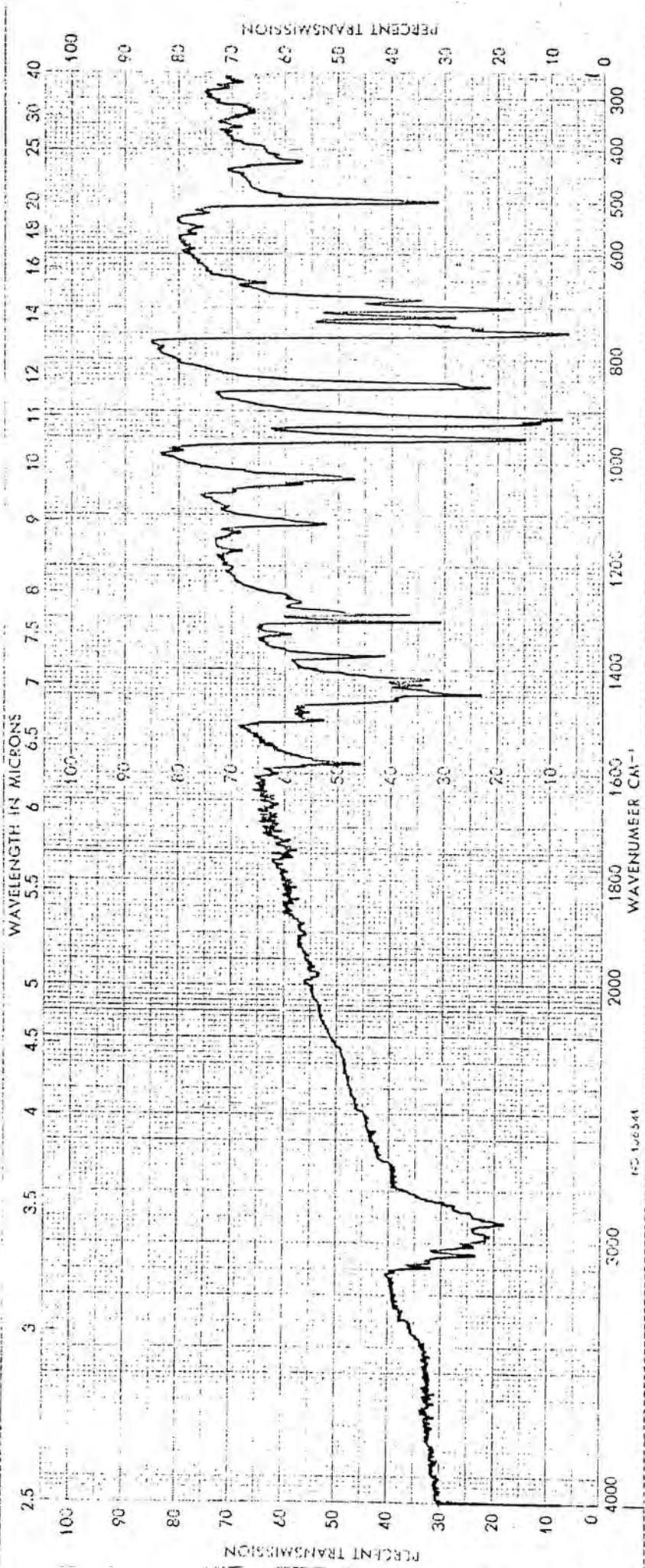
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$



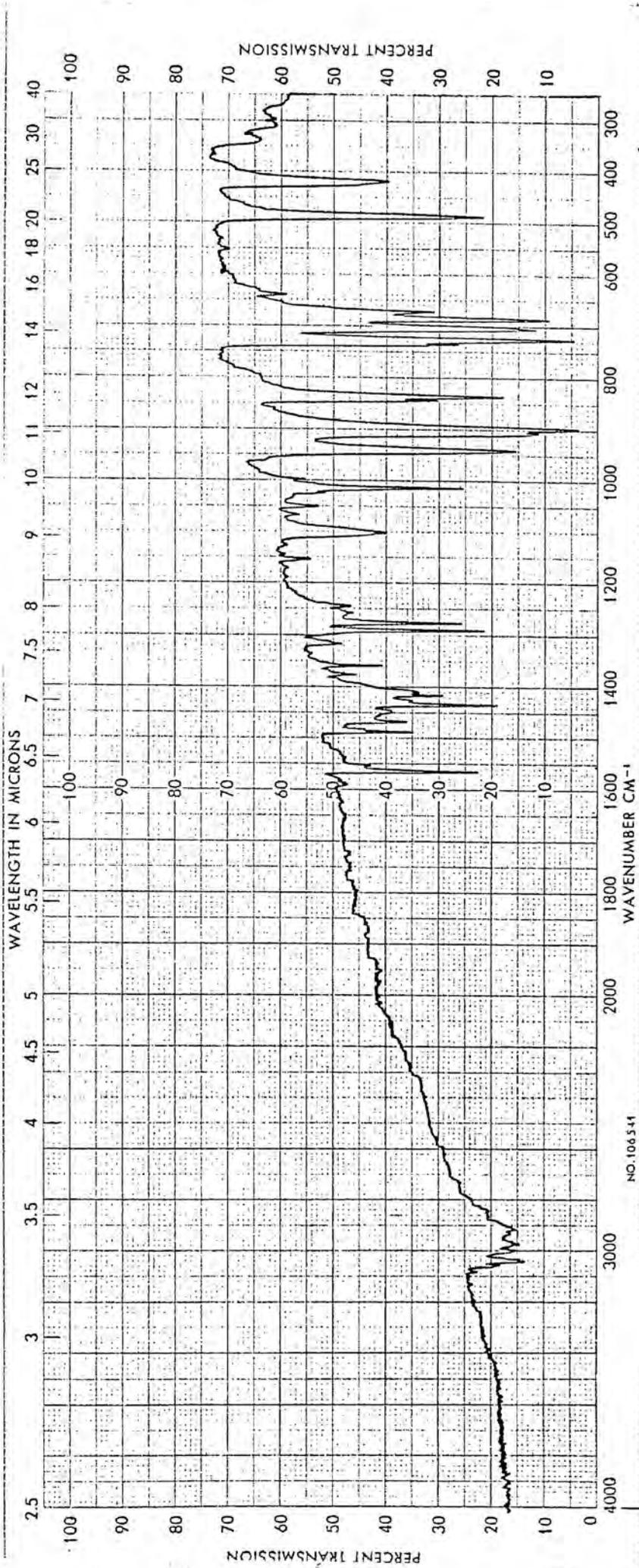
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$

NO. 1065-11



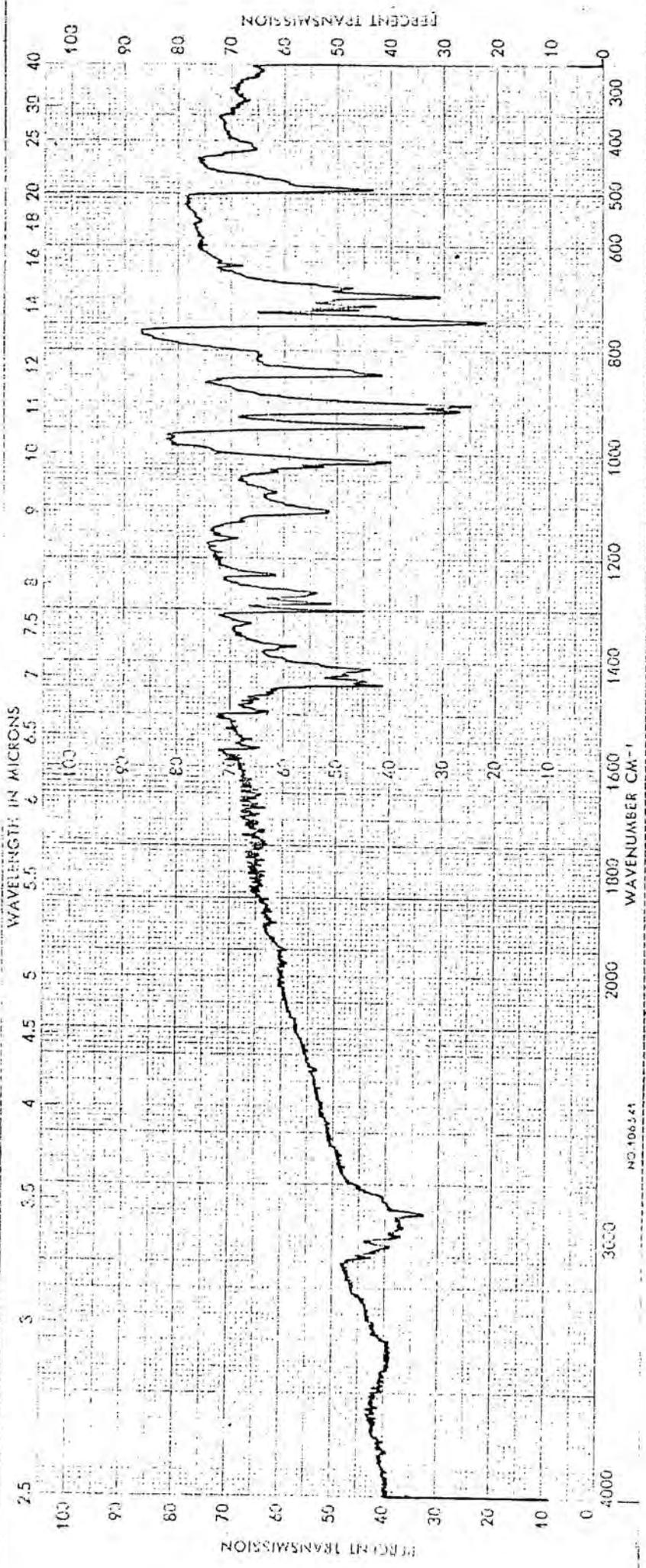


$\text{Ni}(\text{ms}) (\text{o-tol}) (\text{PMe}_2\text{Ph})_2$

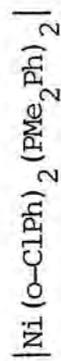
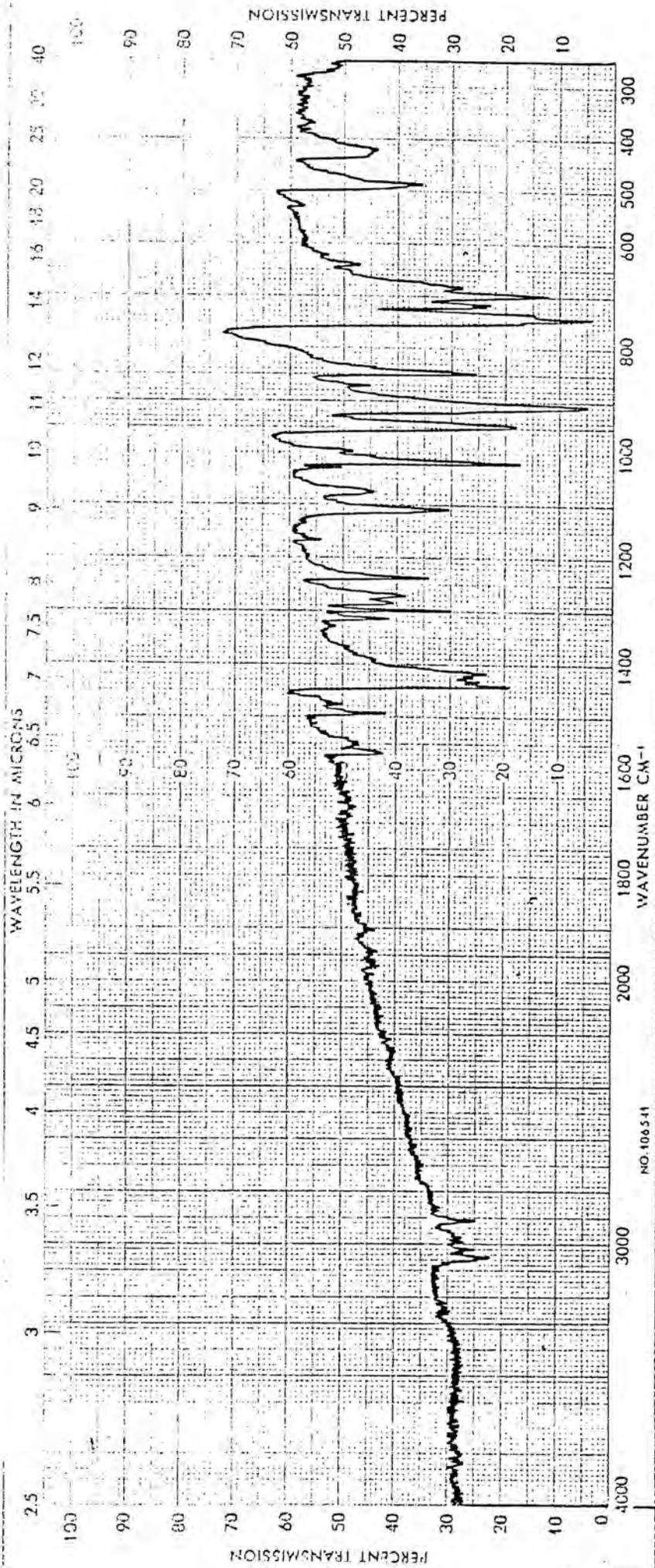


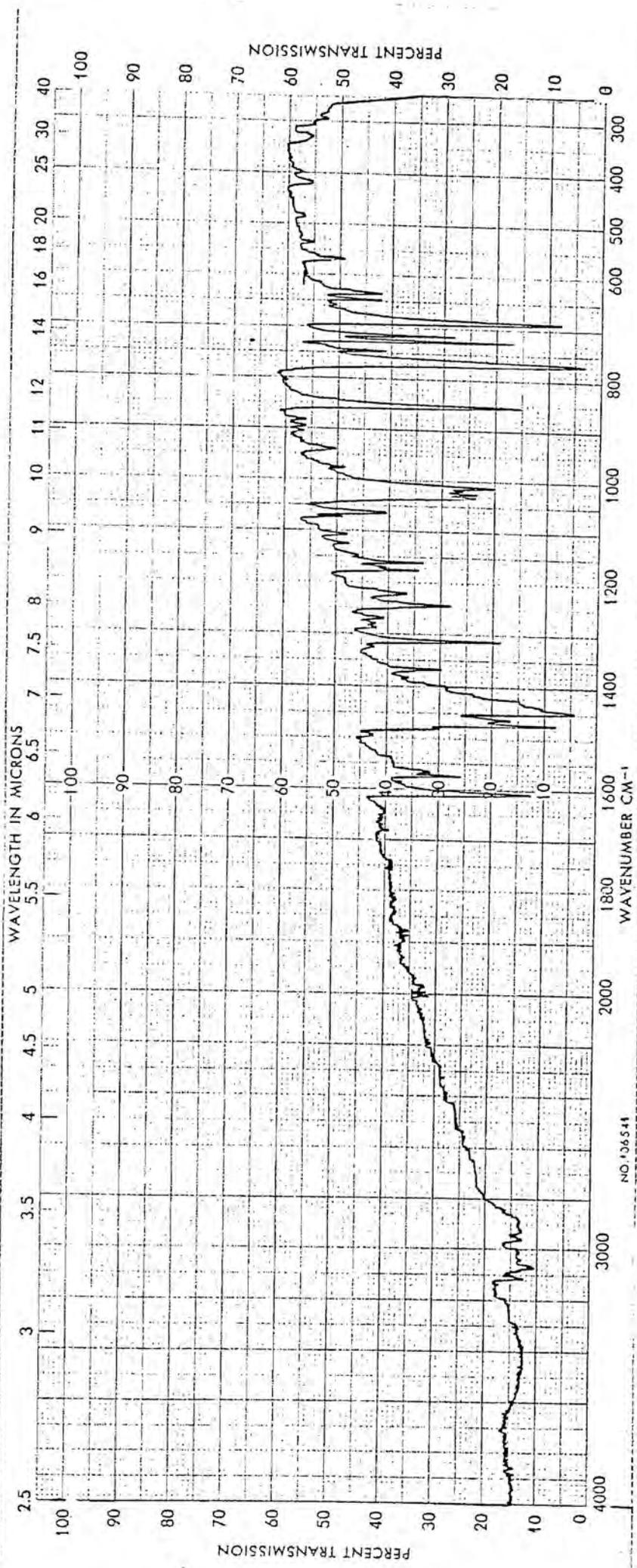
$\text{Ni}(\text{ms})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$

NO. 106341

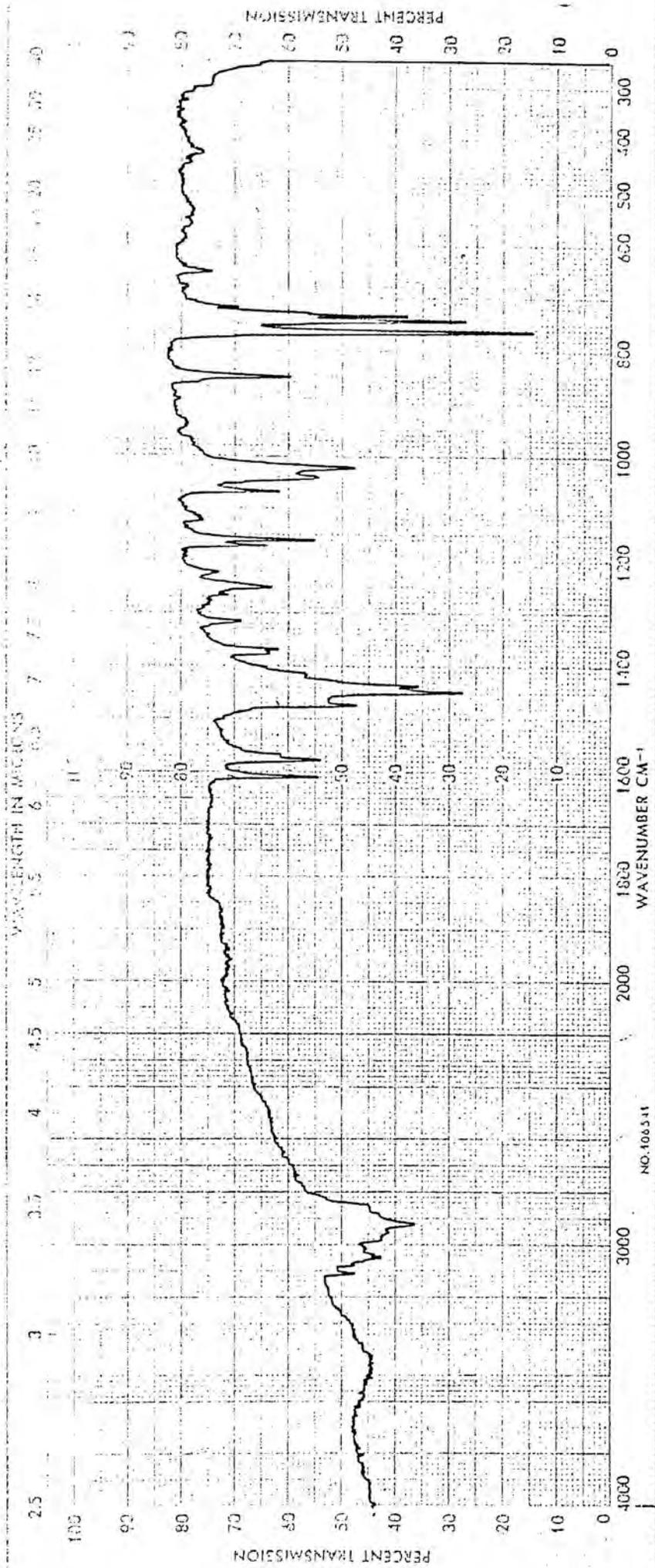


Ni(o-ClPh)(ms)(PMe2Ph)2

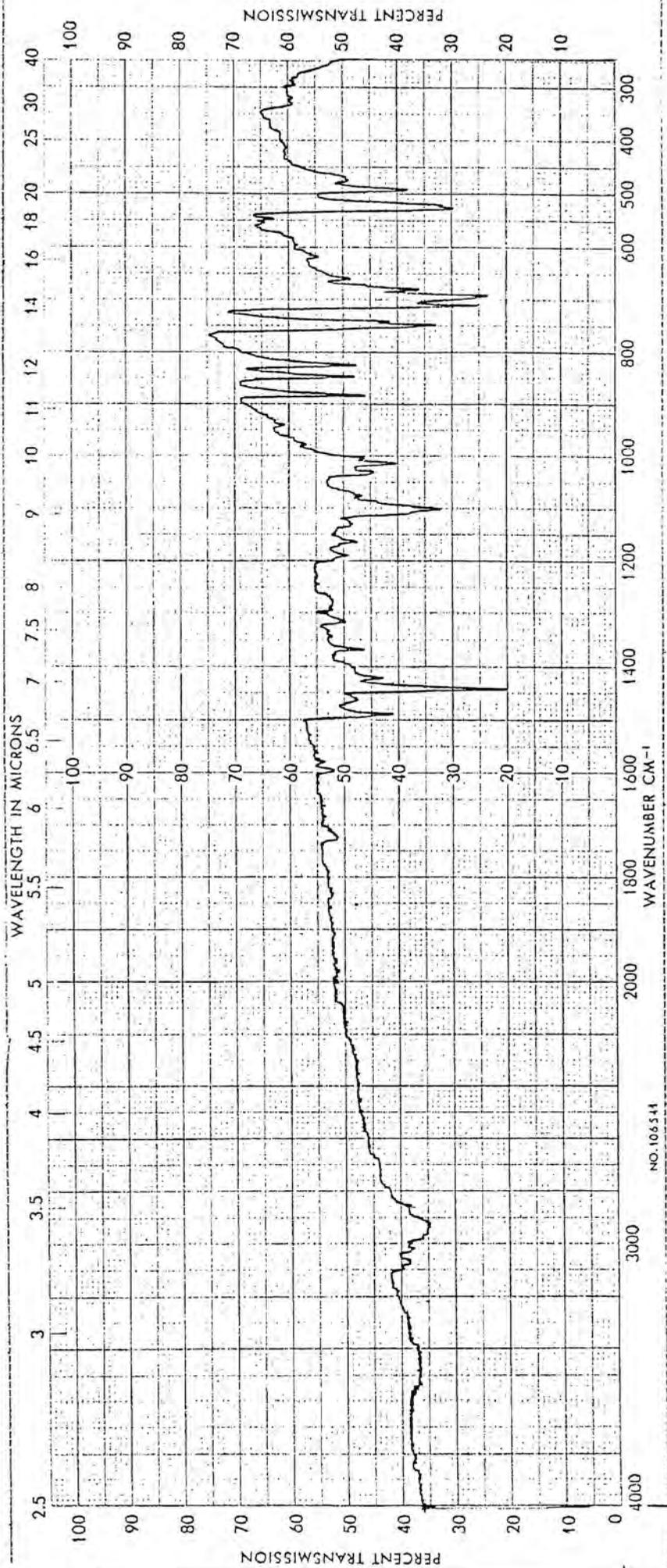




NiCl (ms) bipy



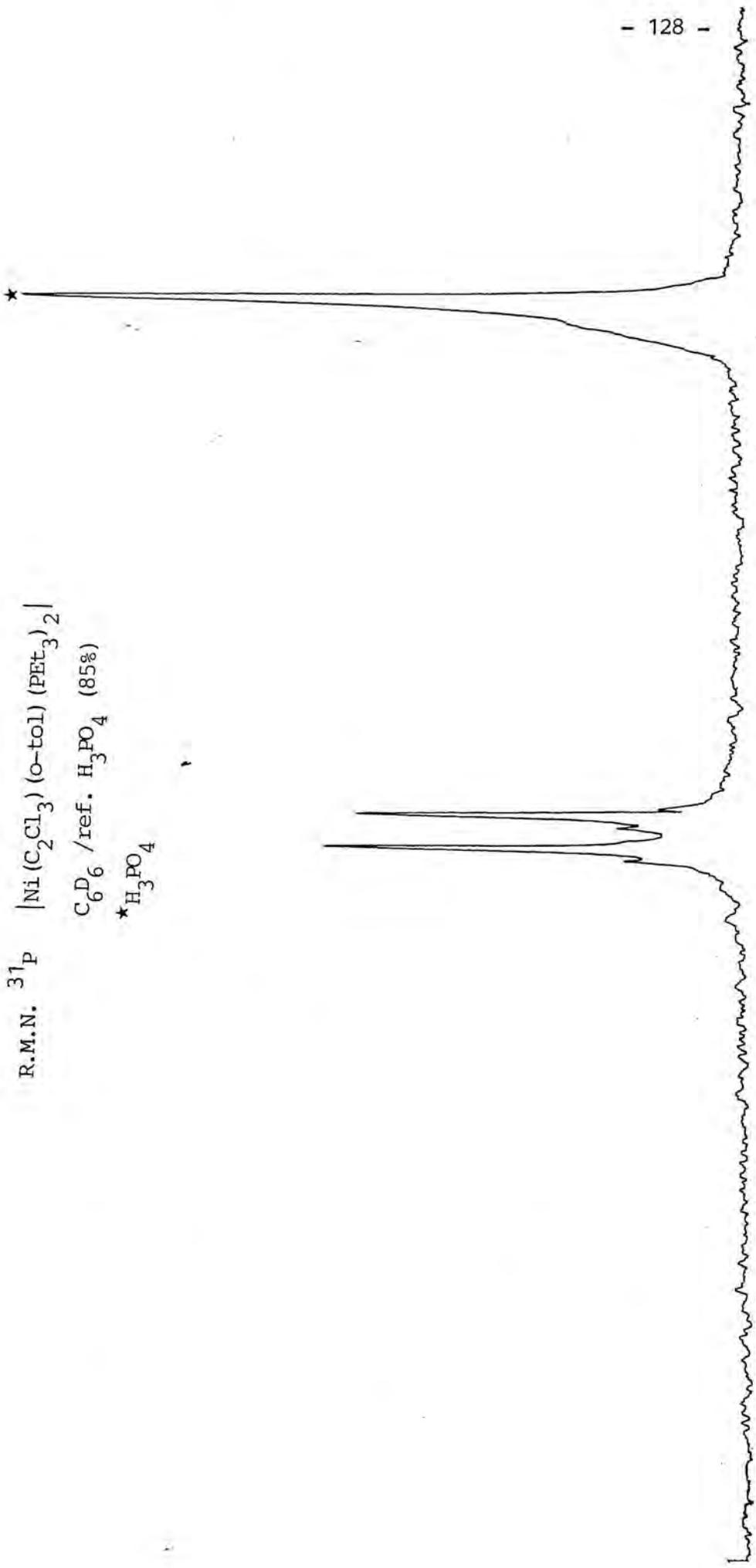
$\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}$



|NiCl (ms) dpe|

R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [  $^1\text{H}$  ]  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2|$   
 $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  / ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( -141 ppm P (Ome) $_3$  )

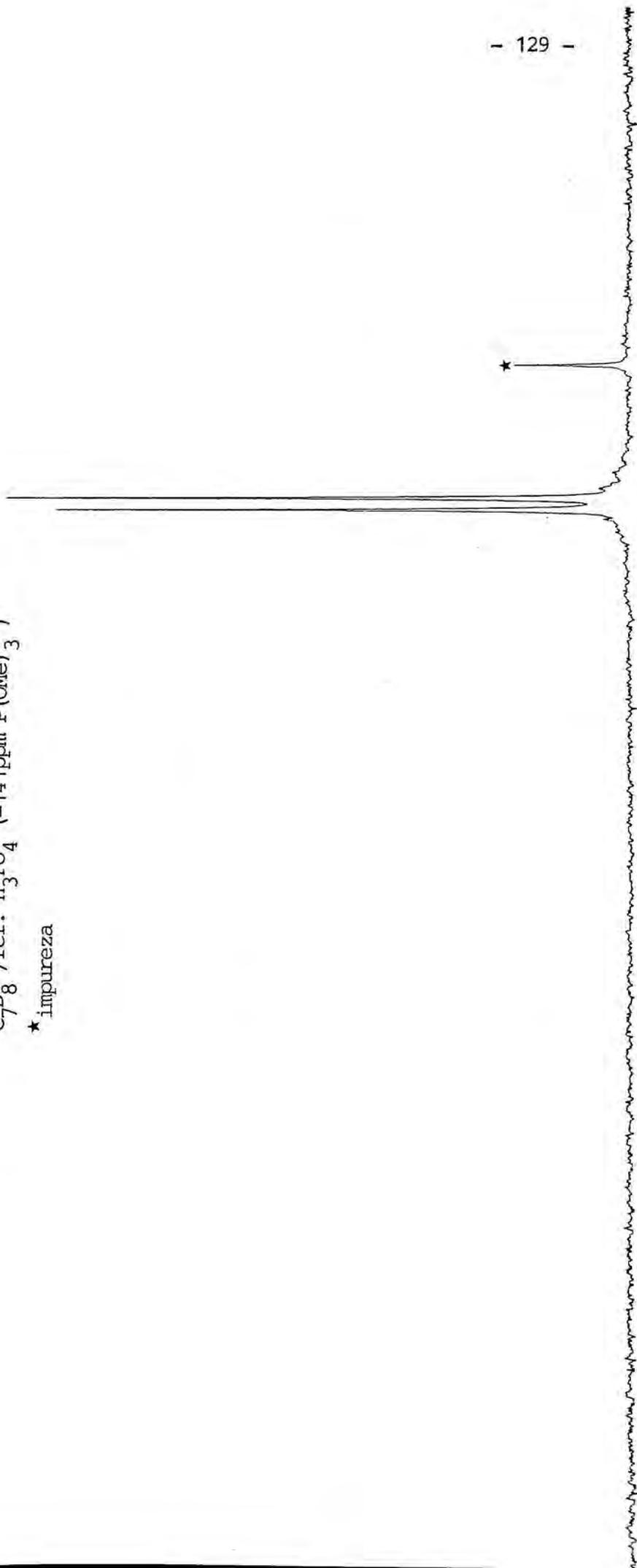
R.M.N.  $^{31}\text{P}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  / ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)  
\*  $\text{H}_3\text{PO}_4$



R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ]  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$

$\text{C}_7\text{D}_8$  / ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (-141 ppm P(OMe) $_3$ )

★ impureza

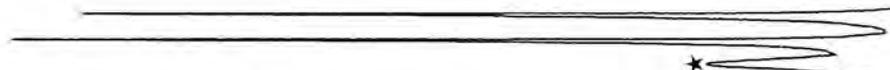


R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ] | Ni(o-tol)(Ph)(PEt $_3$ ) $_2$  |  
C $_6$ D $_6$  /ref. H $_3$ PO $_4$  (85%)  
\* H $_3$ PO $_4$

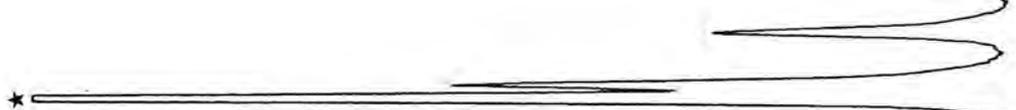


- 130 -

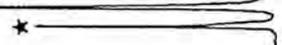
R.M.N.  $^{31}\text{P}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)  
★  $\text{H}_3\text{PO}_4$



R.M.N.  $^{31}\text{P}$  | Ni(o-ClPh) (o-tol) (PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> /ref. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%)  
★ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



R.M.N.  $^{31}\text{P}$  |Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) (ms) (PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> /ref. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%)  
\*H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



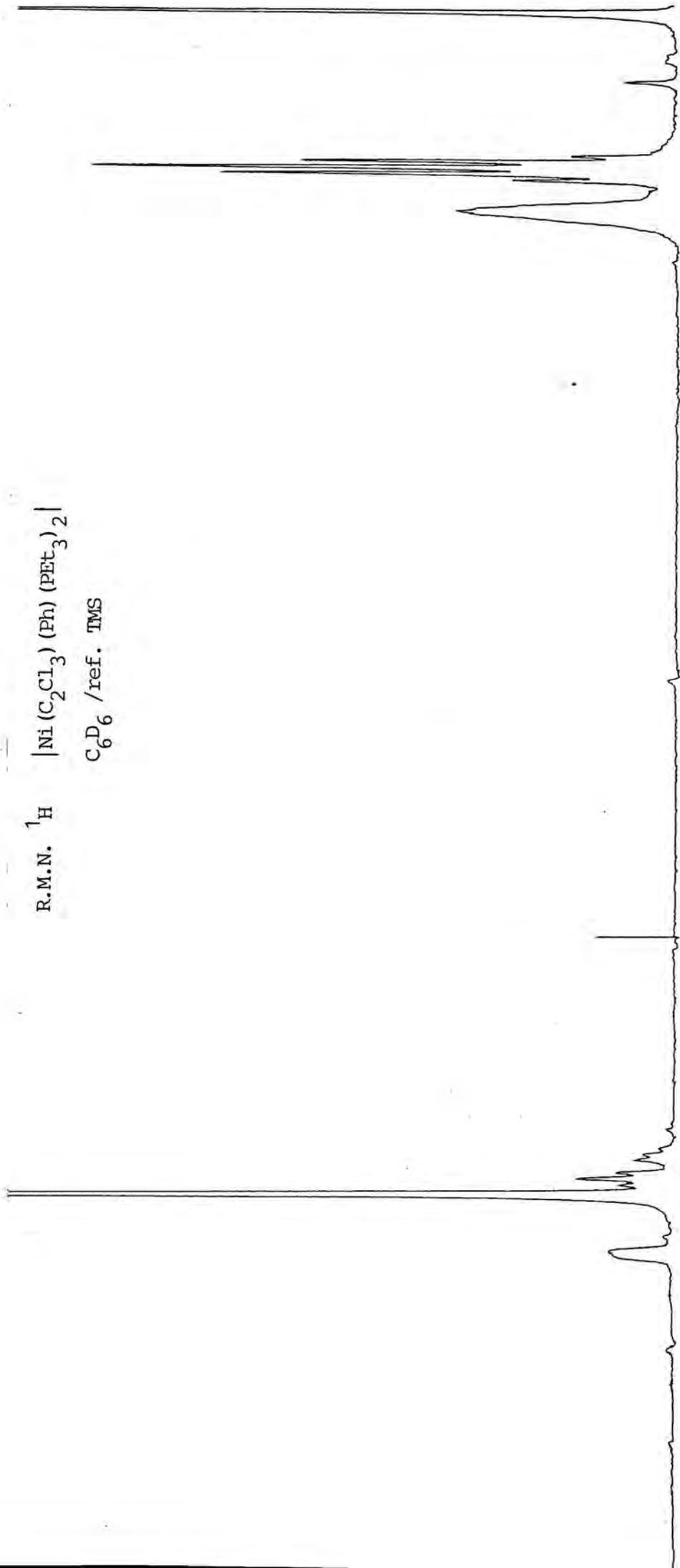
R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ]  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (-141ppm P(OMe) $_3$ )



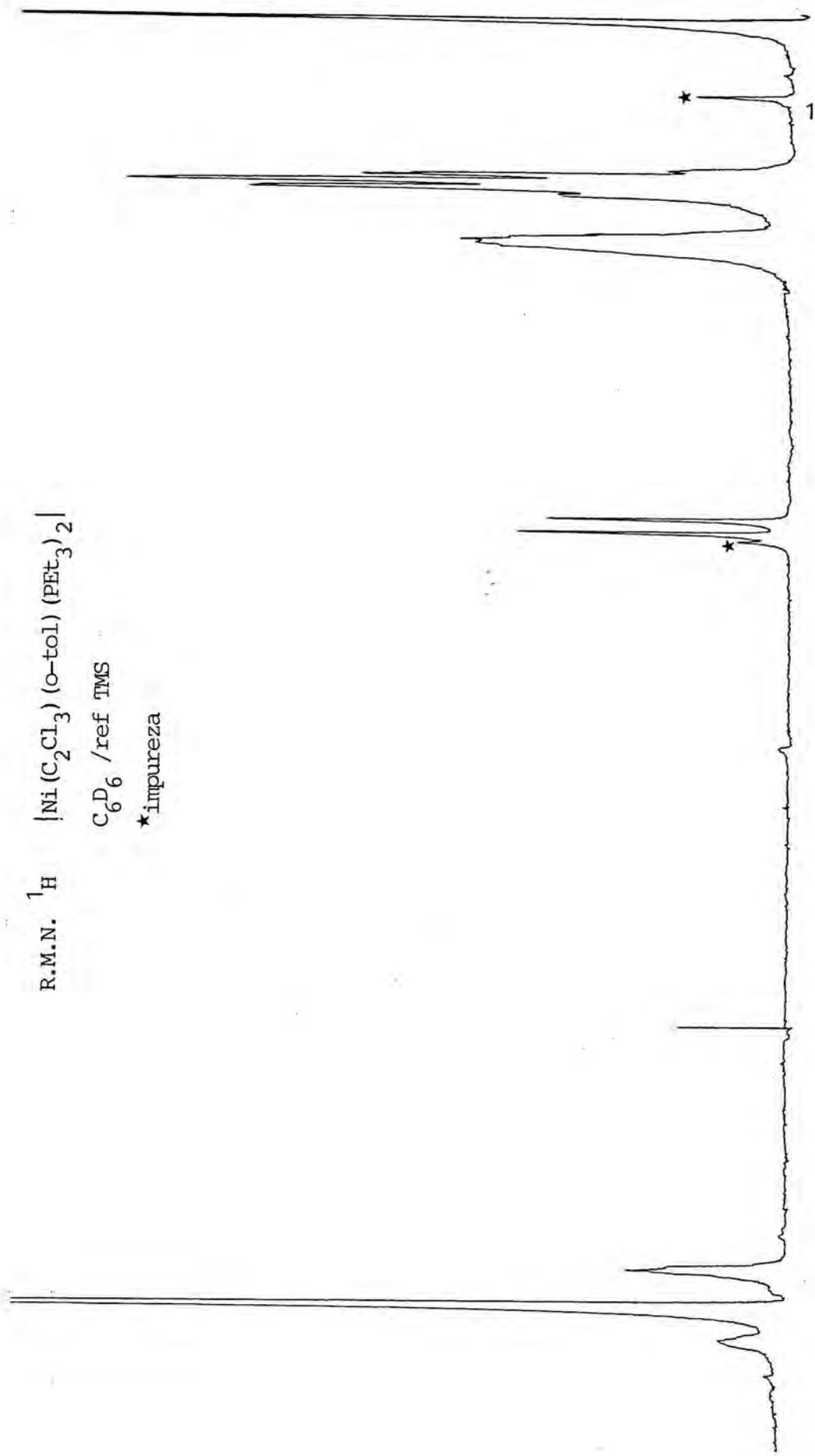
R.M.N.  $^1\text{H}$

$|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2|$

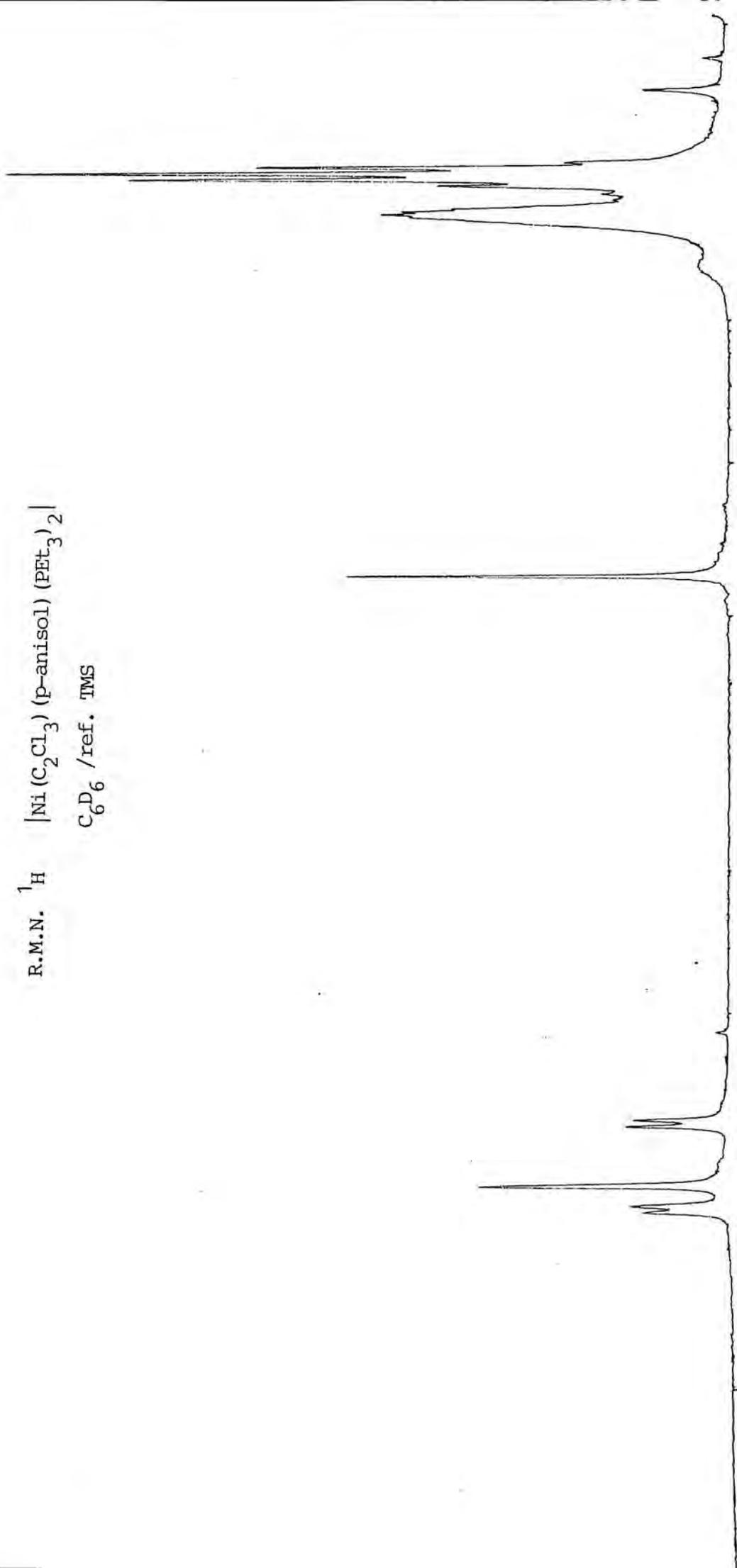
$\text{C}_6\text{D}_6$  /ref. TMS



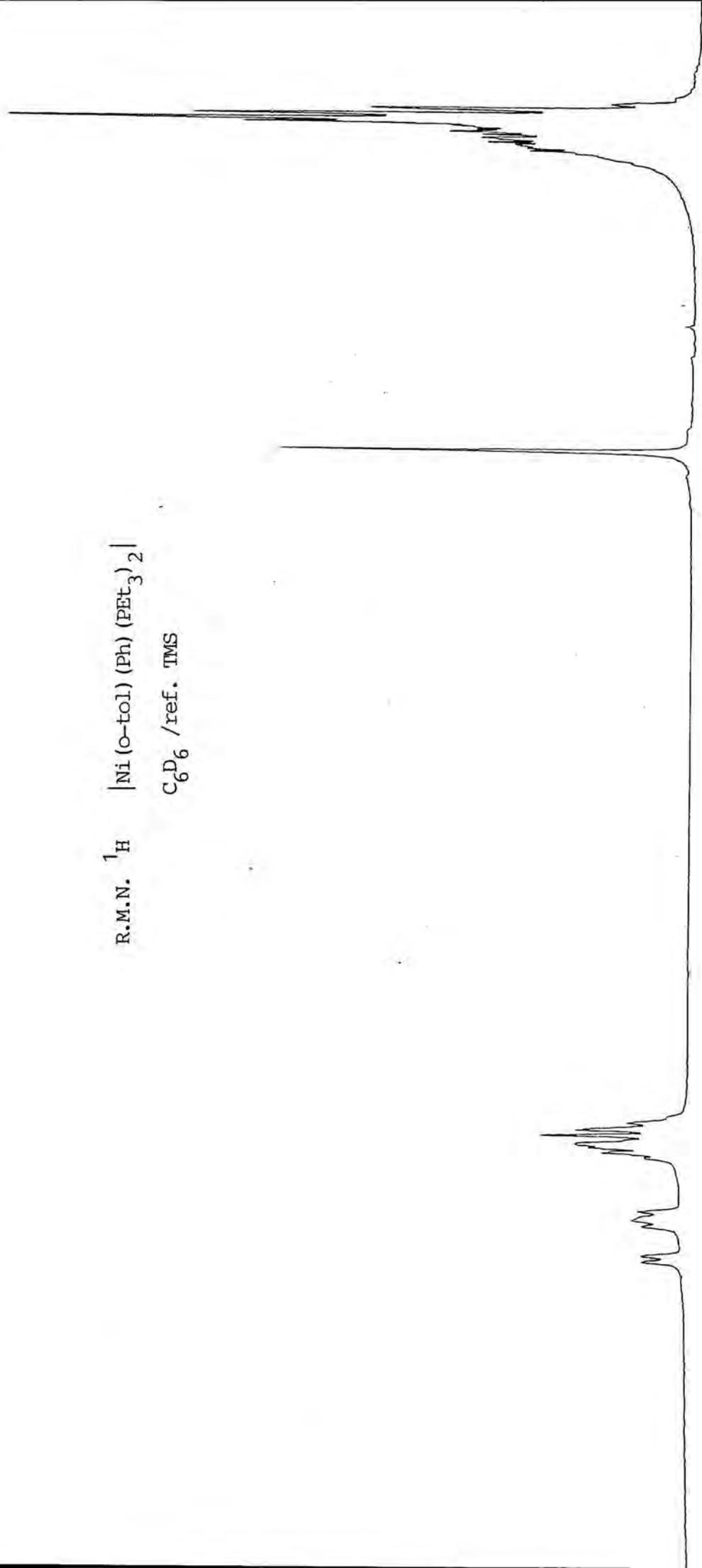
R.M.N.  $^1\text{H}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  / ref TMS  
\* impureza



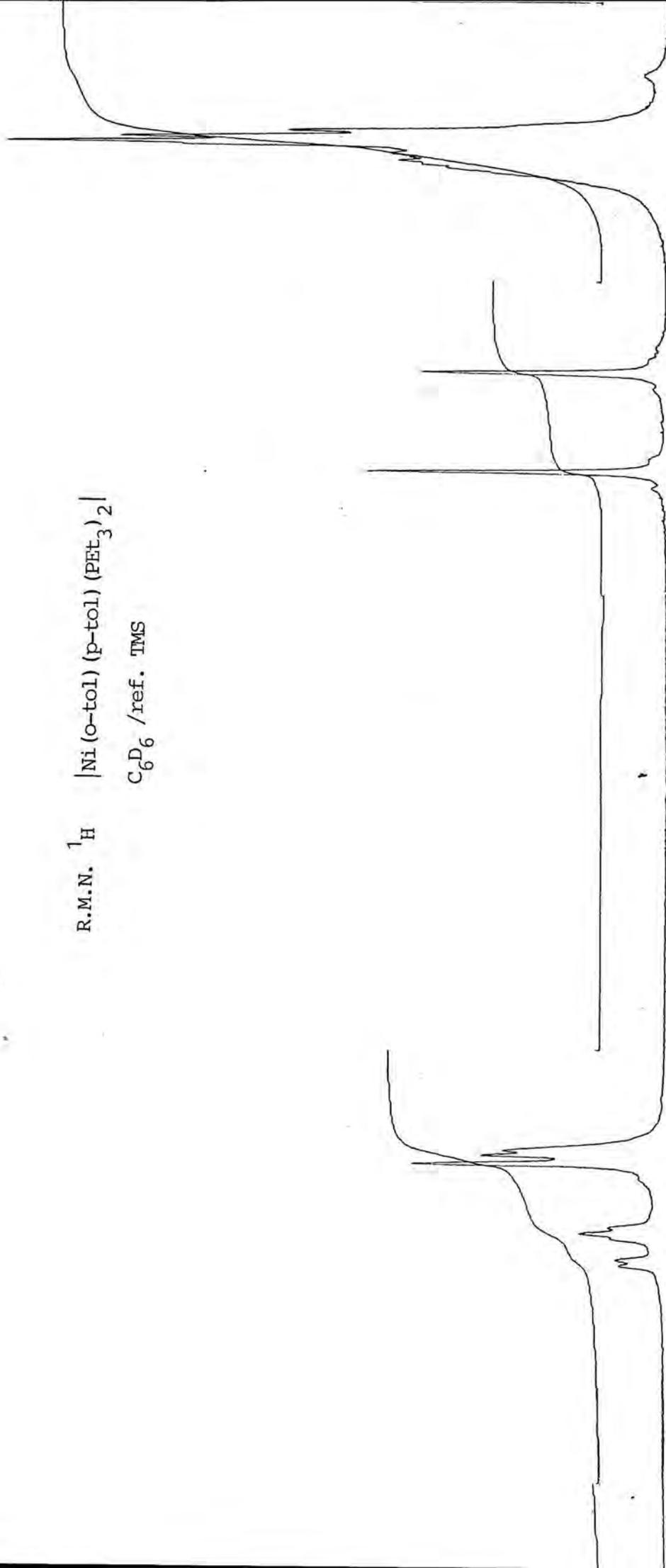
R.M.N.  $^1\text{H}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PET}_3)_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  / ref. TMS



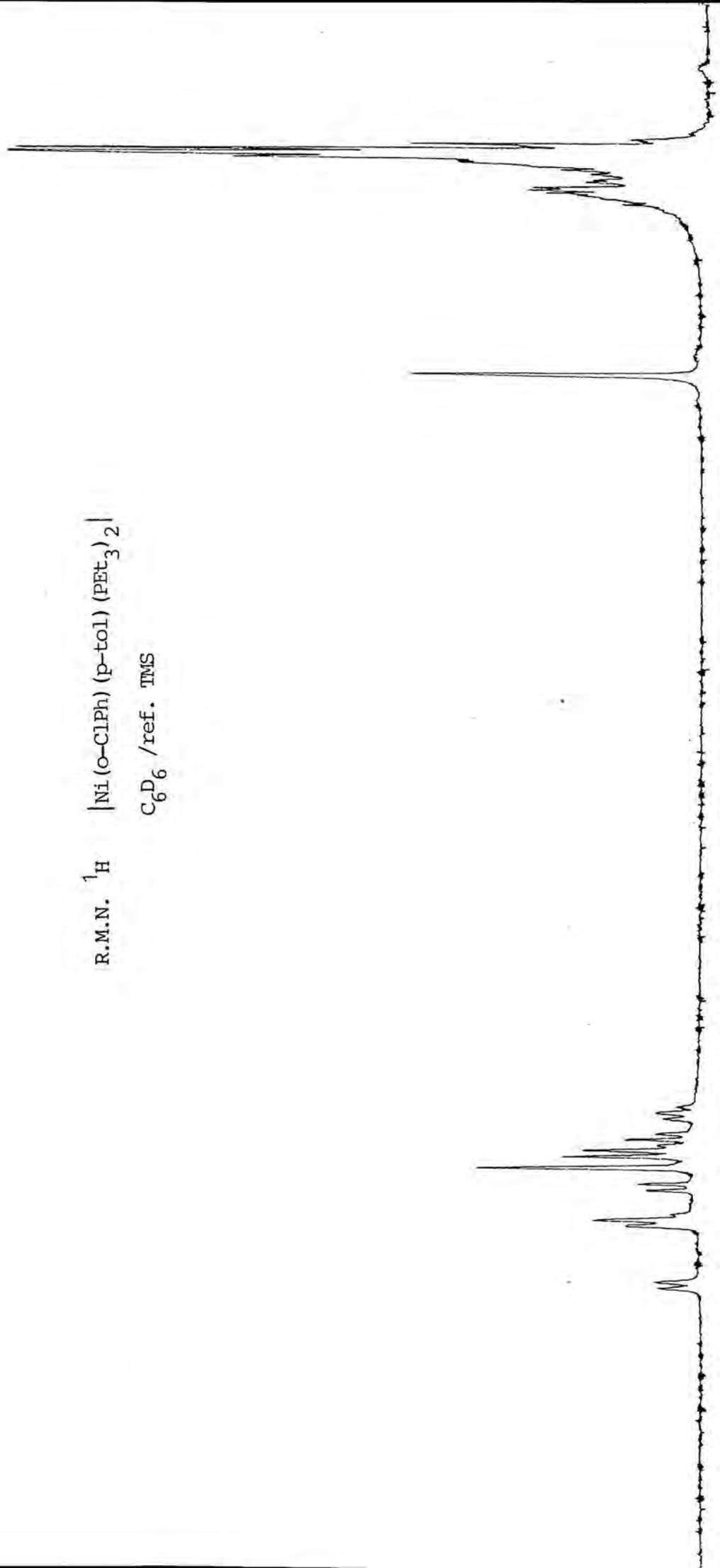
R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni (o-tol) (Ph) (PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> / ref. TMS



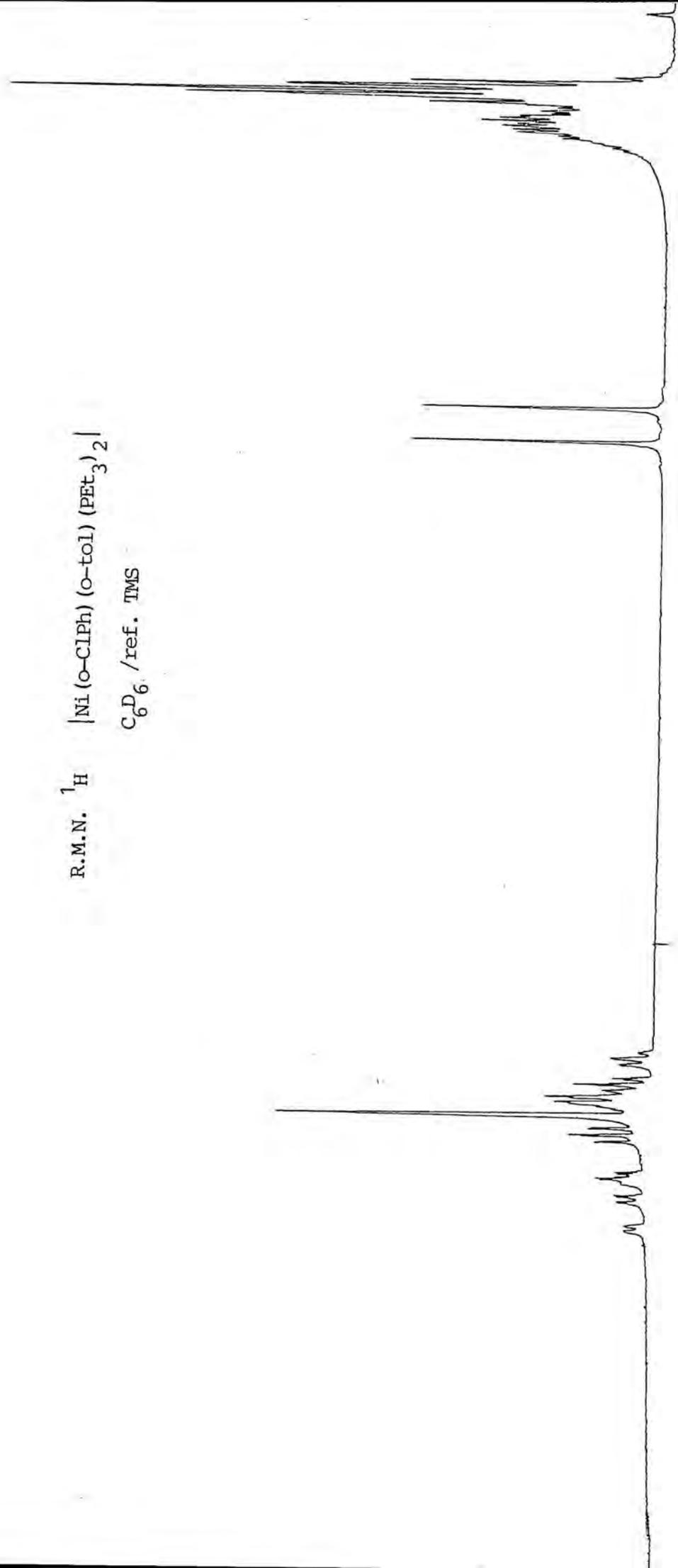
R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni(o-tol)(p-tol)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> /ref. TMS



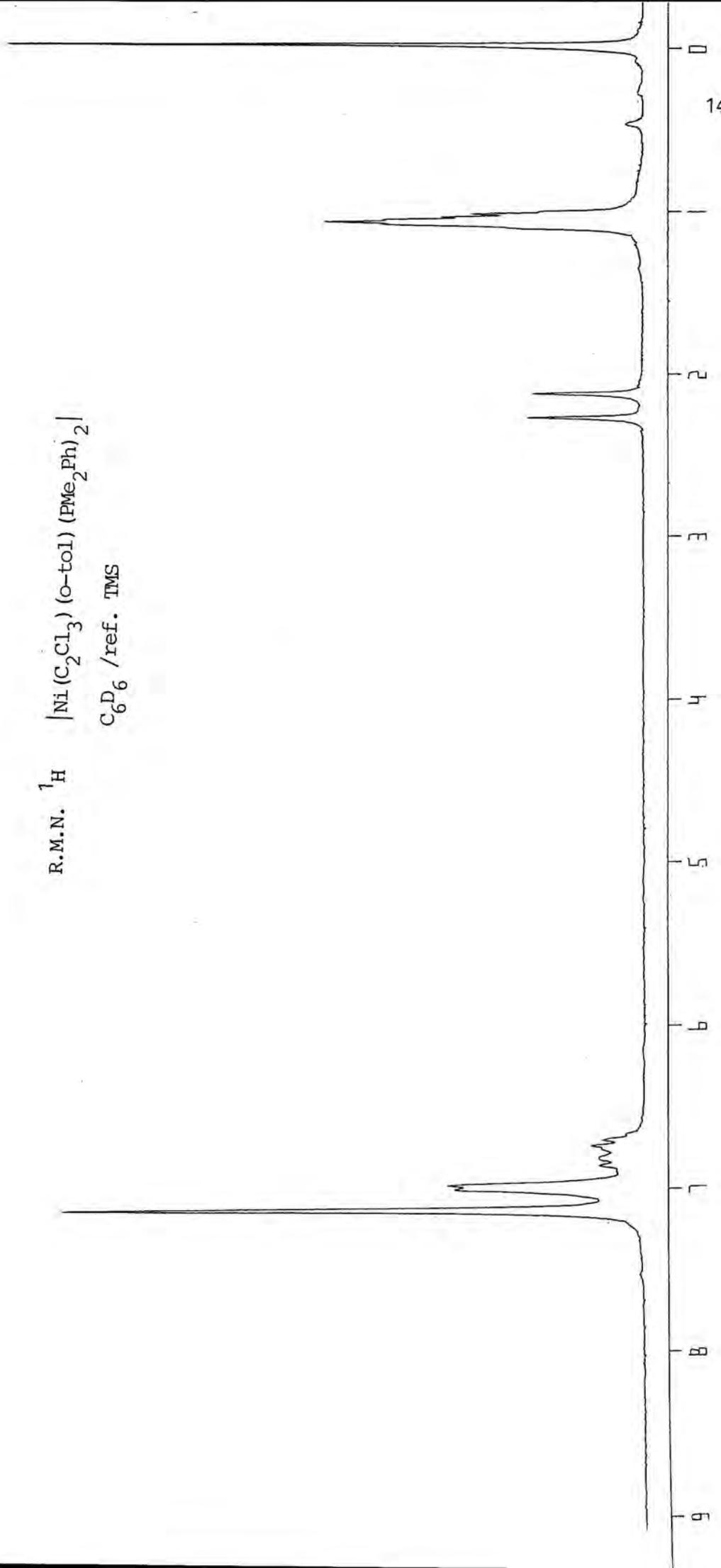
R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni(o-ClPh) (p-tol) (PET $_3$ ) $_2$  |  
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref. TMS



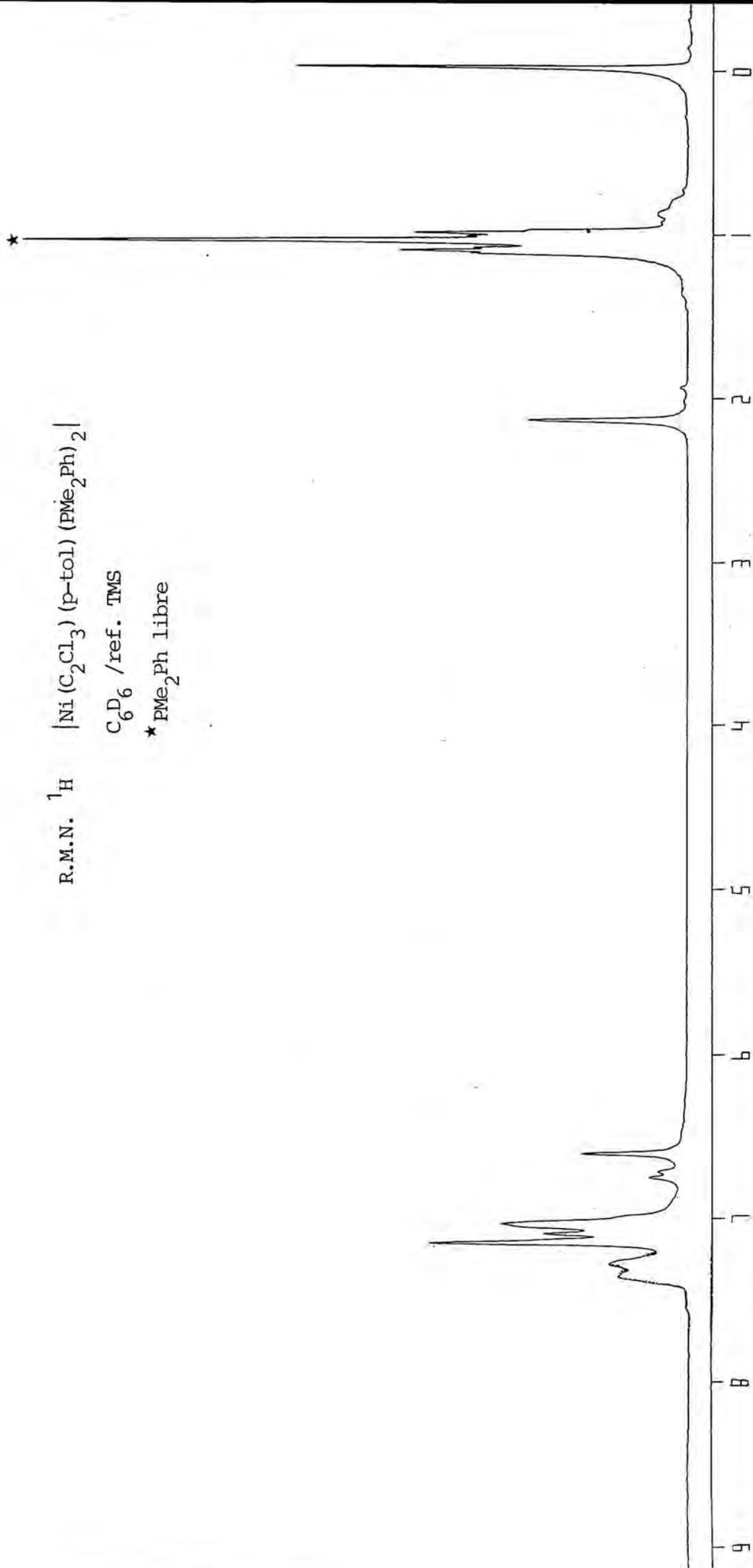
R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni(o-ClPh) (o-tol) (PET $_3$ ) $_2$  |  
C $_6$ D $_6$  / ref. TMS



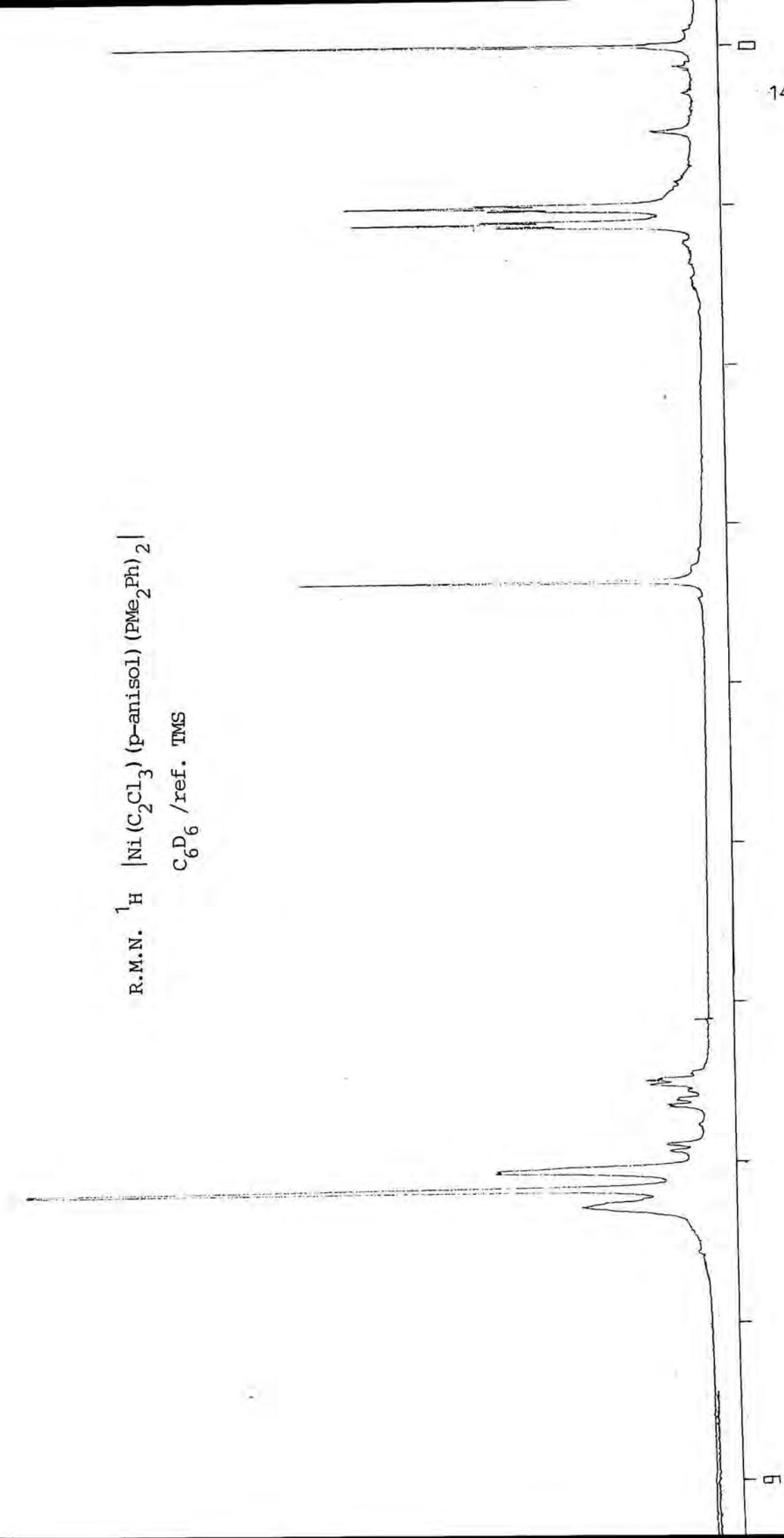
R.M.N.  $^1\text{H}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref. TMS



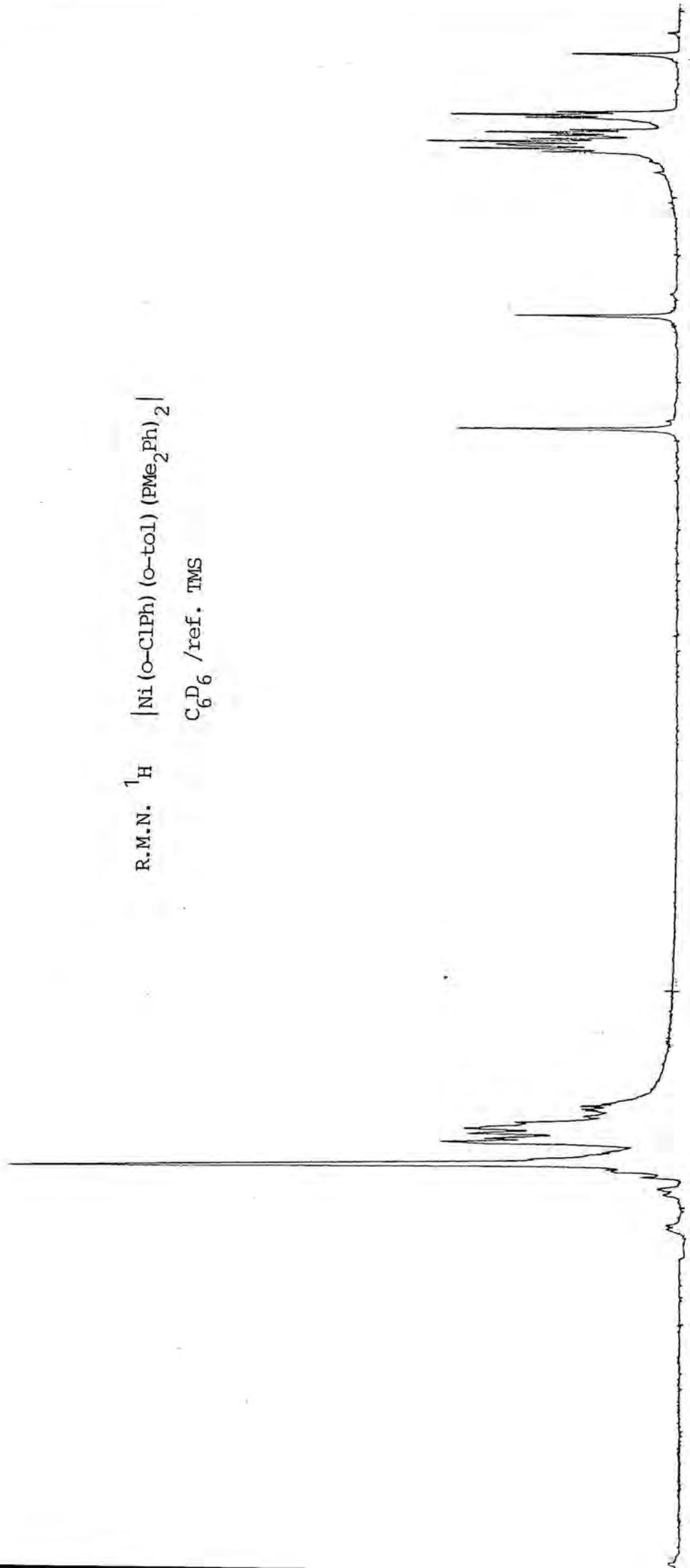
R.M.N.  $^1\text{H}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref. TMS  
\*  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre



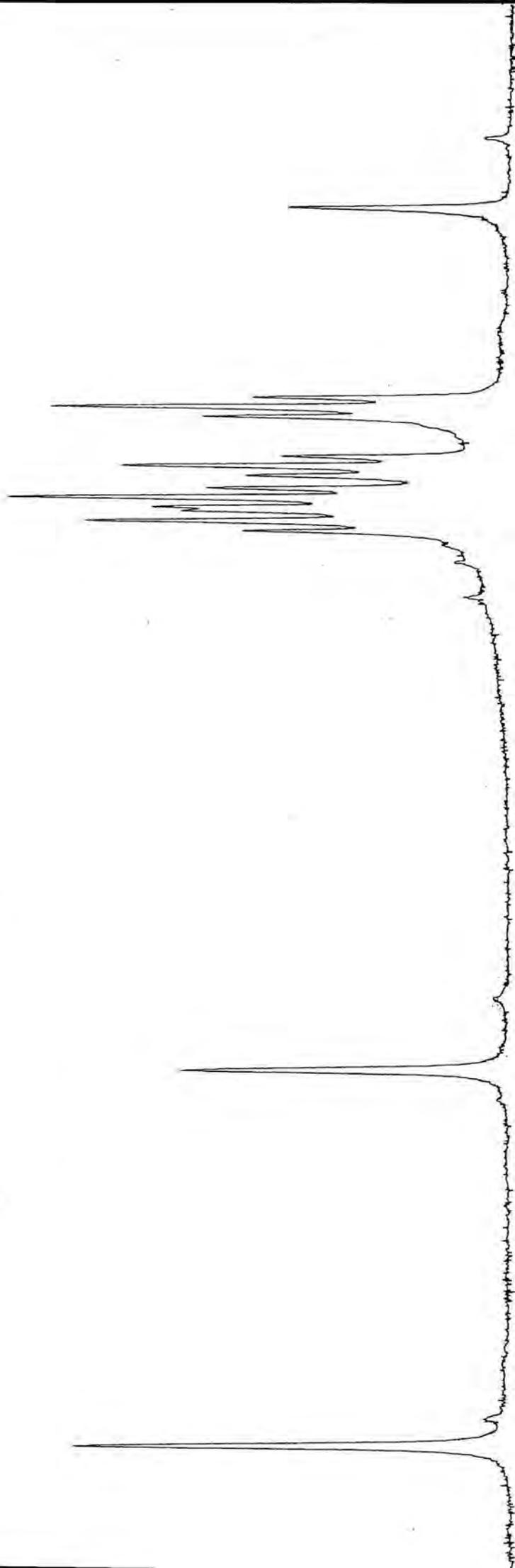
R.M.N.  $^1\text{H}$  |  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$  |  
 $\text{C}_6\text{D}_6$  / ref. TMS



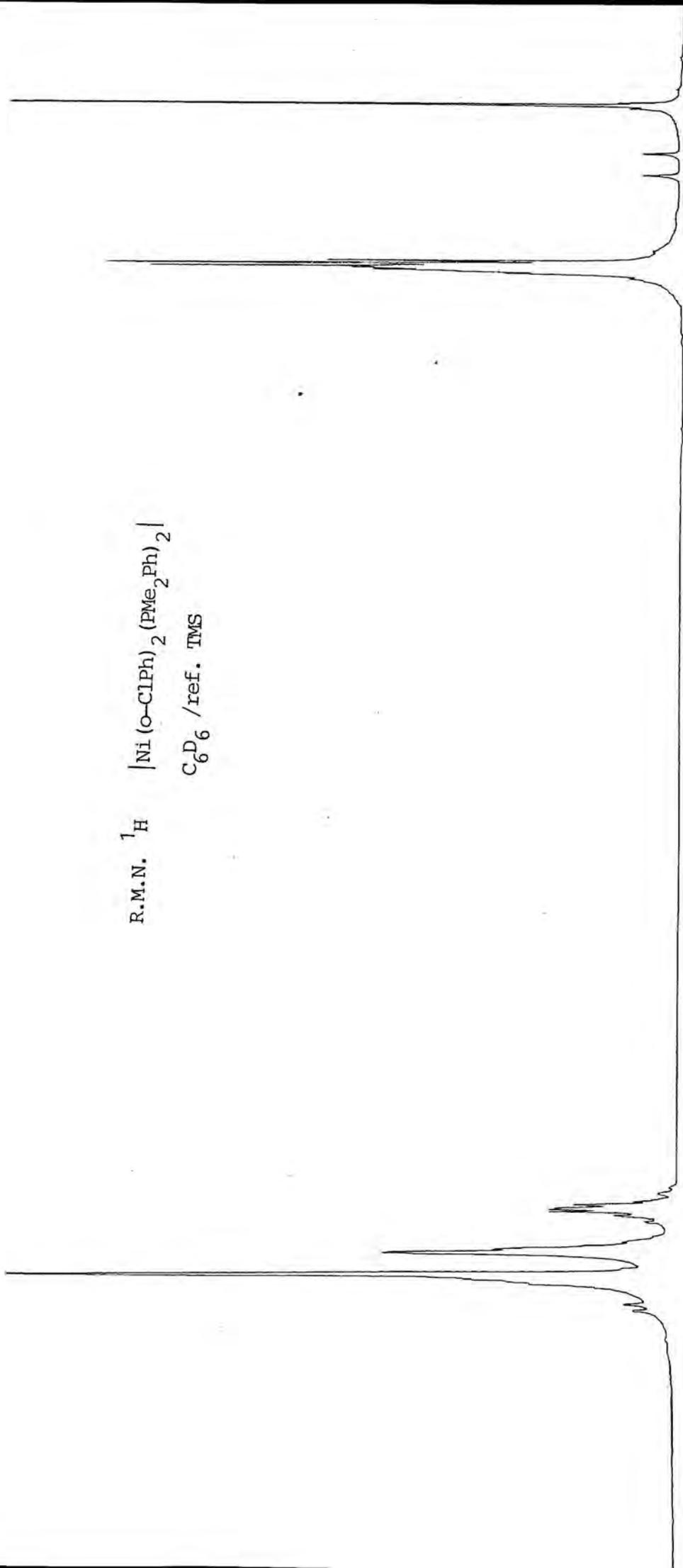
R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni (o-ClPh) (o-tol) (PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> /ref. TMS



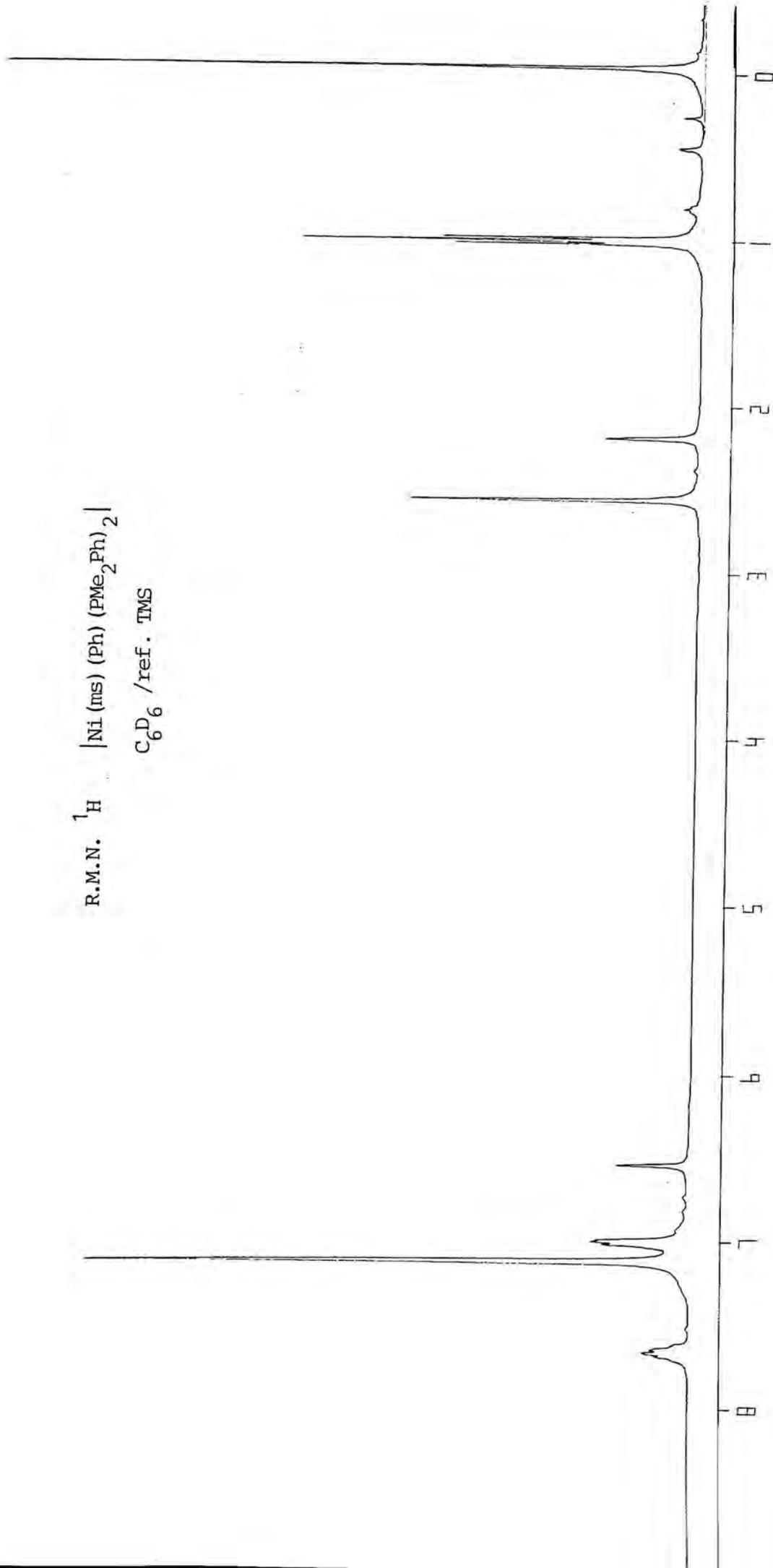
R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni(o-ClPh) (o-tol) (PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> / ref. TMS  
ampliación: 0-4 ppm



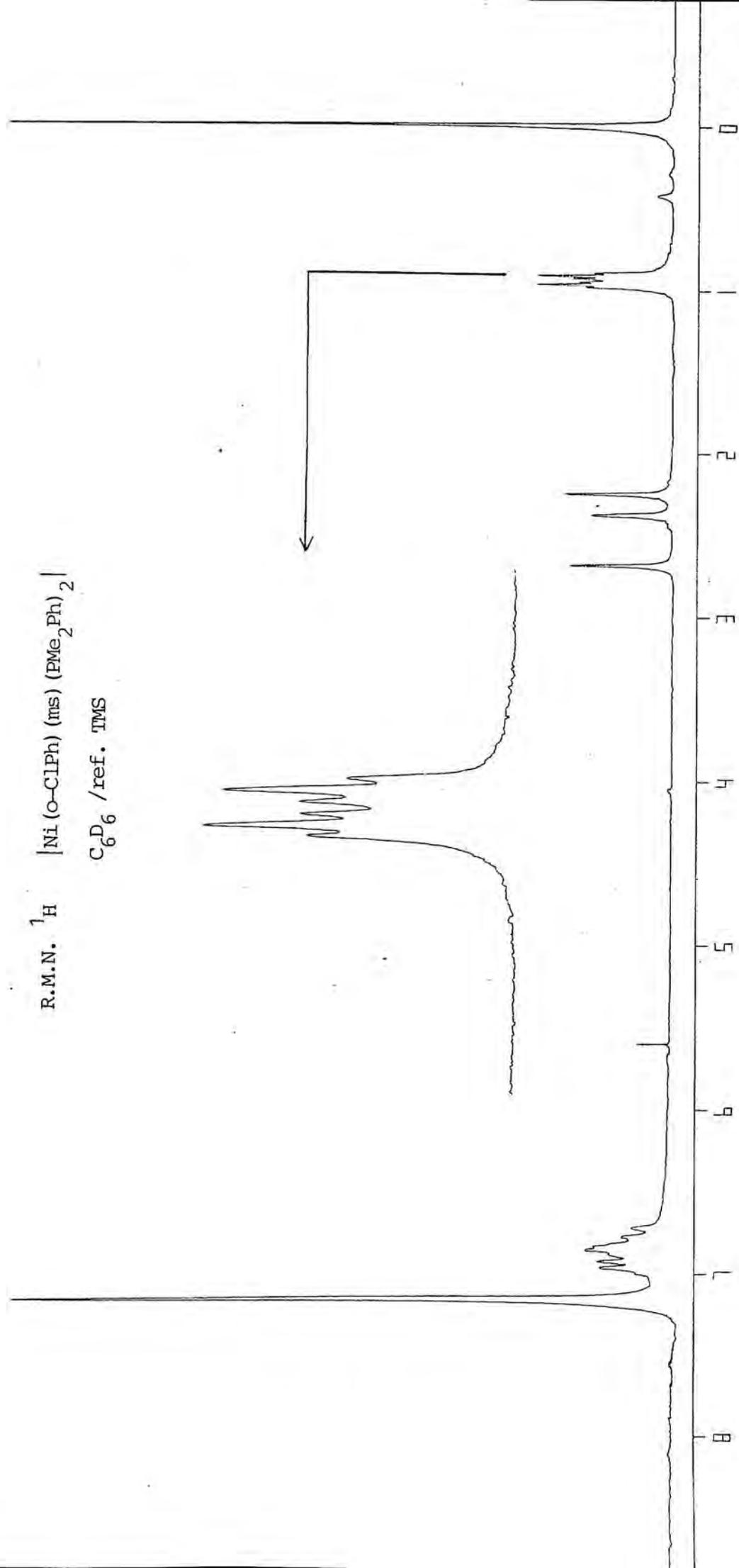
R.M.N.  $^1\text{H}$  |  $\text{Ni}(\text{o-ClPh})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$  |  
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref. TMS



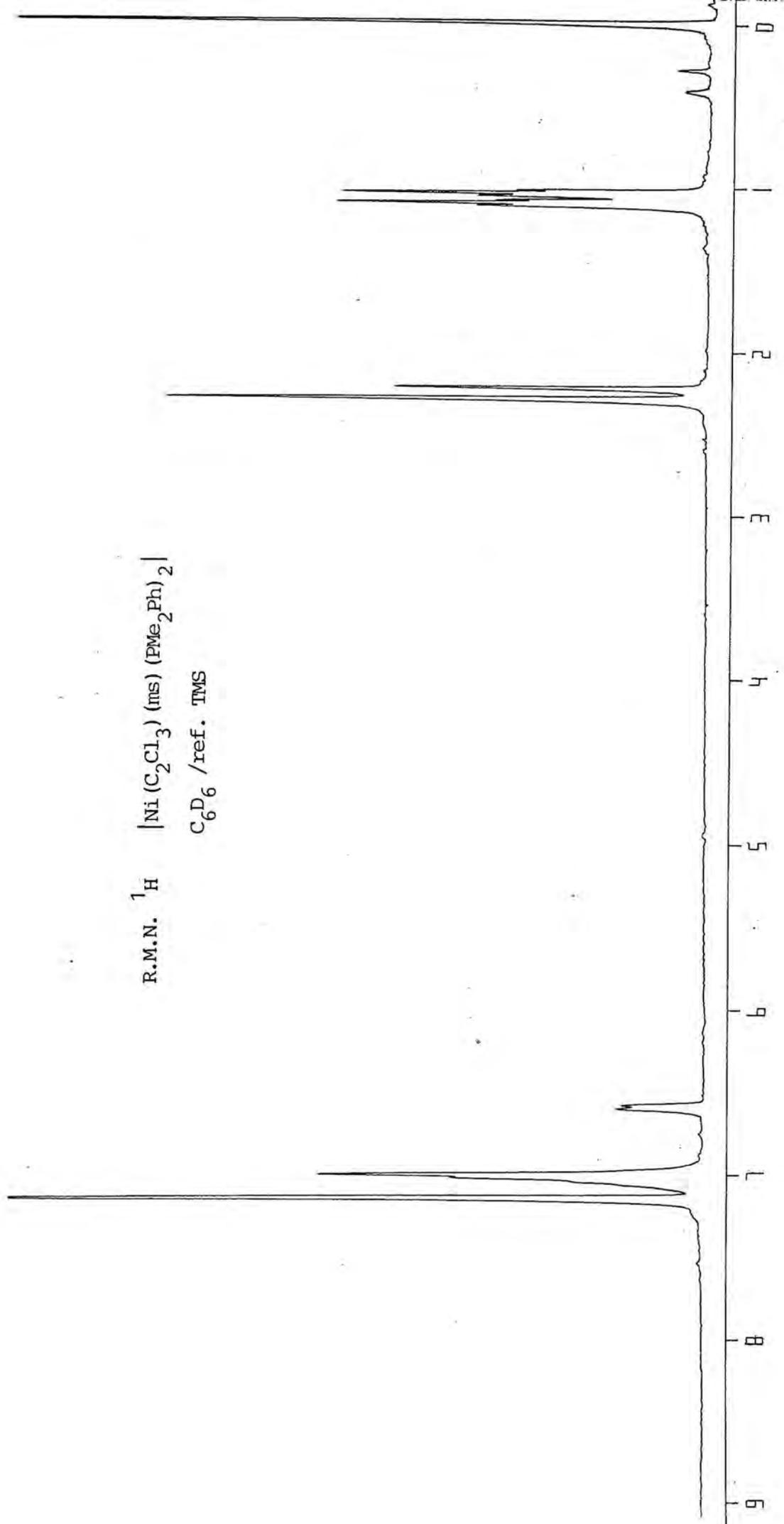
R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni (ms) (Ph) (PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> /ref. TMS



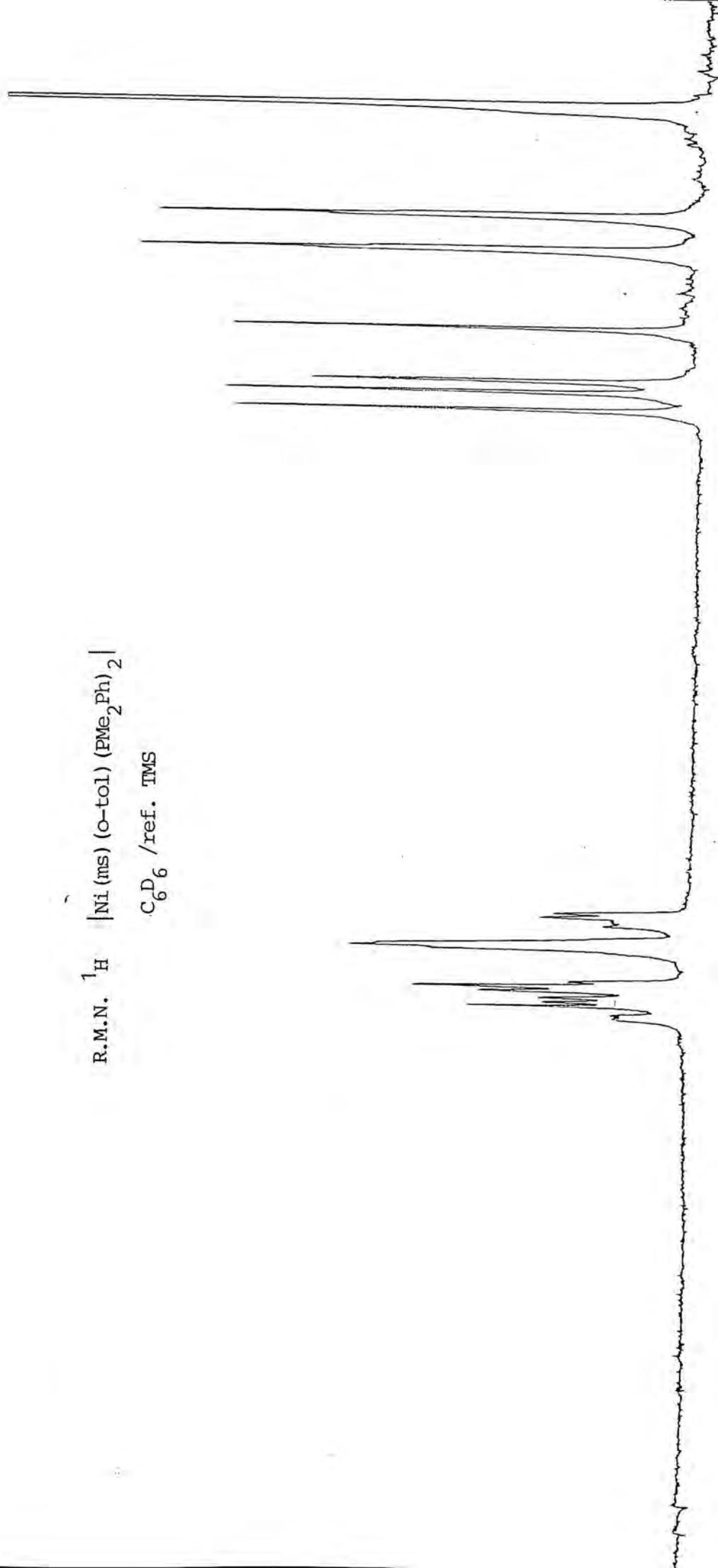
R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni(o-CIPh) (ms) (PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> / ref. TMS



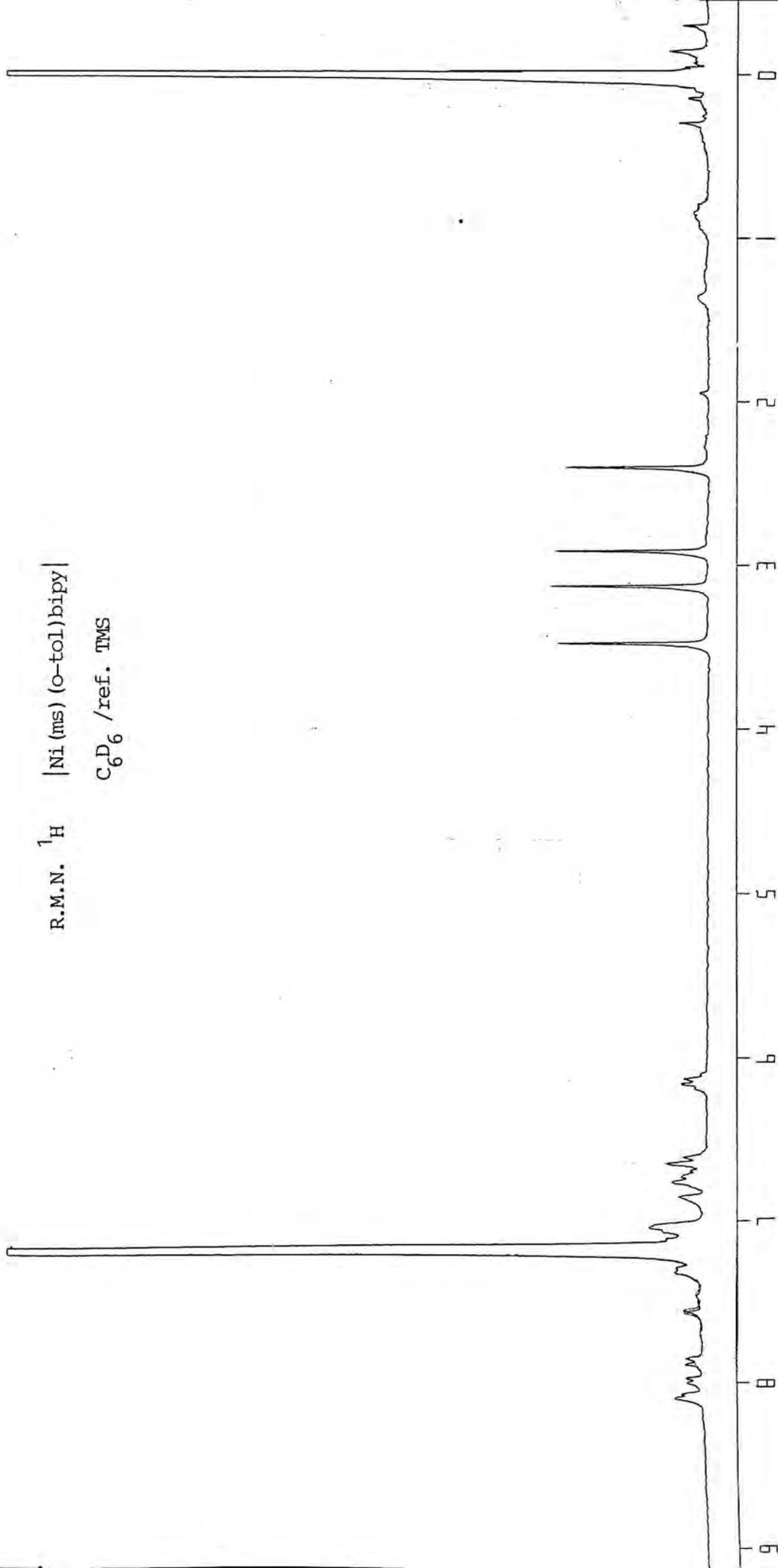
R.M.N.  $^1\text{H}$  |  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$  |  
 $\text{C}_6\text{D}_6$  / ref. TMS



R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni (ms) (o-tol) (PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> |  
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> / ref. TMS

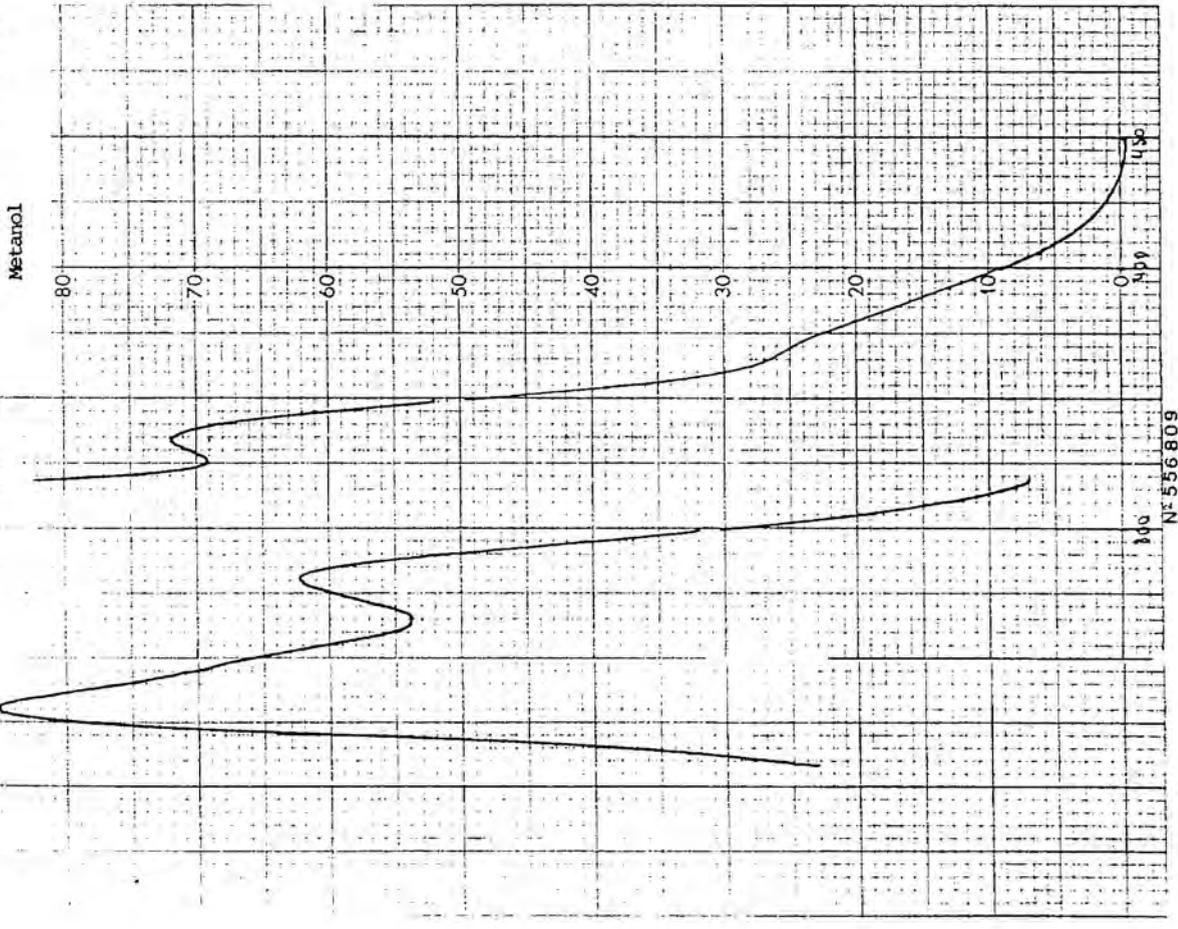


R.M.N.  $^1\text{H}$  | Ni (ms) (o-tol)bipy |  
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref. TMS

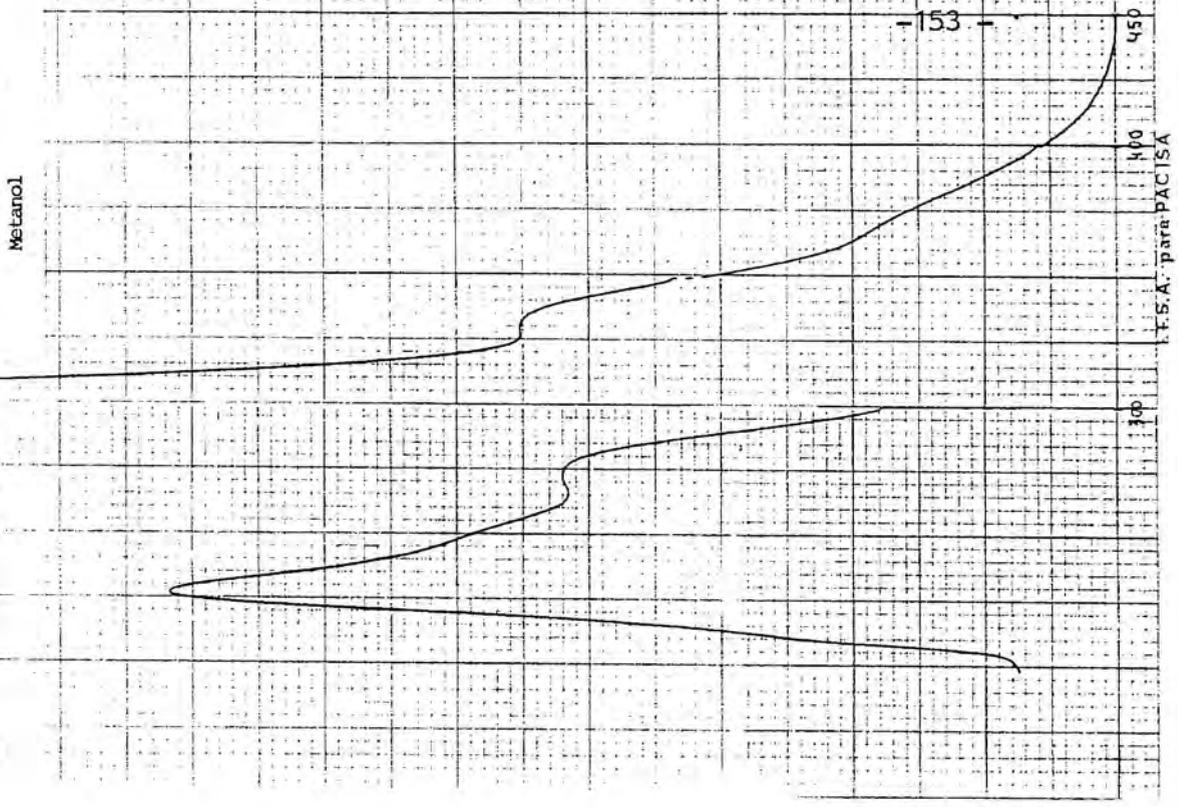


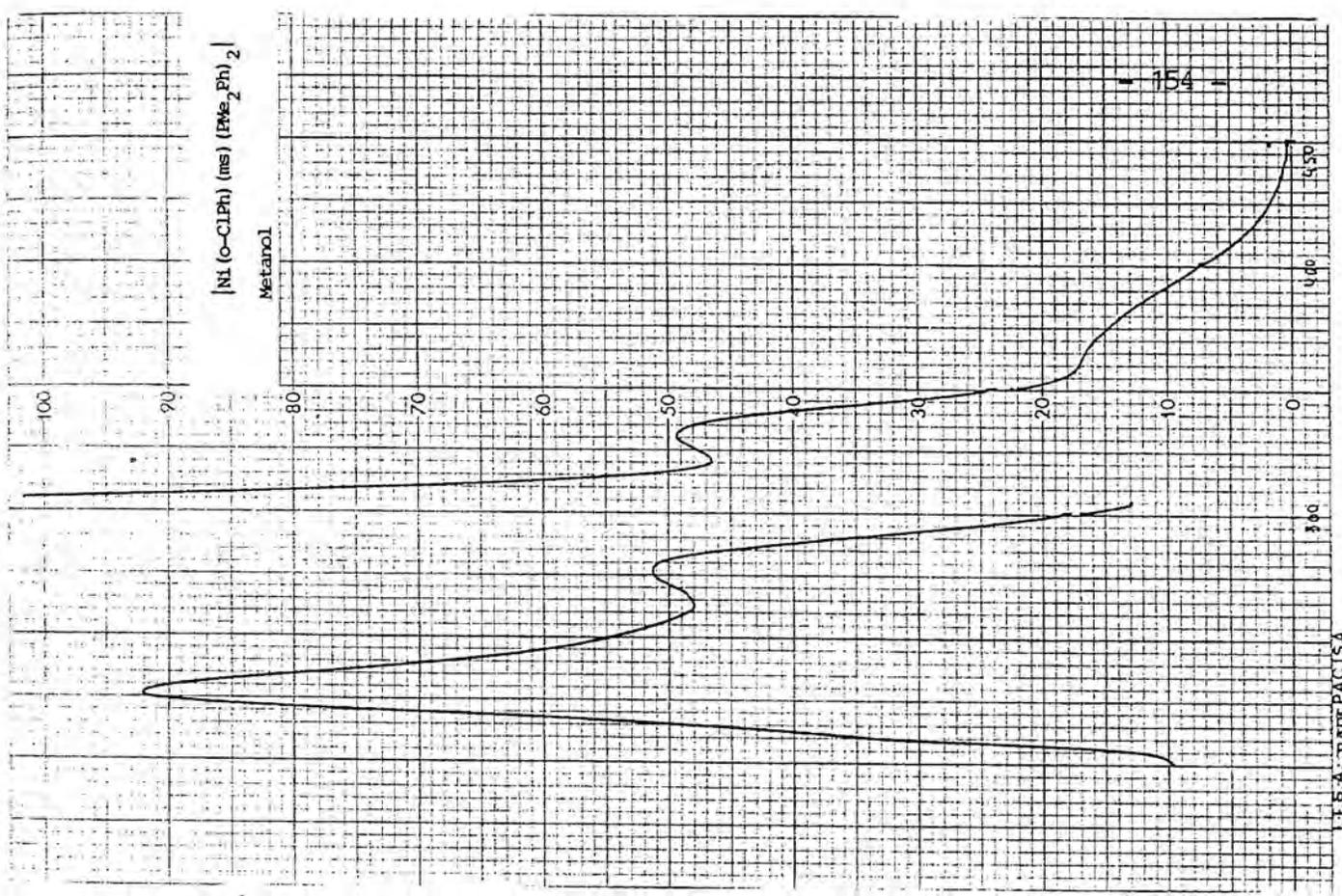
100

$|\text{NI (ms) (o-tol.) (PMe}_2\text{Ph)}_2|$

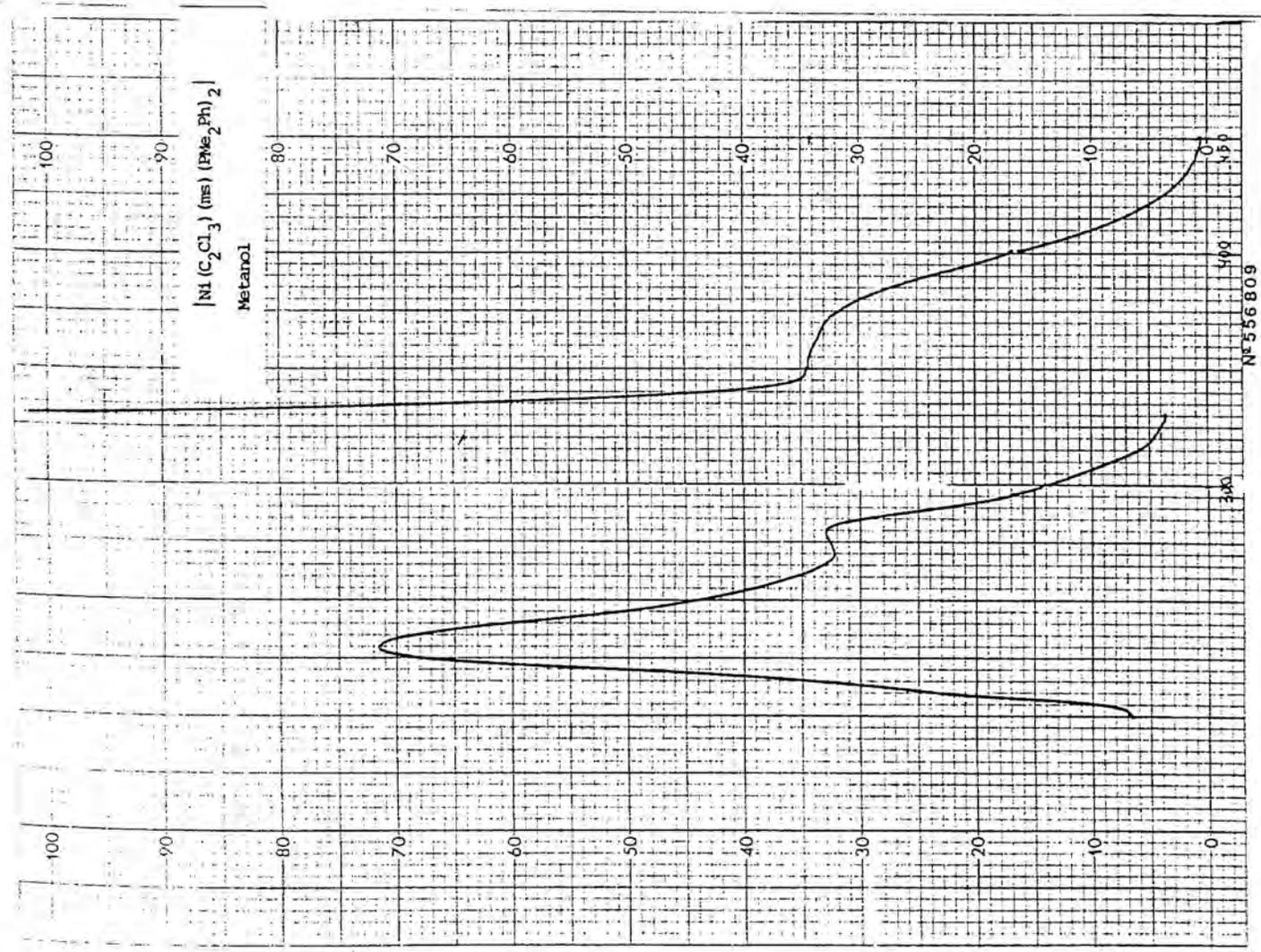


$|\text{NI (ms) (Ph) (PMe}_2\text{Ph)}_2|$



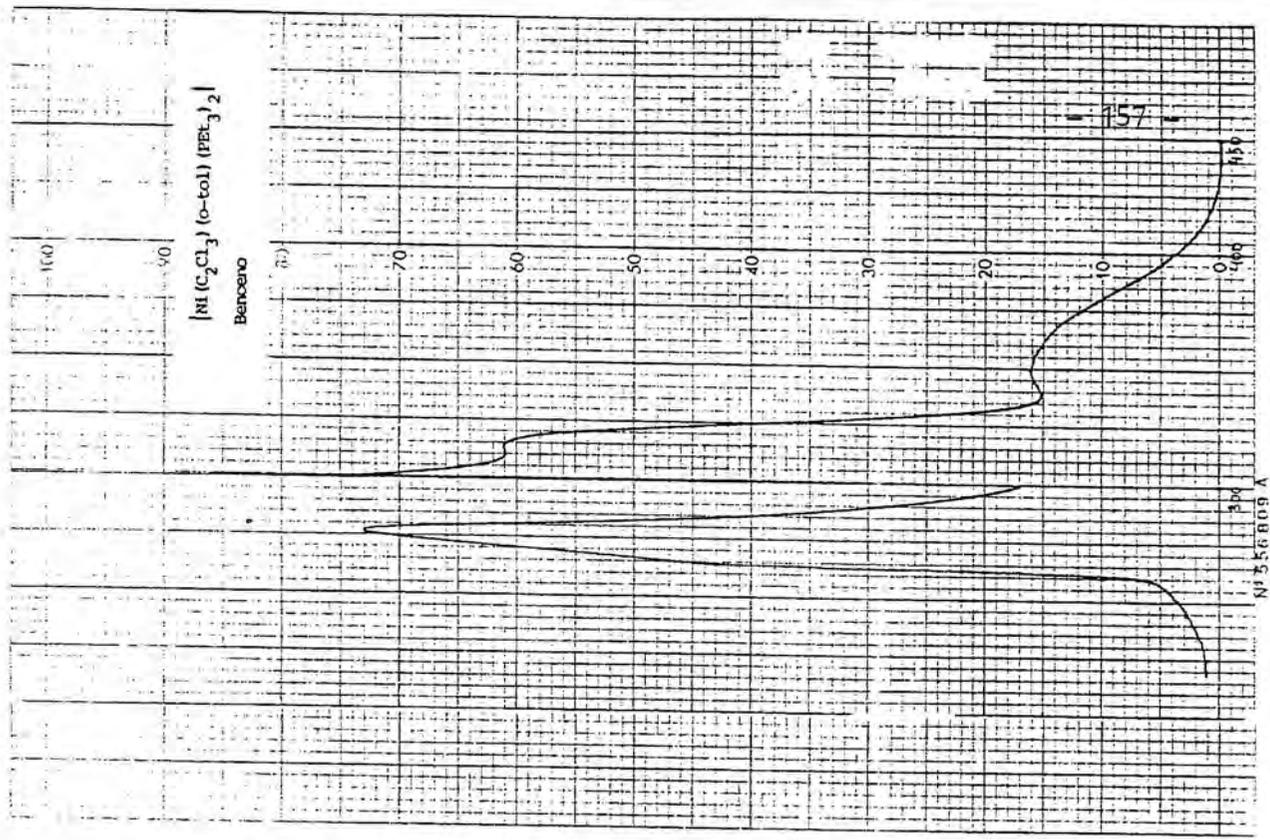
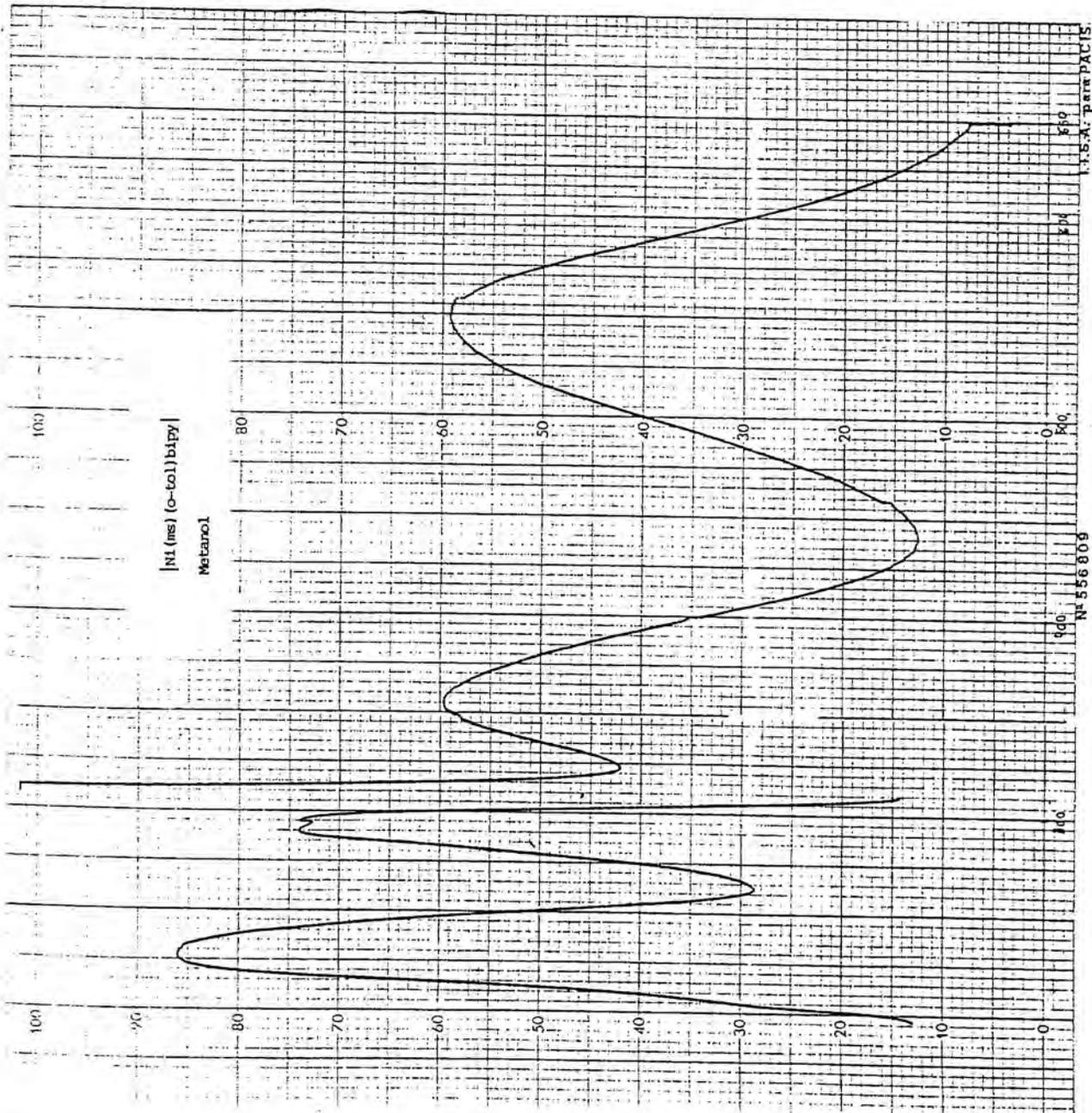


U.S.A. para PACISA









CAPITULO 5

5 - REACCIONES DE SUSTITUCIÓN DE LIGANDO FOSFINA EN COMPLEJOS  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Las ecuaciones de velocidad de los procesos de sustitución en complejos planocuatros de tipo  $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ , donde M es un ión  $d^8$ , suelen describirse según una expresión del tipo

$$v = k_{\text{obs}} [\text{M}] \qquad k_{\text{obs}} = k_1 + k_2 [\text{Y}]$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  se interpretan como correspondientes a dos mecanismos paralelos de tipo asociativo:  $k_2$ , relacionado con un proceso de ataque directo del ligando entrante Y sobre el complejo planocuatros; y  $k_1$ , relacionado con un proceso de intercambio en el que el paso determinante es la sustitución del ligando saliente por moléculas de disolvente.

El mecanismo asociativo está favorecido en estos complejos de  $16e^-$  al estar desocupadas las posiciones de coordinación perpendiculares al plano del complejo, favoreciéndose la formación de un intermedio pentacoordinado, que en base a los resultados experimentales se considera con geometría de bipirámide trigonal (17), (91), (92).

Las reacciones de sustitución aniónica en complejos organometálicos planocuatros  $[\text{NiXRL}_2]$  han sido objeto de gran número de estudios. (No obstante se mantiene en algunas cuestiones cierta controversia entre distintos autores). Para complejos con ligandos R poco voluminosos se admite el modelo de un mecanismo asociativo, que justifica los dos términos  $k_1$  y  $k_2$  observados; pero para complejos que contienen ligandos R muy voluminosos se encuentra una ley de velocidad en la que el término  $k_2$  se hace muy pequeño, o prácticamente desaparece en determinadas condiciones de la reacción de sustitución (disolvente, grupo entrante). En este caso un ataque directo del ligando entrante sobre el átomo central está poco favorecido, debido al impedimento estérico existente en el complejo, y es cuando el mecanismo solvolítico reflejado en el término  $k_1$  de la ley de velocidad, que es independiente de la concentración y de la naturaleza del ligando entrante, es el determinante de la velocidad de reacción. El hecho de que exista este término  $k_1$  en la ley de velocidad, implica la formación de un intermedio asociado al disolvente en mayor o menor grado que reaccione rápidamente con el grupo entrante para formar el producto de sustitución.

R. Romeo y colaboradores (109), (110), (111) estudian el comportamiento de los complejos  $\text{cis-}|\text{PtXRL}_2|$ , donde R = mesitilo o orto-tolilo, e interpretan la reacción de sustitución de X vía un mecanismo disociativo, con la formación de un intermedio tricoordinado que estaría estabilizado por los sustituyentes en posición orto presentes en el ligando R. Este modelo estaría apoyado por la desaparición del término  $k_2$  en la ley de velocidad, la disminución del valor  $k_1$  al aumentar la concentración del ligando saliente y la poca sensibilidad al aumento de la capacidad coordinadora del disolvente.

No obstante, H. Kelm y colaboradores (112) interpretan la misma reacción de sustitución en complejos con ligandos voluminosos como un proceso asociativo en el que el disolvente llega a coordinarse directamente al complejo, mecanismo que estaría apoyado por la disminución de la velocidad de reacción al aumentar el impedimento estérico en el complejo y por los valores negativos de los volúmenes de activación observados para estas reacciones.

Estos ejemplos ponen de manifiesto que las reacciones de sustitución en complejos planocuadrados constituyen un campo sometido a revisiones continuas, señalándose multitud de alternativas mecanísticas. Es posible, sin embargo, que la mayor parte de ellas puedan ser interpretadas en última instancia formando parte de vías asociativas. En cualquier caso, los procesos son mucho más sutiles como para permitir la discusión de resultados experimentales con modelos simples basados en generalizaciones amplias (113).

Las reacciones de sustitución del ligando fosfina en complejos  $|\text{MXRL}_2|$ ,  $|\text{MX}_2\text{L}_2|$  ó  $|\text{MR}_2\text{L}_2|$  no han sido tan estudiadas como las reacciones de sustitución aniónica.

Las reacciones de sustitución de  $\text{PPh}_3$  por  $\text{PPh}_2\text{Me}$  y  $\text{PPhMe}_2$  han sido estudiadas sobre el complejo  $|\text{NiBr(o-tol)(PPh}_3)_2|$  por Y. Nakamura y colaboradores (114) quienes indican que el factor determinante de la reacción es estérico. También A. Yamamoto y colaboradores (62) han estudiado las reacciones de intercambio del ligando bipy ó  $\text{PEt}_3$  por difosfinas en los complejos  $|\text{NiMe}_2\text{L}_2|$  proponiendo una expresión de velocidad de segundo orden.

En este Departamento, los resultados obtenidos por J. Vinaixa (14), (15) en las reacciones de sustitución de complejos  $|\text{CoR}_2\text{L}_2|$  indican que

el control de las reacciones de sustitución es debido al factor electrónico, cuando se trata de intercambio entre fosfinas pequeñas.

En este trabajo se han estudiado las reacciones de sustitución de ligando fosfina en complejos organometálicos de Ni(II) del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  y  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Las reacciones de sustitución se llevaron a cabo en atmósfera de  $\text{N}_2$ , utilizando como disolvente el benceno ya que es el disolvente donde los compuestos son térmicamente más estables y solubles, y puede mantenerse la temperatura de reflujo durante varias horas sin que la descomposición del organometálico impida la observación del proceso. Se descartaron los disolventes clorados ya que los complejos en los que existen dos sustituyentes orgánicos se descomponen rápidamente al disolverlos en estos. La separación de los distintos productos de las reacciones se puede conseguir aprovechando la distinta solubilidad de los productos en etanol.

Los datos experimentales de las reacciones de sustitución de ligandos fosfina están recogidas en las tablas 5.1 y 5.4.

Cuando ambos ligandos orgánicos tienen un sustituyente en posición orto ( $\text{R}' = o\text{-tolilo}$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{Cl}_3$ ), no se observa sustitución de los ligandos fosfina en ninguno de los casos ensayados (reacciones 1 y 2 de la tabla 5.1), recuperándose prácticamente la totalidad del producto de partida después de mantener la reacción a reflujo durante 15 horas.

Cuando sólo uno de los ligandos orgánicos tiene un sustituyente en posición orto, se observa sustitución de ligando fosfina. La trietilfosfina sustituye completamente a la dimetilfenilfosfina en el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (reacción 3 de la tabla 5.1) mientras que la dimetilfenilfosfina sustituye sólo parcialmente a la trietilfosfina en el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  (reacción 4 de la tabla 5.1) en las mismas condiciones. En este último caso también se pudo observar que la reacción de sustitución de fosfina en este tipo de complejos es muy lenta. Si se suspende la reacción a las 7 horas se recupera además del producto con dos fosfinas distintas, algo del complejo inicial de trietilfosfina; mientras que si se suspende la reacción a las 15 horas se encuentra solamente, con muy bajo rendimiento, el producto procedente de la sustitución parcial de la fosfina  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ .

Tabla 5.1 - Reacciones de sustitución

$|\text{NiXR}_2|$  ó  $|\text{NiRR}'\text{L}_2| + \text{L}'$  en benceno a reflujo en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

	X ó R'	R	L	(mol L' / mol Ni) L'	Tiempo (h)	Organometálico recuperado a)
1	R' = o-tolilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	(6) $\text{PET}_3$	15	$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $
2	R' = o-tolilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PET}_3$	(6) $\text{PMe}_2\text{Ph}$	15	$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2 $
3	R' = p-tolilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	(6) $\text{PET}_3$	15	$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2 $ b)
4	R' = fenilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PET}_3$	(10) $\text{PMe}_2\text{Ph}$	15	$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph}) $ c)
5	X = Cl	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	(6) $\text{PET}_3$	15	$ \text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2 $
6	X = Cl	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PET}_3$	(10) $\text{PMe}_2\text{Ph}$	15	$ \text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph}) $ $ \text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $ d)
7	R' = o-tolilo	mesitilo	bipy	(6) $\text{PMe}_2\text{Ph}$	15	e)

a) En la cromatografía de la solución se detecta en todos los casos pequeñas cantidades de producto de acoplamiento R-R', salvo en reacción 5 y 6, así como fosfina y óxido de fosfina.

b) Rendimiento reacción: 30%.

c) Rendimiento reacción: 20%.

d) Proporción  $|\text{NiXR}_2| : |\text{NiXRLL}'| = 1 : 4$ .

e) Solo se recupera producto de acoplamiento R-R' y solución azul de  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}|$ .

Estos resultados experimentales apoyan un mecanismo asociativo para las reacciones de sustitución de ligando fosfina en estos complejos. Cuando ambos ligandos tienen sustituyentes voluminosos en posición orto estará muy dificultado el ataque directo del grupo fosfina al complejo para formar el intermedio pentacoordinado, ya que las dos posiciones axiales están bloqueadas. Pero cuando solo uno de los ligandos tiene sustituyentes en orto, la formación del intermedio pentacoordinado es posible al quedar bloqueada una sola de las posiciones axiales y con ello el desarrollo de la reacción.

Paralelamente a la reacción de sustitución se produce la descomposición parcial de los organometálicos estudiados. El proceso de descomposición de compuestos organometálicos de este tipo se produce mediante un paso previo de disociación de fosfina (como se discutirá más adelante). Dado que no se observa intercambio de ligando, pero sí algo de descomposición en las reacciones de sustitución ensayadas (reacciones 1 y 2 de la tabla 5.1) puede considerarse que el mecanismo de sustitución disociativo no es aplicable a los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  aquí estudiados.

La adición de una fosfina libre sobre solución en  $\text{C}_6\text{D}_6$  de  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  a temperatura ambiente no produce ensanchamiento en las señales observadas en el R. M. N. de  $^1\text{H}$ , lo que indica que el intercambio a  $20^\circ\text{C}$  prácticamente no se produce (figuras 5.1, 5.2 y 5.3). El espectro del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , en ausencia de fosfina libre, muestra un ensanchamiento en todas sus señales que podría ser debido a la descomposición de una parte del organometálico, con formación de pequeñas cantidades de Ni paramagnético. La adición de fosfina elimina el ensanchamiento. Este comportamiento descarta que el ensanchamiento observado en la solución inicial se deba a equilibrios entre especies tetraédricas y planocuatradas, que no debería ser sensible a la presencia de fosfina libre.

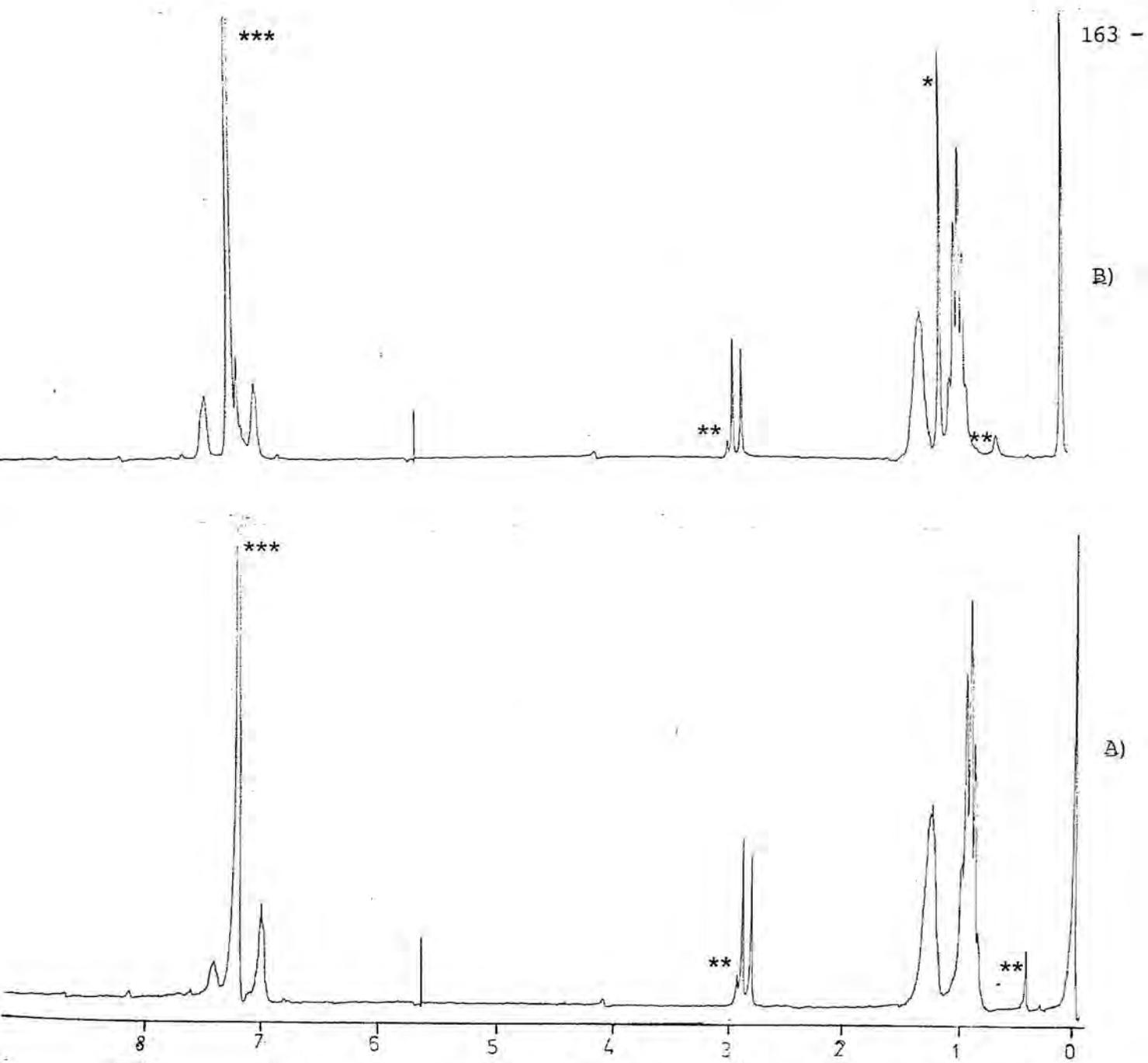


Figura 5.1

R.M.N.  $^1\text{H}$   $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PEt}_3)_2|$   $^{***}\text{C}_6\text{D}_6$  /ref. TMS  
 A) sin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  Libre  
 B) con  $^*\text{PMe}_2\text{Ph}$  Libre  
 \*\*impureza

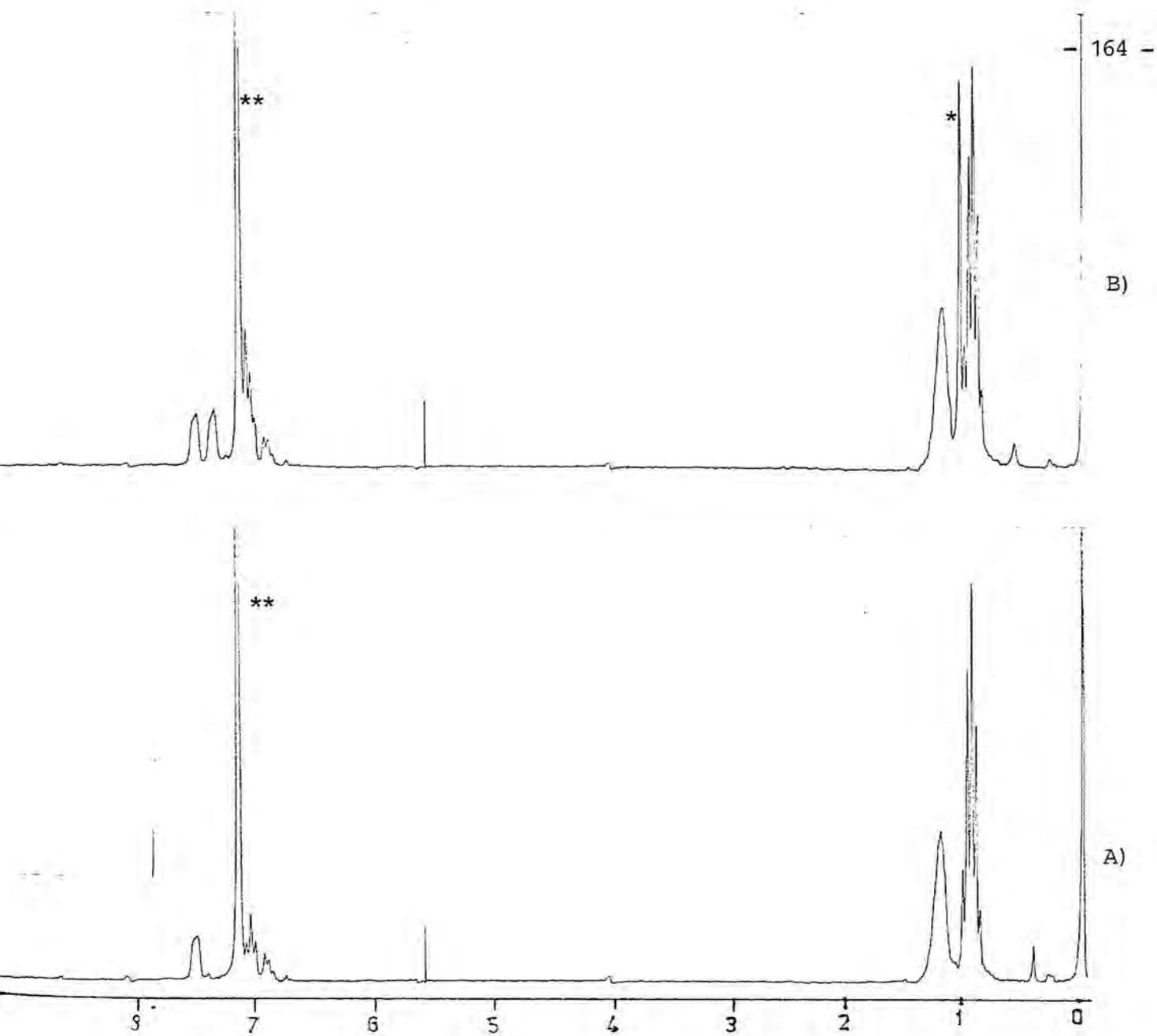


Figura 5.2

R.M.N.  $^1\text{H}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$   $^{**}\text{C}_6\text{D}_6$  /ref.TMS  
 A) sin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre  
 B) con  $^*\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre

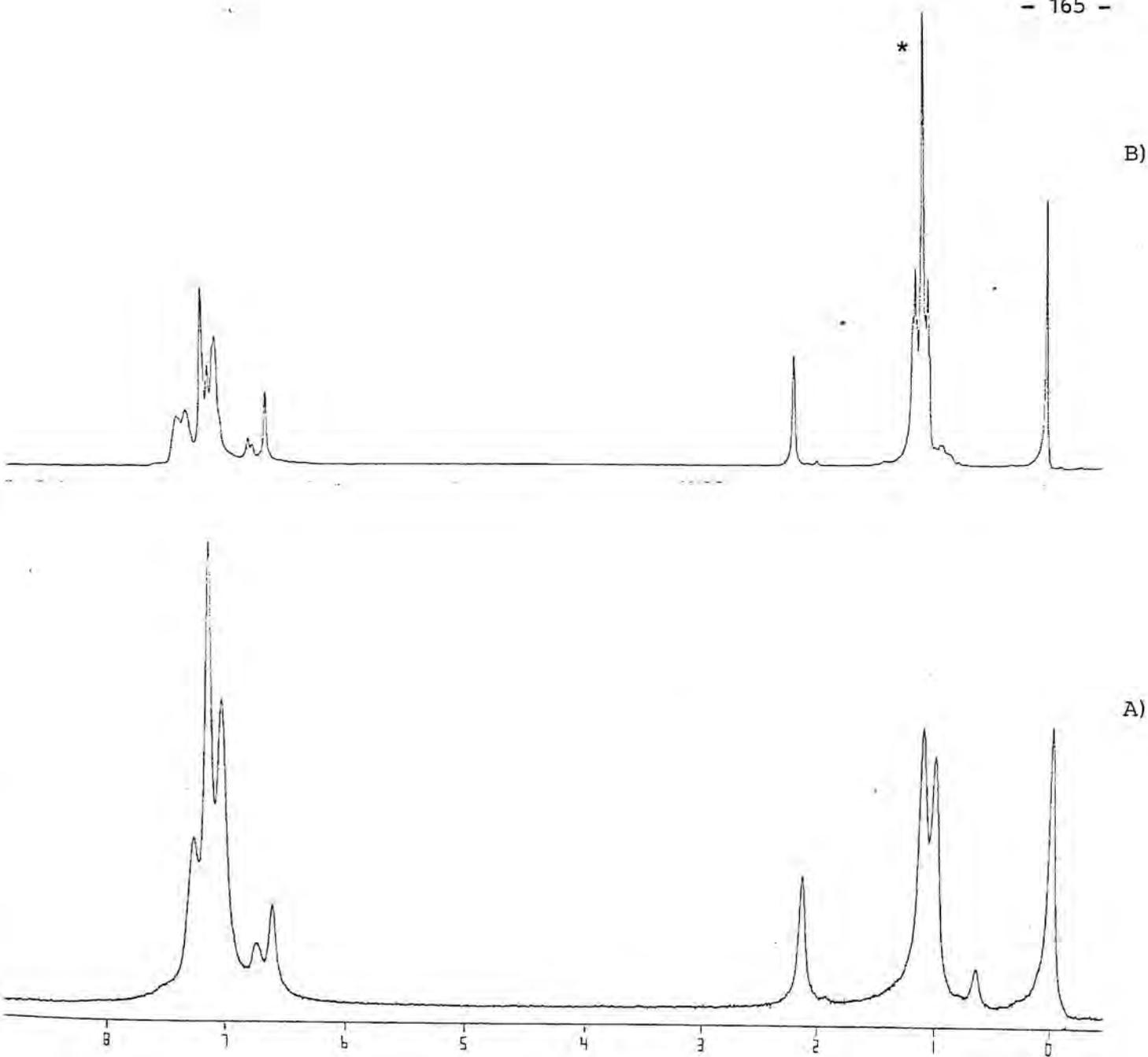


Figura 5.3

R.M.N.  $^1\text{H}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

A) sin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre

B) con  $^*\text{PMe}_2\text{Ph}$  Libre

Además los datos recogidos en la tabla 5.2 indican que en la reacción de intercambio de ligando fosfina los efectos electrónicos dominan sobre los efectos estéreos. En el caso en que se ensaya la sustitución de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  por  $\text{PEt}_3$  (reacción 3 de la tabla 5.1) se plantea la sustitución de una fosfina menos básica pero algo más pequeña por otra más voluminosa y más básica, obteniéndose como producto de reacción el producto de sustitución total del ligando fosfina.

Tabla 5.2

L	$\theta$ (a)	$\text{pK}_a$ (b)
$\text{PEt}_3$	132	8,69
$\text{PMe}_2\text{Ph}$	122	6,25
dpe	125	4,91 (c)
bipy	---	4,4 (d)

- a)  $\theta$  = ángulo cónico. Referencia (84).  
 b) Referencia (115).  
 c)  $\text{pK}_a \text{ dpe} \approx \text{pK}_a \text{ PEtPh}_2 = 4,91$ .  
 d) "Chemistry of Metal Chelate Compounds" A. E. Martell, M. Calvin, Prentice Hall, Inc. 1965.

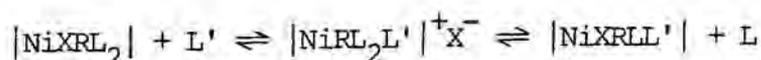
En el caso inverso (reacción 4 de la tabla 5.1) se observa que la sustitución es solo parcial en las condiciones de trabajo empleadas. Si los factores estéreos fuesen los dominantes en las reacciones de sustitución, cabría esperar la sustitución completa en este segundo caso. No obstante, debe tenerse en cuenta la poca estabilidad térmica del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y que, en caso de formarse en pequeñas cantidades, podría no detectarse al producirse su descomposición.

La formación de complejos mixtos como el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  puede relacionarse con la estabilidad que encuentran diversos autores (116) y (117) para complejos del tipo

$|\text{MX}_2\text{LL}'|$  cuando L y L' tienen una capacidad coordinadora similar pero cierta diferencia en el carácter electrónico, es decir uno es buen dador  $\sigma$  y otro buen aceptor  $\pi$ .

A fin de comprobar el predominio de los efectos electrónicos en el intercambio de fosfinas se estudiaron paralelamente en las mismas condiciones de reacción (tiempo, temperatura, disolvente), estos procesos de intercambio en complejos  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$ . El comportamiento observado es el mismo que el descrito anteriormente para complejos del tipo  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  cuando uno de los ligandos R no tiene sustituyente en orto. En la reacción de sustitución de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  por la  $\text{PEt}_3$  (reacción 5 de la tabla 5.1) se obtiene el producto correspondiente a la sustitución completa de la fosfina, mientras que si la reacción se realiza a la inversa, es decir se intenta la sustitución de la  $\text{PEt}_3$  por la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  (reacción 6 de la tabla 5.1), se separan como productos de reacción tanto el complejo resultante de la sustitución completa del ligando fosfina  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ , como el de la sustitución parcial  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})|$ . La reacción de intercambio también viene determinada por la basicidad de los ligandos; el más básico sustituye más fácilmente el menos básico.

En las reacciones de intercambio sobre especies del tipo  $|\text{NiXRL}_2|$  donde X=haluro y R=grupo orgánico, el paso de reacción que da lugar al término  $k_2$  en la expresión de velocidad, podría desarrollarse en dos etapas con formación de intermedios iónicos como han propuesto algunos investigadores en complejos  $|\text{PdCl}_2\text{L}_2|$  (118):



Los ensayos de conductividad en acetona, a temperatura ambiente, de  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$  (L =  $\text{PEt}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) en presencia de ligando neutro L' =  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  (tabla 5.3), indican que la formación de la especie iónica está poco favorecida en estas condiciones.

G. Muller (119) comprobó la existencia de este tipo de equilibrios en complejos del tipo  $|\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2|$  con bases nitrogenadas  $\alpha$ -picolina y  $\gamma$ -picolina. Las soluciones acetónicas de estos organometálicos tienen conductividades molares muy bajas, mientras que

al añadir el ligando neutro aumentan hasta alcanzar valores de  $\Lambda_M$  correspondientes a una sal del tipo AB al cabo de 24 horas.

Tabla 5.3 - Variación de la  $\Lambda_M$  ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) con el tiempo (horas).

	a)	L'	0	1	15	24
$ \text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	0,679	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	4,56	6,18	8,28	9,44
$ \text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2 $	0,536	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	7,6	10,24	13,72	16,38

a) valor inicial antes de añadir L'.

Por otra parte, al añadir  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre a una solución del complejo  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente se observa que las señales de R.M.N. de protón correspondiente a los grupos metilos de la fosfina pierden definición y se ensanchan apreciablemente. Este hecho indica que a temperatura ambiente se produce ya intercambio entre el ligando libre y coordinado (figura 5.4) a diferencia de lo observado en los compuestos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  donde la adición de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre no modifica el aspecto del espectro del organometálico, donde aparecen las señales correspondientes a la fosfina libre y coordinada sin ningún ensanchamiento apreciable.

Al mantener a reflujo en benceno durante 17 horas cantidades equimoleculares de  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2|$  y  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  se obtiene en la solución resultante  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})|$  y pequeñas cantidades de  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  como se deduce del correspondiente espectro de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  (figura 5.5). En cambio, al tratar una mezcla de  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PET}_3)_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  de análoga forma, no se observa intercambio, recuperándose los dos productos inalterados, como se comprueba en el correspondiente R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  (figura 5.6).

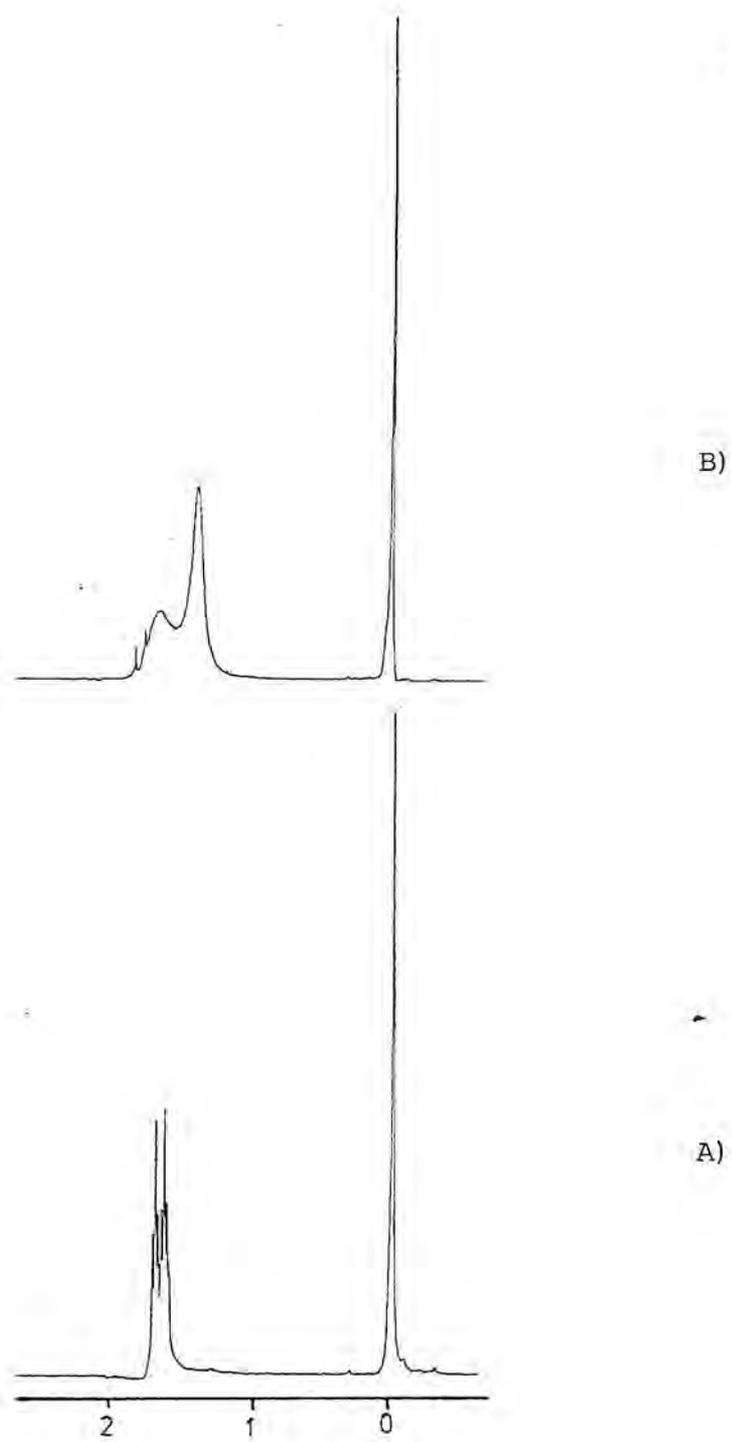


Figura 5.4

R.M.N.  $^1\text{H}$   $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$   $\text{CDCl}_3$  /ref. TMS  
A) sin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre  
B) con  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre

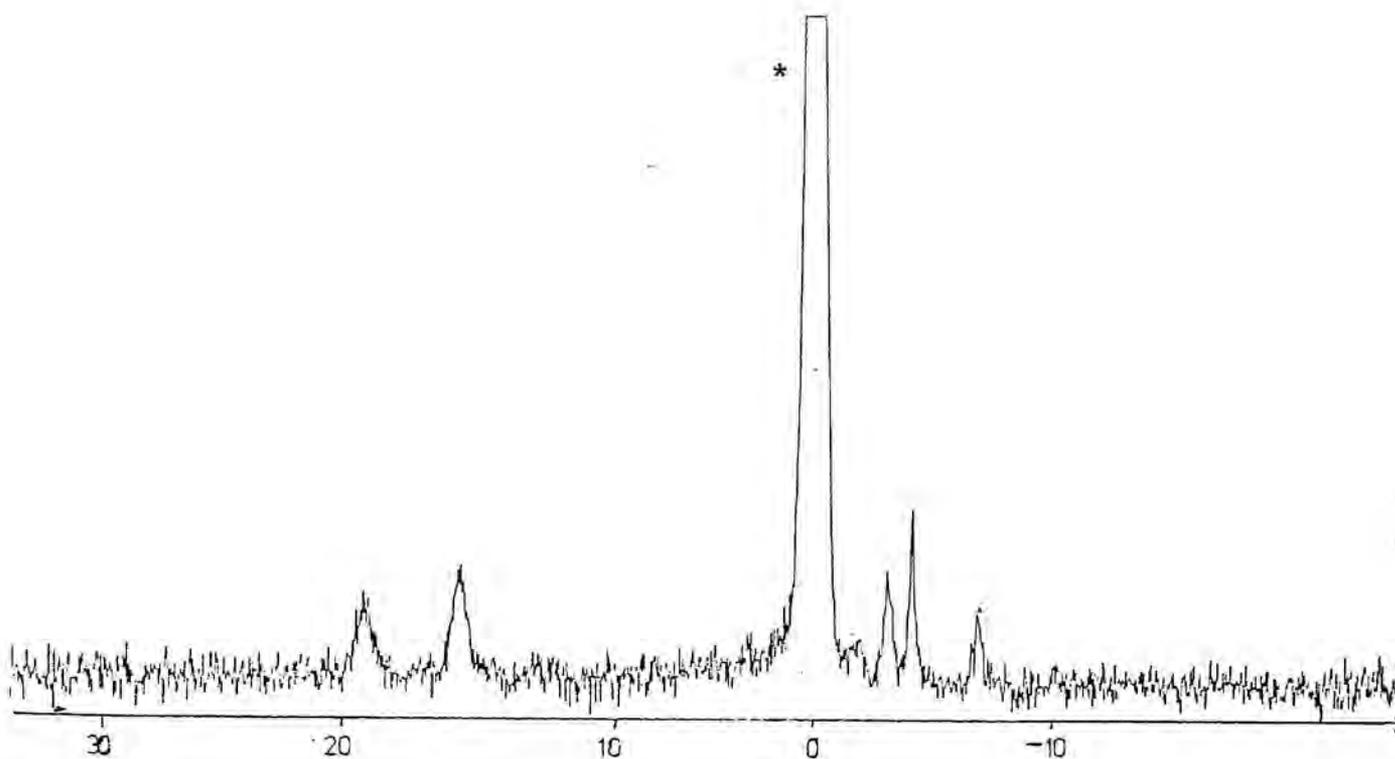


Figura 5.5

R.M.N.  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CDCl}_3$  /ref.  $^*\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)  
 $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2] + [\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$   
17 horas a reflujo en  $\text{C}_6\text{H}_6$

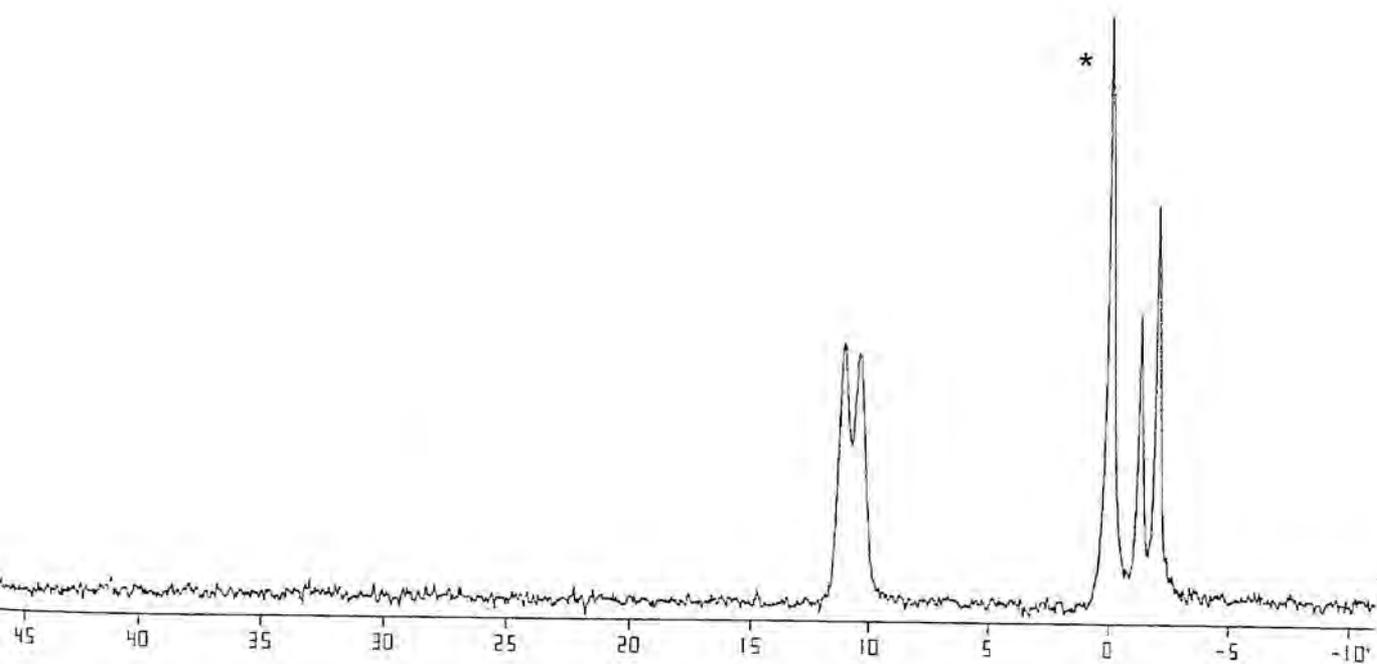


Figura 5.6

R.M.N.  $^{31}\text{P}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref.  $^*\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)  
 $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PEt}_3)_2| + |\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$   
17 horas a reflujo en  $\text{C}_6\text{H}_6$

Esta reacción de intercambio intermolecular de ligando también ha sido observada por M. Wada (116), al calentar soluciones bencénicas de mezclas de complejos  $|\text{NiR}_2\text{L}_2|$  y  $|\text{NiR}_2\text{L}'_2|$  ó  $|\text{NiXRL}_2|$  y  $|\text{NiXRL}'_2|$  donde  $\text{L}=\text{PMe}_3$  y  $\text{L}'=\text{PMe}_2\text{Ph}$  y  $\text{R}=2,6,-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3$  con formación de organometálicos del tipo  $|\text{NiR}_2\text{LL}'|$  y  $|\text{NiClRLL}'|$ .

Estos últimos procesos de intercambio de fosfinas pueden interpretarse suponiendo que se inician después de haberse producido la descomposición parcial del compuesto organometálico con liberación de fosfina; continuando el proceso de sustitución hasta alcanzar el estado termodinámicamente más estable.

El ligero exceso de producto con  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  observado, pese a que la mezcla inicial sea equimolecular, se debe a que los productos que contienen  $\text{PEt}_3$  se descomponen en mayor proporción como se pone de manifiesto en el capítulo 6.

Cuando los dos compuestos organometálicos tienen ambos ligandos orgánicos con sustituyentes en posición orto, no es posible el intercambio, como ya se ha observado en las reacciones en presencia de fosfina libre.

Los resultados observados con los compuestos  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$  son análogos a los descritos en complejos de  $|\text{PdCl}_2\text{L}_2|$  (117) que dan con facilidad especies  $|\text{PdCl}_2\text{LL}'|$  por análogo proceso. En este trabajo se subraya la mayor estabilidad termodinámica y/o cinética de los complejos mixtos sobre los simétricos, aunque se indica que depende del tipo de ligando L.

Se ha comprobado que la reacción de intercambio de fosfinas en los compuestos  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$  no se produce a temperatura ambiente por simple disolución de los productos sólidos. El espectro de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  de la mezcla sólo muestra las señales de ambos productos, sin ningún tipo de ensanchamiento que indique intercambio (figura 5.7).

Se ensayó también las reacciones de sustitución de ligando fosfina por ligandos difosfina (dpe) ó  $\alpha, \alpha'$ bipiridilo, en los complejos  $|\text{NiXRL}_2|$  y  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ , tal como se indica en la tabla 5.4.

Para compuestos del tipo  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$  solo hay sustitución de la fosfina monodentada por la difosfina en el caso en que  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  (reacciones 1 y 2 de la tabla 5.4).

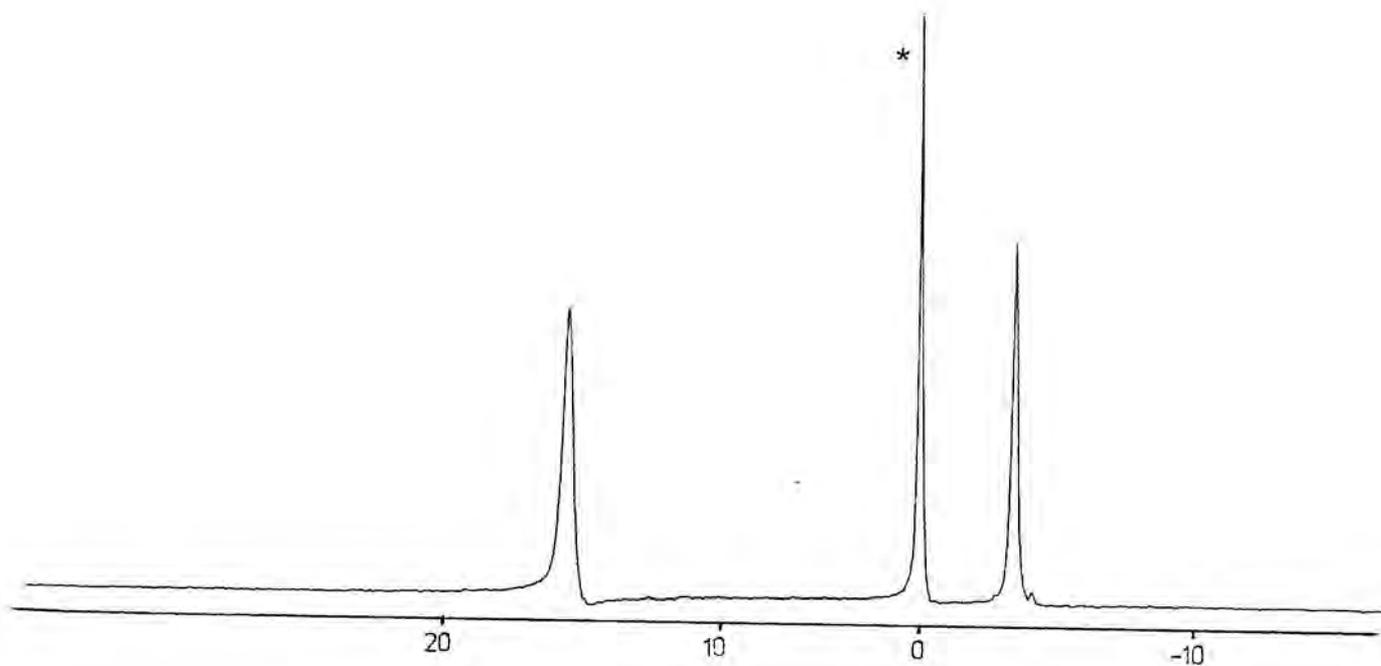


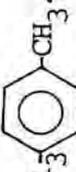
Figura 5.7

R.M.N.  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CDCl}_3$  /ref.  $^*\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)  
 $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2| + |\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$   
a temperatura ambiente

$[\text{NiXR}_2]_2$  ó  $[\text{NiRR}'\text{L}_2] + \text{L}'$  en benceno a reflujo en atmósfera de  $\text{N}_2$ .

	X ó R'	R	L	(mol L' / mol Ni) L'	Tiempo (h)	Organometálico recuperado a)
1	X = Cl	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	(1) dpe	15	$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2\text{dpe}]$
2	X = Cl	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PET}_3$	(1) dpe	15	$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2(\text{PET}_3)_2]$
3	R' = p-tolilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	(1,5) dpe	15	----- b)
4	R' = fenilo	o-tolilo	$\text{PET}_3$	(1,5) dpe	15	$[\text{Ni}(\text{o-tol}) (\text{Ph}) (\text{PET}_3)_2]$
5	R' = o-tolilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	(2) dpe	12	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3) (\text{o-tol}) (\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
6	R' = o-tolilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PET}_3$	(2) dpe	12	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3) (\text{o-tol}) (\text{PET}_3)_2]$
7	R' = o-tolilo	mesitilo	bipy	(1,5) dpe	12	----- c)
8	R' = o-tolilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PET}_3$	(2) bipy	12	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3) (\text{o-tol}) (\text{PET}_3)_2]$
9	R' = o-tolilo	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	(2) bipy	12	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3) (\text{o-tol}) (\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
10	X = Cl	$\text{C}_2\text{Cl}_3$	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	(1) bipy	17	$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

a) En la cromatografía de la solución se detecta en todos los casos pequeñas cantidades de producto de acoplamiento R-R', (salvo en las reacciones 1, 2 y 10), así como fosfina y óxido de fosfina.

b) Solo se obtiene  $[\text{NiCl}_2\text{dpe}]$ , óxido de dpe y producto de acoplamiento:  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ -.

c) Solución azul de  $[\text{Ni}(\text{ms}) (\text{o-tol})\text{bipy}]$ .

No se obtiene el producto de sustitución al reaccionar complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  con dpe, cualquiera que sea la fosfina, si R y R' tienen grupos en posiciones orto (reacciones 5 y 6 de la tabla 5.4). Ahora bien cuando uno de los ligandos orgánicos carece de grupos en posición orto ( $\text{R}=\text{C}_2\text{Cl}_3$  y  $\text{R}'=p\text{-tol}$ ) y  $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$  (reacción 3, tabla 5.4) se obtiene el producto de acoplamiento R-R' al final de la reacción.

En este caso, se podría producir la sustitución de la fosfina monodentada por la dpe (como ocurre en el compuesto análogo  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ); y puede suponerse que el producto formado  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})\text{dpe}]$  se descompondría en su totalidad en las condiciones de la reacción ya que la eliminación reductora quedaría favorecida por estar los dos grupos orgánicos en posición cis.

La reacción de sustitución ensayada con dpe y el compuesto  $[\text{Ni}(o\text{-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  (reacción 4 de la tabla 5.4) deja inalterado el organometálico inicial; hecho coherente con el resultado encontrado para el  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ .

Al ensayar la reacción de algunos de los compuestos preparados frente a la amina bidentada  $\alpha, \alpha'$ -bipiridilo no se observó en ningún caso sustitución de la fosfina monodentada por el bipy, como se indica en la tabla 5.4.

Estos resultados están de acuerdo con los estudios realizados en este Departamento en los que se observó que el bipy sólo sustituye a fosfinas monodentadas voluminosas y poco básicas como es el caso de los compuestos  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PPh}_3)_2]$ , o  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PEtPh}_2)_2]$  (14).

Por último se ensayó la sustitución del bipy por fosfinas monodentadas ( $\text{L}'=\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) o bidentadas ( $\text{L}'=\text{dpe}$ ) en el complejo  $[\text{Ni}(\text{ms})(o\text{-tol})\text{bipy}]$ . La reacción con  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  se siguió por R.M.N. de  $^1\text{H}$  (figura 5.8). A temperatura ambiente, y después de 3 horas de agitación, no se observa sustitución. Si se mantiene la mezcla a reflujo, durante varias horas, se observa la paulatina desaparición del organometálico de partida y la aparición de la señal correspondiente al producto de acoplamiento  $(o\text{-tol})\text{-(ms)}$ , procedente de la descomposición del organometálico; sin que en ningún caso se lleguen a distinguir las señales del  $[\text{Ni}(\text{ms})(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  preparado por otros métodos.

Tampoco se consiguió la sustitución del bipy por dpe (tabla 5.4, reacción 7).

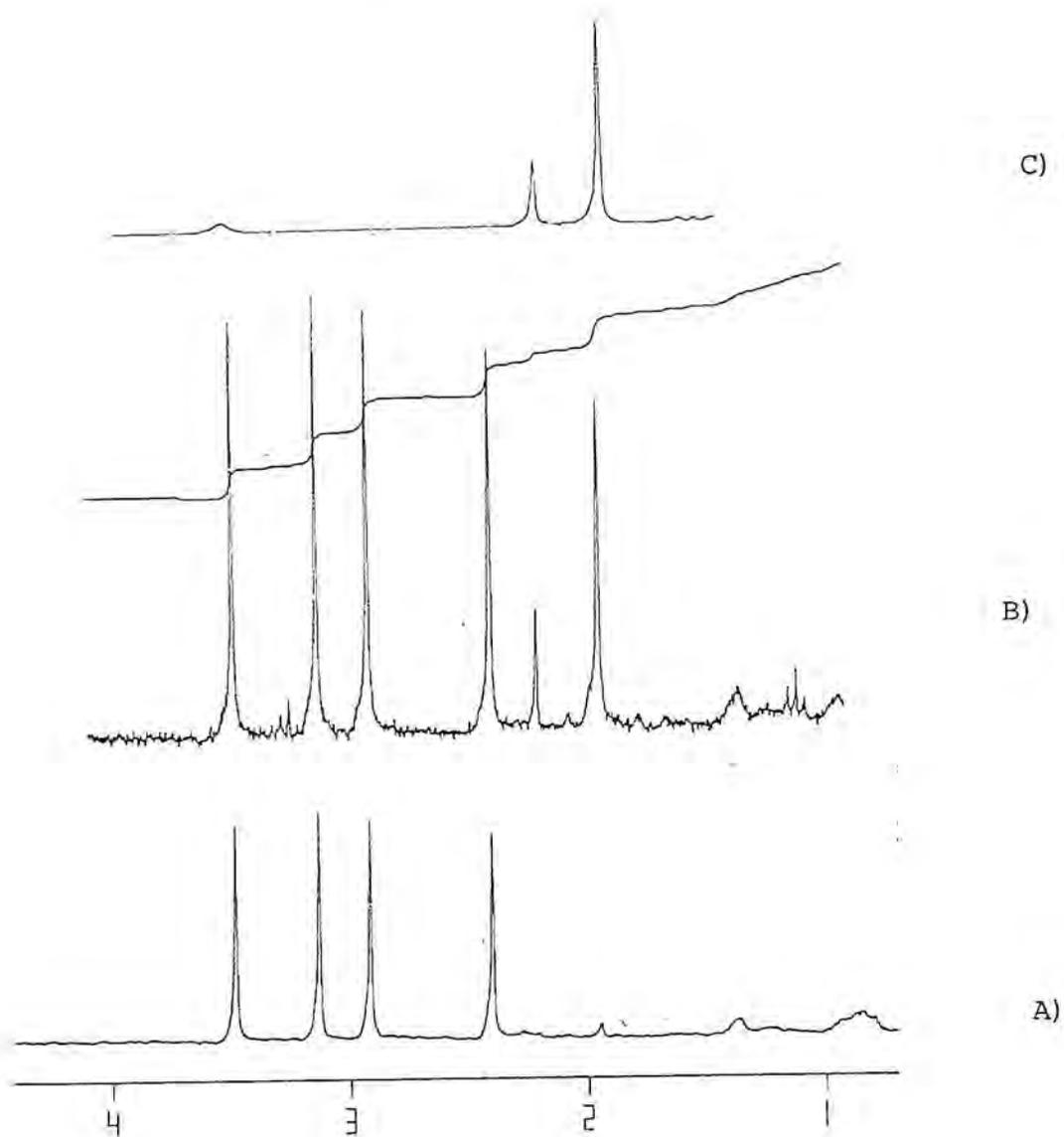


Figura 5.8

R.M.N.  $^1\text{H}$  [Ni(ms)(o-tol)bipy]  $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref. TMS

A) sin  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre

B) con  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre, 4 horas a reflujo en  $\text{C}_6\text{D}_6$

C) con  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  libre, 15 horas a reflujo en  $\text{C}_6\text{D}_6$

### 5.1 Caracterización de los nuevos compuestos obtenidos

Al estudiar las reacciones de sustitución de los ligandos fosfina se han obtenido tres nuevos compuestos:  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})(\text{PET}_3)_2]$ .

El complejo  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  también se ha podido obtener tratando mezclas equimoleculares de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en benceno, a reflujo, durante varias horas.

En este Departamento se habían obtenido compuestos de este tipo a partir de complejos dinucleares  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)]_2$  donde la presencia de aminas o fosfinas monodentadas provocan la rotura del enlace puente Ni-Cl obteniéndose organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)\text{L}]$  (120).

Muy recientemente M. Wada (116) ha descrito la obtención de compuestos del tipo  $[\text{NiR}_2\text{LL}']$  usando mezclas equimoleculares de compuestos  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$  y  $[\text{NiR}_2\text{L}'_2]$ .

Los nuevos organometálicos han sido obtenidos añadiendo fosfina libre a las soluciones bencénicas del complejo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  correspondiente, donde R puede ser también Cl como ya se ha indicado anteriormente.

Los complejos organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  y  $[\text{NiRR}'\text{LL}']$  son de color amarillo pálido y el  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ , amarillo intenso, ligeramente solubles en éter y muy solubles en benceno. Los compuestos que contienen dos ligandos orgánicos son solubles en disolventes clorados como diclorometano, cloroformo y tetracloruro de carbono, pero se descomponen al aire en estos disolventes, mientras que el  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  es estable en las mismas condiciones. Todos ellos son estables al aire en estado sólido.

Los resultados analíticos que se indican en la tabla 5.5 están de acuerdo con las fórmulas asignadas.

En los espectros infrarrojos de todos estos compuestos se observan las bandas de los ligandos orgánicos y los de la fosfina coordinados, en las posiciones ya indicadas en el capítulo 4.1.

La intensidad relativa de las bandas de las fosfinas en los compuestos mixtos aparece reducida con respecto al compuesto con ligandos

Tabla 5.5

Puntos de fusión y análisis elementales: % experimental (% calculado)

	Puntos fusión	% C	% H	% Cl
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(p\text{-tol})(\text{PET}_3)_2]$	110 - 112	47,9 (48,83)	7,1 (7,22)	20,8 (20,59)
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$	84 - 86	50,5 (50,57)	5,9 (5,98)	20,4 (20,36)
$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$	104 - 106	39,9 (39,96)	5,2 (5,45)	29,4 (29,49)

fosfina iguales. En los compuestos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{LL}']$  se puede observar la banda de absorción asignada a la vibración Ni-Cl.

En la zona  $600\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ , del espectro del producto dispersado en Nujol, figura 5.9, no se observa variación en la posición de estas bandas, que aparecen a  $395\text{ y }350\text{ cm}^{-1}$ . En las páginas 182-184 están reproducidos los espectros I.R. de los nuevos productos obtenidos.

Se han registrado los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  de los nuevos organometálicos preparados  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ , páginas 185 y 186.

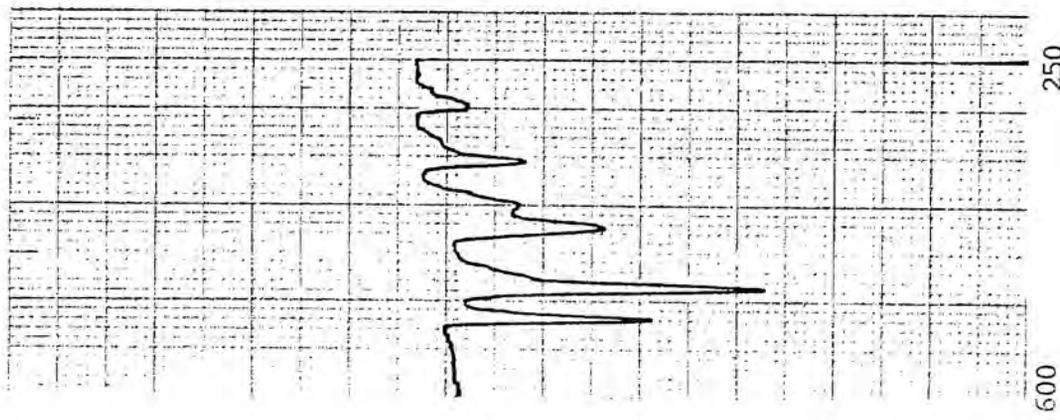
En ellos se puede observar dos dobletes. El doblete centrado a campos más fuertes puede pensarse que corresponde al átomo de fósforo de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  acoplado con el átomo de fósforo de la  $\text{PET}_3$  y el centrado a campos más débiles corresponde a la  $\text{PET}_3$  acoplado con el átomo de fósforo de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

La tabla 5.6 indica los desplazamientos químicos observados para los dos complejos, así como los valores de las constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{P-P}}$ . Estos valores están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía para complejos  $\text{trans-}[\text{PdX}_2\text{LL}']$  (121) y en base a estos valores se le asigna una configuración trans. En general los valores de  $^2J_{\text{P-P}}$  en complejos de geometría cis son mucho menores que los  $^2J_{\text{P-P}}$  para los complejos análogos trans.

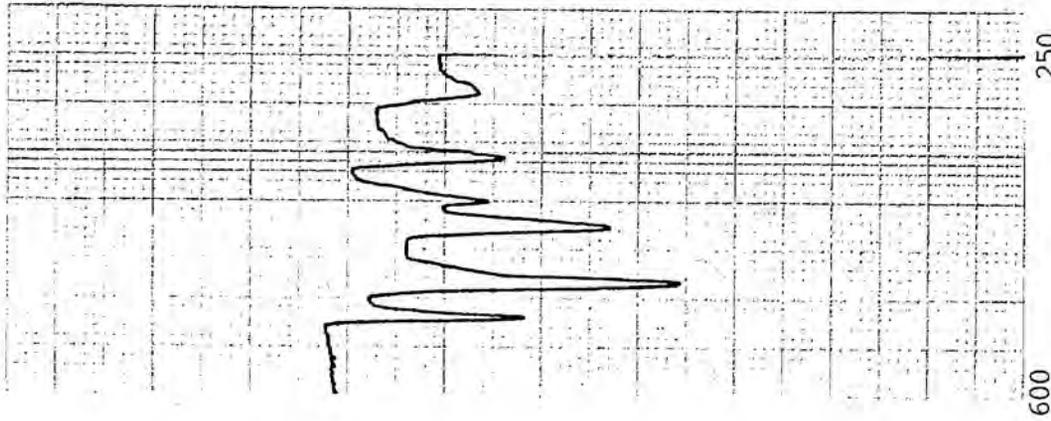
Tabla 5.6

Valores de los  $\delta$  y  $^2J_{\text{P-P}}$  encontrados de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$ .

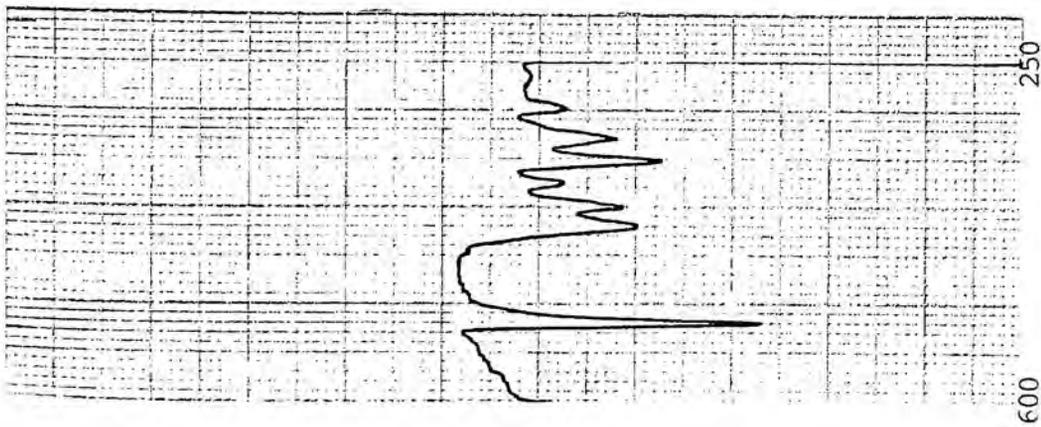
	Disolvente/ref	$\delta$ (ppm)	$^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)
$[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$	$\text{CDCl}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$	- 5,06 d + 16,58 d	312,7
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{H}_3\text{PO}_4$	- 9,34 d + 10,96 d	314,7



$|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})|$



$|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$



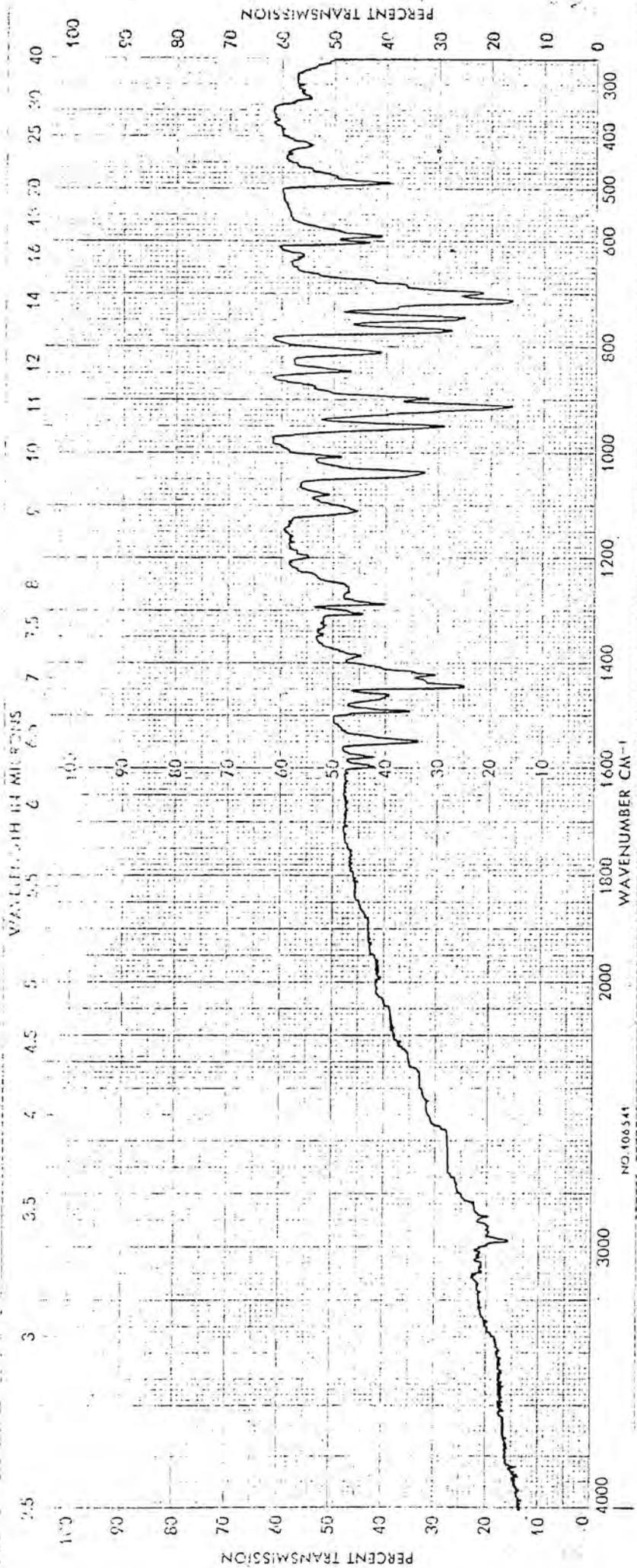
$|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2|$

Figura 5.9

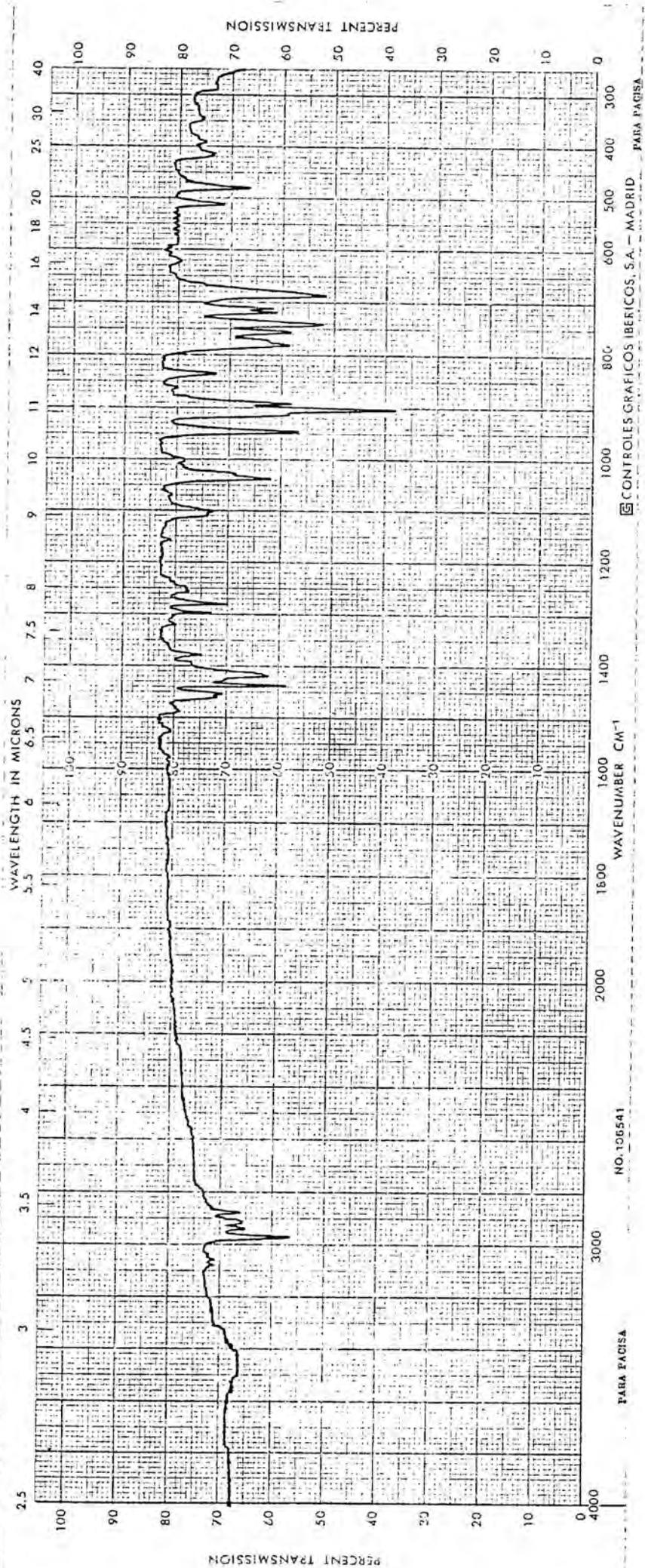
También se ha registrado el R.M.N. de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  en  $\text{CDCl}_3$  (página 187).

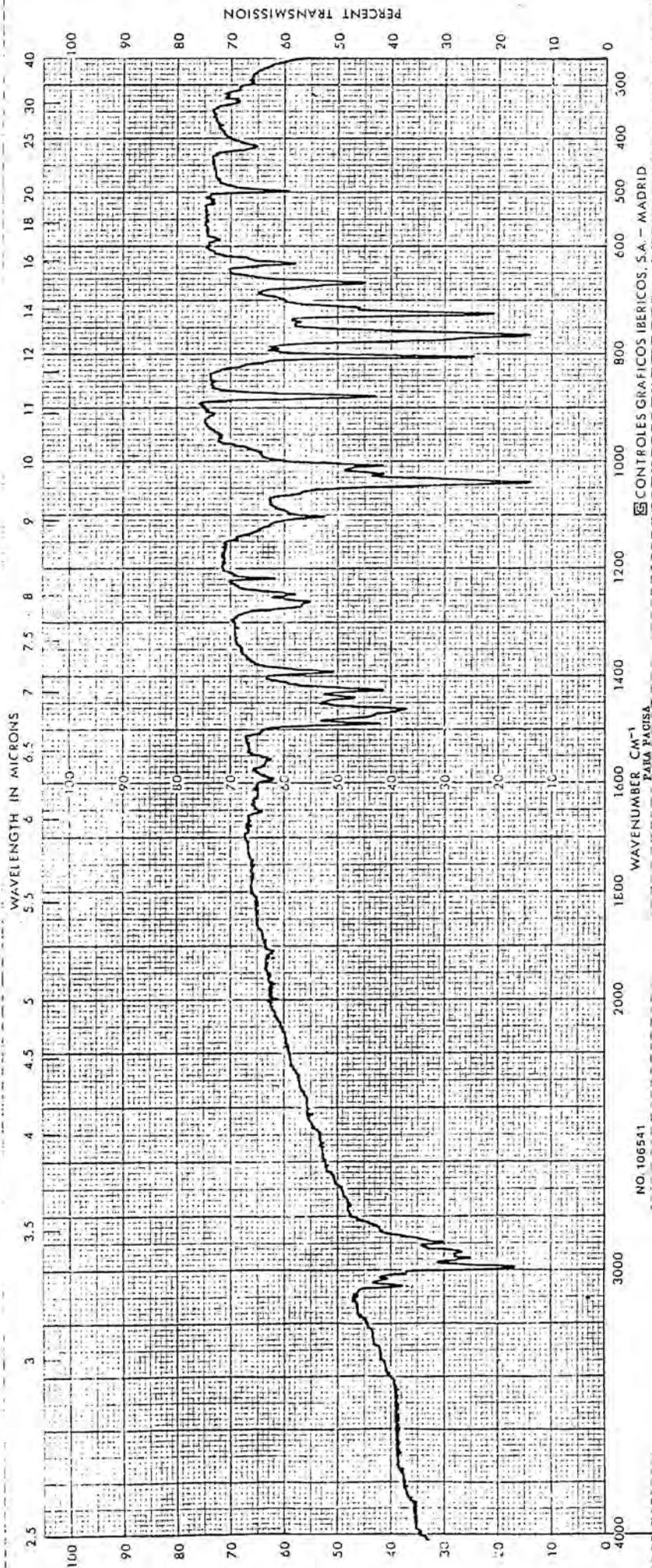
En base a la integración se puede asignar las señales observadas en forma de quintuplete desdoblado a  $\delta = 1,16 - 1,33$  ppm a los protones metílicos de la trietilfosfina y la señal ancha que aparece a campos menores  $\delta = 1,55 - 1,76$  ppm a los protones metilénicos de la  $\text{PEt}_3$  junto a los protones de los grupos metilos de la dimetilfenilfosfina.

Las señales a  $\delta = 7,40 - 7,77$  ppm corresponden a los protones arílicos del grupo fenilo de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .



$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

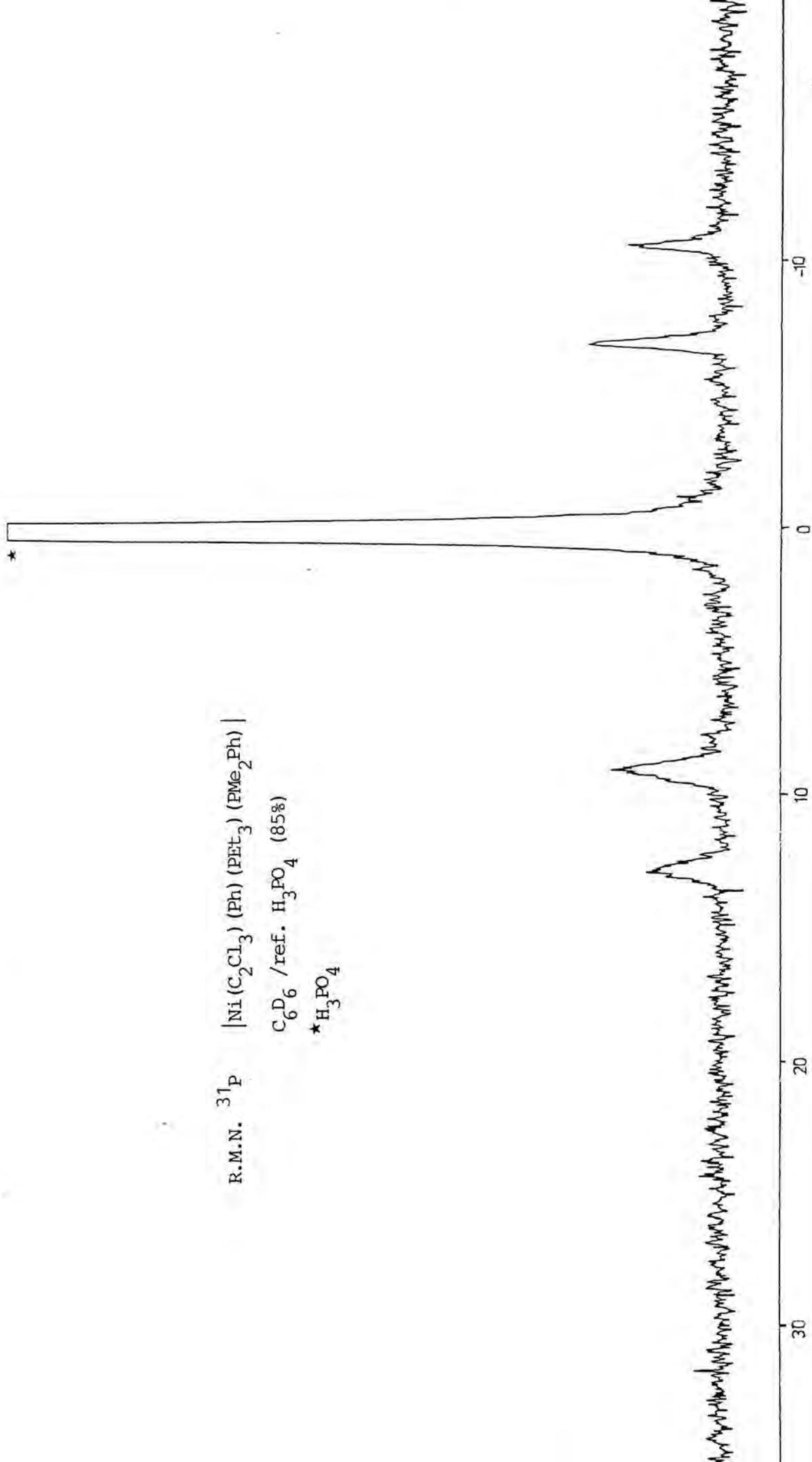




NO. 106541  
 CONTROLER GRAFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID  
 PARA FACILISAR

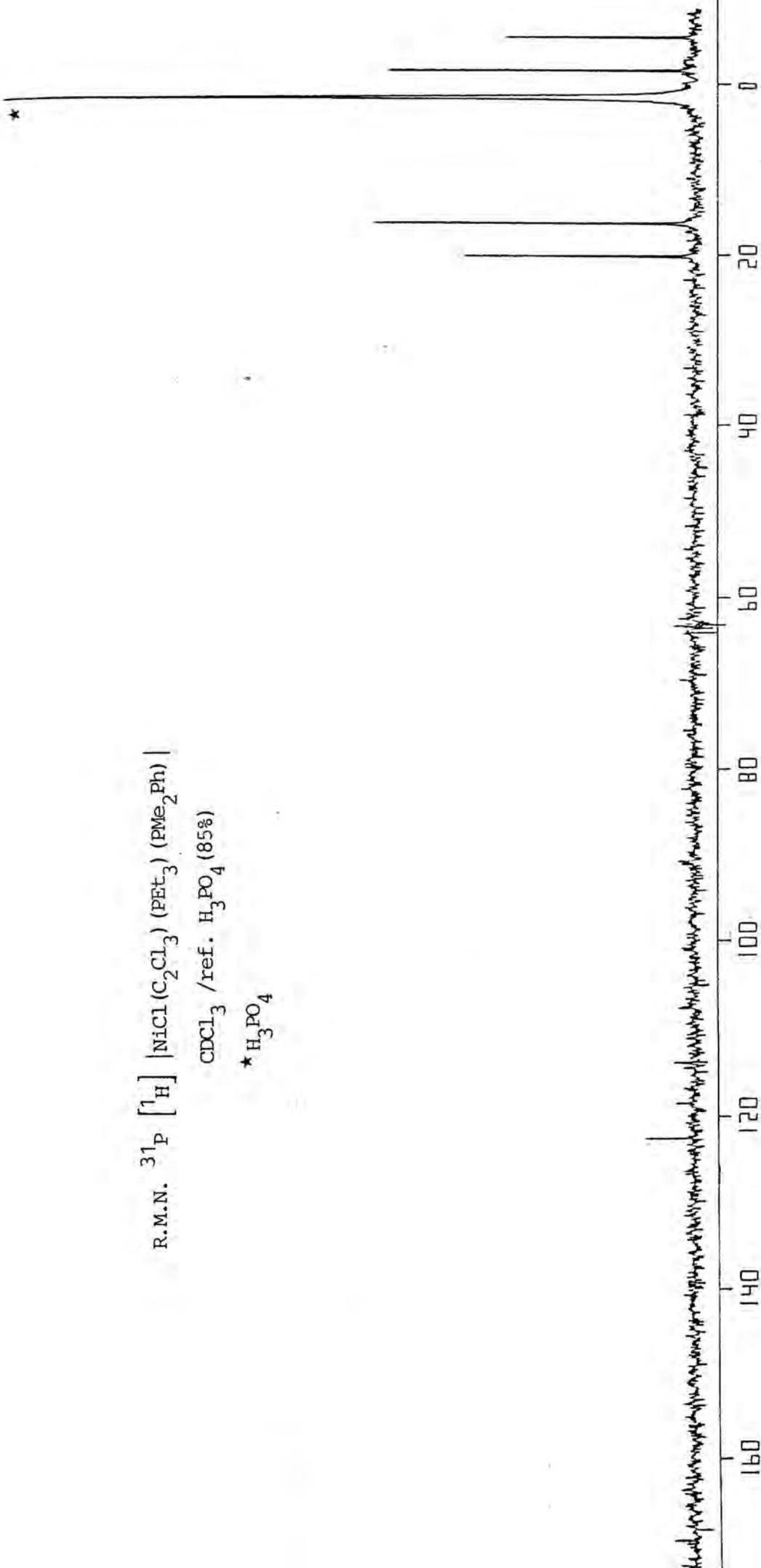


R.M.N.  $^{31}\text{P}$  |  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})$  |  
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)  
\*  $\text{H}_3\text{PO}_4$

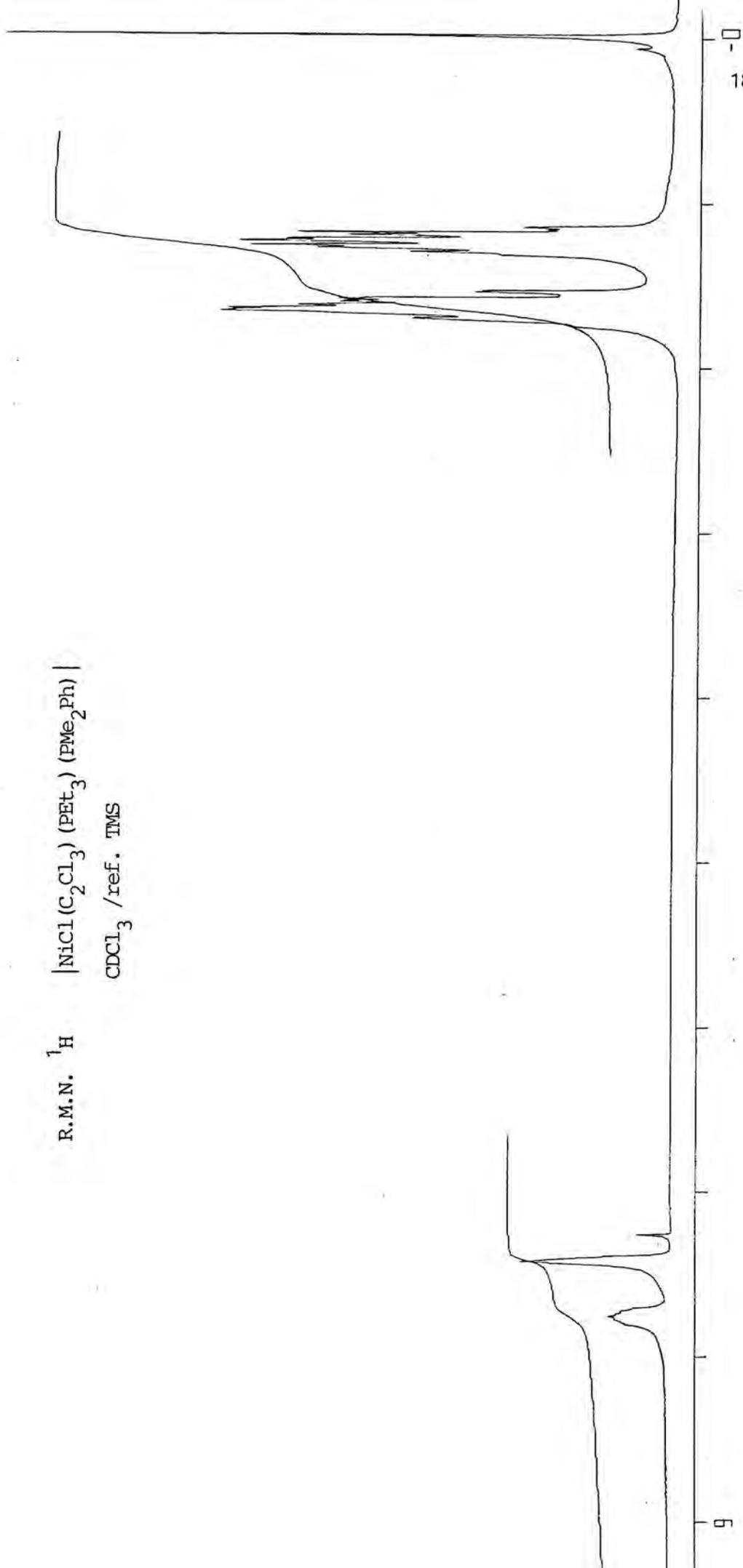


R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ]  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$   
 $\text{CDCl}_3$  / ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)

\*  $\text{H}_3\text{PO}_4$



R.M.N.  $^1\text{H}$  |  $\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})$  |  
 $\text{CDCl}_3$  /ref. TMS



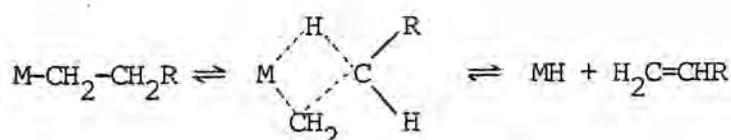
CAPITULO 6

6 - REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA EN SOLUCIÓN DE COMPLEJOS  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ .

6.1 Reacciones de descomposición térmica de complejos plano-cuadrados en solución.

En reacciones de síntesis de productos orgánicos catalizadas por metales de transición, los compuestos organometálicos son intermedios importantes. El mecanismo de formación y descomposición de estas especies intermedias es fundamental en el desarrollo del proceso catalítico. La última etapa de estas reacciones requiere la descomposición del intermedio organometálico con la eliminación de los productos orgánicos enlazados al metal.

La descomposición de estas especies organometálicas puede desarrollarse vía un mecanismo radicalario: ruptura homolítica o de reacción en cadena, o un mecanismo concertado como la  $\beta$ -eliminación,  $\alpha$ -eliminación, eliminación reductora o eliminación dinuclear (122) (123) (124). De esta serie de mecanismos concertados, el más estudiado es la  $\beta$ -eliminación (125) (126) (127) que podría representarse por la ecuación:



Este proceso es común en reacciones de síntesis, tales como la formación de hidruros de metales de transición a partir de alcóxidos, en procesos de isomerización de olefinas y en reacciones de polimerización.

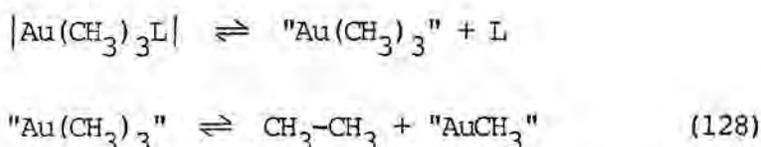
En la eliminación reductora, el estado de oxidación formal y el número de coordinación del metal disminuyen en dos unidades:



y la rotura de enlaces va acompañada de formación de nuevos enlaces carbono-carbono.

Algunos autores en ensayos realizados con organometálicos marcados, proponen para estos procesos un mecanismo intramolecular, que se

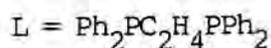
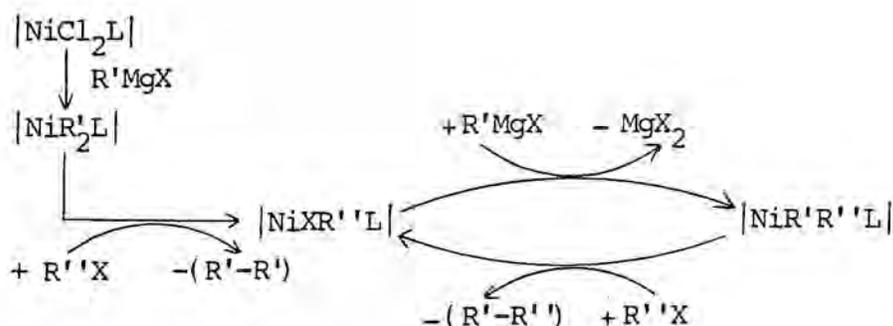
describe con una ley de velocidad de primer orden. Sugieren que el proceso de acoplamiento está precedido por la disociación del ligando estabilizador



No obstante otros autores han indicado que la eliminación reductora está favorecida en aquellos compuestos organometálicos en los que la densidad electrónica sea elevada; por lo que cualquier reacción que conduzca a aumentar la ocupación electrónica de los orbitales moleculares podría estar seguida de una reacción de eliminación. Desde este punto de vista, los compuestos de Ni, Pd y Pt de  $16e^-$ , que son generalmente estables, cuando forman intermedios de 18 electrones podrán experimentar fácilmente reacciones de eliminación reductora (123). La activación del proceso de descomposición sería en este caso de tipo asociativo.

Intermedios de 18 electrones están involucrados seguramente en las reacciones de acoplamiento observadas entre haluros orgánicos ( $R''X$ ) y reactivos de Grignard ( $R'MgX$ ), catalizadas por compuestos de Ni(II), estudiadas por M. Kumada (129).

El proceso catalítico propuesto se puede esquematizar de la siguiente forma:



Los procesos que determinan este ciclo catalítico son las reacciones del haluro orgánico con el complejo de níquel disustituído, y se sugiere que se produce una adición oxidante de R''X para formar intermedios de 18 electrones, que sufren seguidamente la eliminación reductora de R'-R''.

El mismo autor en publicaciones más recientes (130) estudia estas reacciones utilizando una amplia serie de reactivos de Grignard (organometálicos, organoboros) y compuestos de níquel(II) o paladio(II) con gran variedad de ligandos fosfina, como catalizadores.

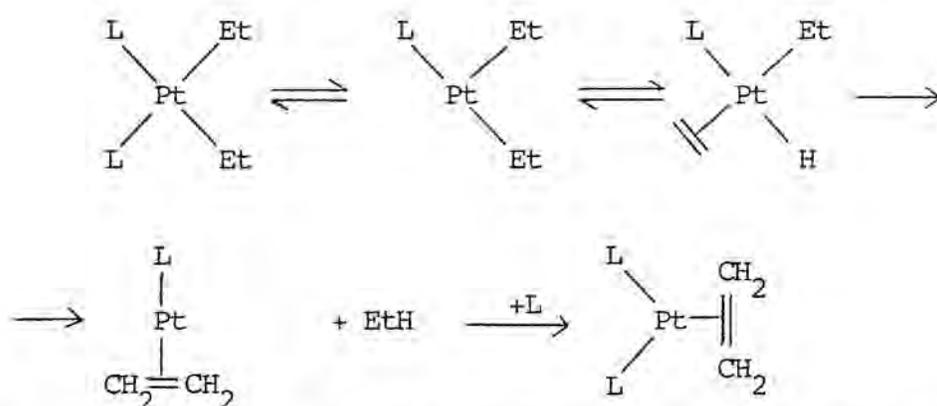
En la bibliografía se encuentra una notable cantidad de información sobre descomposiciones térmicas, en solución, de compuestos plano-cuadrados del tipo  $|\text{MR}_2\text{L}_2|$  para M = Pt, Pd, Co, Ni y del tipo  $|\text{AuR}_3\text{L}|$  donde R pueden ser ligandos alquílicos o arílicos iguales o distintos y L fosfinas monodentadas o bidentadas.

La descomposición térmica de los organometálicos citados con ligando arilo, puede conducir a la formación de productos de acoplamiento R-R' ó R<sub>2</sub> que provienen de la eliminación reductora y productos R-H procedentes de la rotura homolítica del enlace M-C y posterior abstracción de hidrógeno del ligando estabilizador o del disolvente.

En la descomposición térmica de complejos del tipo  $|\text{CoR}_2\text{L}_2|$  (14) (15), donde R son policlorofenilos y L fosfinas, se obtiene como productos de reacción mezclas de R-H y R-R en distintas proporciones, que dependen de la naturaleza del ligando L y de la presencia de O<sub>2</sub> en el medio. La velocidad de descomposición disminuye con el aumento del número de átomos de cloro en el ligando orgánico R. Los compuestos  $|\text{MR}_2(\text{PEt}_3)_2|$  (131) con R = mesitilo y M = Co, Ni, conducen mayoritariamente a la formación de producto de acoplamiento, acompañado de mesitileno y trazas de 2,4,6-trimetilestireno que proviene probablemente de la transferencia de un etilo de la fosfina al metal. La presencia de O<sub>2</sub> conduce a un aumento relativo de la cantidad de producto de acoplamiento. El empleo de disolventes clorados aumenta la velocidad

de descomposición, así como la cantidad de producto procedente de la eliminación reductora.

G. M. Whitesides y colaboradores estudian, en distintos trabajos (132) (133), las reacciones de descomposición térmica, en solución, de complejos  $cis-|PtR_2L_2|$  siendo R grupos alquílicos y  $L = PEt_3$ . Observan que, en la mayoría de los casos, estos compuestos se descomponen vía una disociación inicial de la fosfina; creando así un intermedio tricodinao, en el que se produce la  $\beta$ -eliminación:



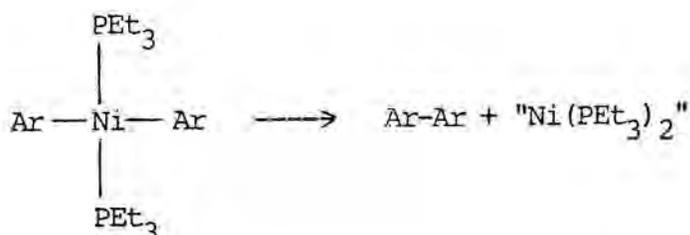
El paso determinante de la reacción puede ser tanto la disociación de la fosfina como la  $\beta$ -eliminación, dependiendo de si hay o no fosfina libre en el medio.

Los resultados obtenidos por A. Yamamoto (115) para compuestos  $|PdR_2L_2|$  de configuración *cis*, con R ligandos alquílicos y L fosfinas de distintos tamaños, muestran que la descomposición térmica conduce a productos que provendrían de la  $\beta$ -eliminación, (alcanos y alquenos); si bien los compuestos  $cis-|Pd(CH_3)_2L_2|$  (134) (135), se descomponen vía eliminación reductora, y los *trans*- $|Pd(CH_3)_2L_2|$  previo proceso de isomerización se comportan de la misma forma. En organometálicos  $|PdR(CH_3)L_2|$  con R = ligandos arílicos, G. W. Parshall (36) sugiere que el mecanismo de descomposición más importante es el de eliminación reductora, igual que para los complejos de Ni(II), produciéndose además Pd metálico o complejos de Ni(O): " $Ni(N_2)(PEt_3)_2$ " en cada caso. La descomposición de  $cis-|Pd(Ar)_2L_2|$  conduce a la formación de biarilos que proceden de la eliminación reductora (136) (137).

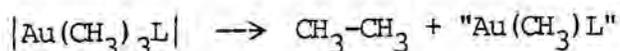
La descomposición térmica de organometálicos de Ni(II) ha sido estudiada extensamente por varios autores.

Compuestos del tipo  $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{Me})_2\text{L}]$  (62) ó  $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{Ar})(\text{Me})\text{L}]$  (23) siendo L una difosfina, se descomponen con mayor o menor rapidez dando siempre productos de acoplamiento y complejos de níquel(0). Estos se pueden detectar por su espectro visible (138) o por adición de un haluro orgánico que conduce al complejo resultante de la adición oxidante (54). Los mismos resultados se encuentran para complejos  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{Ar})(\text{Me})\text{L}_2]$  (23) (54); aunque en algún caso se lleguen a detectar trazas de productos de ruptura homolítica y de biarilos. Para complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  siendo R un grupo arilo y  $\text{R}' = \text{C}_6\text{Cl}_5$  (67) ó  $\text{R}' = \text{C}_2\text{Cl}_3$  (30) la descomposición en tetracloroetileno conduce a productos de eliminación reductora  $\text{R-R}'$ , y formación del organometálico  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$ ; aunque se requiere la presencia de una atmósfera de oxígeno para provocar la descomposición térmica del  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(o\text{-tol})(\text{PEt}_3)_2]$ .

Todos estos resultados estan de acuerdo con un proceso de descomposición vía eliminación reductora que se puede esquematizar según J. K. Kochi (139):



Igualmente la descomposición térmica de complejos de Au(III) (128) (140) en disolventes polares conduce únicamente a productos de eliminación reductora:



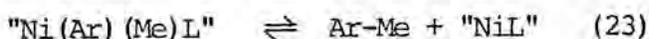
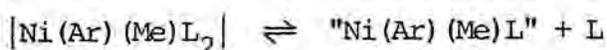
En compuestos del tipo  $[\text{Au}(\text{Et})(\text{CH}_3)_2\text{L}]$  (128), y en ausencia de fosfina libre en el medio, la eliminación reductora procede más rápidamente que la isomerización cis-trans, indicándose que la eliminación es más favorable entre los dos grupos en cis.

Para que se produzca una eliminación reductora se ha sugerido que los ligandos orgánicos deben ocupar posiciones adyacentes en el complejo (122) (136) (137).

Hay distintos caminos a través de los cuales dos grupos orgánicos de un complejo trans del tipo  $[MRR'L_2]$  pueden llegar a ocupar posiciones adyacentes antes de que se produzca la eliminación reductora: adición oxidante de un haluro orgánico, disociación previa de una fosfina para dar un intermedio tricoordinado (mecanismo disociativo), coordinación previa de un ligando fosfina para dar un intermedio pentacoordinado (mecanismo asociativo), conversión posterior de los intermedios pentacoordinados o tricoordinados en complejos cis-planocuartados y finalmente distorsión de un complejo plano-cuadrado trans en un intermedio de geometría tetraédrica.

Muy pocos son los autores que proponen un mecanismo asociativo para el proceso de eliminación reductora en los complejos aquí estudiados. P. S. Braterman (136) (137) observa que para complejos del tipo cis- $[Pd(Ph)_2L_2]$  la adición de fosfina facilita la formación de bifenilo y sugiere que la eliminación reductora podría proceder vía un intermedio pentacoordinado. Otros autores (115) proponen que puede tener lugar directamente en el complejo tetracoordinado, sin disociación previa de ligando, aunque existe un camino paralelo disociativo que queda totalmente bloqueado al añadir la fosfina libre. En compuestos cis ó trans- $[Pd(CH_3)_2L_2]$ , J. K. Stille y colaboradores (134) (135) proponen un mecanismo disociativo, previo a la eliminación reductora, que tendrá lugar bien en un intermedio plano-cuadrado con disolvente coordinado, bien en la especie tricoordinada en forma de Y. Una vez producida la eliminación reductora, los ligandos disociados se vuelven a coordinar al Pd(0).

En complejos de Au(III) con ligandos alquílicos, J. K. Kochi y colaboradores (128) (140) sugieren que tanto la eliminación reductora, como el proceso de isomerización proceden vía un mecanismo disociativo; y la posibilidad de que la eliminación reductora siga un mecanismo asociativo, en el que aparezcan especies pentacoordinadas poco reactivas, queda descartada por estudios de R.M.N. Para complejos trans- $[Ni(Me)(Ar)L_2]$  estos mismos autores proponen un mecanismo que puede quedar esquematizado así:



y que queda apoyado por el hecho de que al añadir fosfina libre al medio, disminuye la velocidad de descomposición.

En compuestos con geometría cis,  $[\text{Ni}(\text{Me})_2\text{L}_2]$  siendo  $\text{L}_2 =$  difosfina, A. Yamamoto (62), observa que la velocidad de descomposición depende de la naturaleza de la fosfina y no de la presencia de ligando neutro en la reacción. Sugiere un mecanismo en el que la eliminación reductora tiene lugar a través de un intermedio plano-cuadrado distorsionado hacia una configuración tetraédrica, o bien a través de una especie tricoordinada que proviene de la disociación de un enlace metal-fósforo de la difosfina. Incluso en complejos  $[\text{CoR}_2\text{L}_2]$  (15), en los que la descomposición térmica conduce a productos R-H procedentes de rotura homolítica del enlace M-C, acompañados de R-R que proceden de la reacción de acoplamiento, se sugiere que todas ellas provienen de un intermedio común tricoordinado "CoR<sub>2</sub>L"; ya que la adición de fosfina retarda la velocidad de descomposición manteniendo la relación R-R/R-H inalterada.

Para sistemas  $d^8$  plano-cuadrados de geometría cis la eliminación reductora está permitida por simetría, así como también lo está para las geometrías de bipirámide trigonal y tetraédricas. En sistemas  $d^8$  con geometría plana-trigonal la eliminación reductora está prohibida por simetría; en este caso, podríamos pensar que la eliminación tiene lugar en un intermedio plano-cuadrado, que proviene de la coordinación de una molécula de disolvente; o bien que existe una distorsión de la geometría trigonal, y que el intermedio adopta forma de T o de Y, que representan configuraciones de baja energía, y en el que puede tener lugar la eliminación reductora (140) (141).

La construcción de un diagrama de orbitales para sistemas  $d^6$  y  $d^7$  (141) muestra que la eliminación reductora está permitida por simetría para cualquier número de coordinación comprendido entre 3 y 6. De

acuerdo con esto, las especies de Ni(III) obtenidas por oxidación, evolucionarán fácilmente para dar compuestos de acoplamiento.

Estudios realizados con mezclas de organometálicos como  $[\text{CoR}_2\text{L}_2]$  y  $[\text{CoR}'\text{L}_2]$  (15), o bien mezclas de complejos con grupos orgánicos deuterados como  $[\text{Ni}(\text{Ph})(\text{CD}_3)\text{L}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{CD}_3)\text{L}_2]$  (54), demuestran que el mecanismo de eliminación reductora es intramolecular; y por tanto sólo se obtienen productos de acoplamiento. En algún caso, como en soluciones concentradas de complejos  $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2\text{RL}]$  (140) en disolventes polares, parece ponerse de manifiesto un mecanismo paralelo de eliminación reductora intermolecular, que conduce a la formación de los compuestos orgánicos que provienen del acoplamiento cruzado.

Estudios cinéticos indican que la velocidad de descomposición de todos los compuestos plano-cuadrados aquí citados, sigue una ley de velocidad de primer orden.

Para los compuestos en que se propone un mecanismo de descomposición disociativo, la adición de fosfina libre retrasa la velocidad de descomposición, mientras que puede acelerarse por adición de reactivos que coordinan a la fosfina como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ . También la descomposición puede acelerarse en algún caso provocando la oxidación del átomo central del complejo con distintos reactivos como  $\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , o bien electrolíticamente.

## 6.2 Reacciones de descomposición térmica de complejos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ en solución.

Las descomposiciones térmicas de los productos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  se han estudiado en solución bencénica, a temperatura de reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno, durante 15 horas. Todos los productos han sido recristalizados previamente en benceno/metanol. En algunos casos, se ha ensayado la reacción en otro disolvente a fin de observar el efecto que este puede tener en las reacciones de descomposición. También se ha estudiado la influencia de la adición de fosfina libre, sal de níquel(II), haluro de arilo, o la atmósfera de oxígeno sobre la

velocidad de descomposición y la naturaleza de los productos a que da lugar la termolisis.

Una vez finalizado el período de 15 horas, se determinaron los porcentajes de descomposición y la forma en que quedan el metal, los ligandos orgánicos y la fosfina procedentes de la descomposición del organometálico.

En ninguno de los casos estudiados, la descomposición térmica de los productos fue total, en el tiempo fijado para el ensayo; por lo que en las soluciones bencénicas resultantes siempre se recuperó producto organometálico inalterado.

Para determinar el porcentaje de descomposición se lavaron las soluciones procedentes de la termolisis repetidas veces con ácido clorhídrico al 2%; y se determinó el  $\text{Ni}^{2+}$  libre, gravimétricamente con dimetilglioxima, en la solución acuosa obtenida. Se había comprobado, previamente, que el tratamiento con HCl diluido de las soluciones bencénicas de los complejos estudiados no da lugar, en ningún caso, a la formación de  $\text{Ni}^{2+}$ . Para recuperar el producto organometálico remanente en la solución bencénica se evaporó la mayor parte de disolvente y se precipitó por adición de metanol.

Se observó alguna diferencia entre el porcentaje de descomposición obtenido por gravimetría o en función del producto recuperado, debido a que los compuestos organometálicos estudiados son algo solubles en metanol.

Después de 15 horas de reacción a reflujo, se puede observar en algunos casos una coloración roja en las soluciones bencénicas resultantes que puede ser debida a la presencia de complejos de Ni(II) del tipo  $|\text{NiCl}_2\text{L}_2|$  o de especies de Ni(0) del tipo  $\text{NiL}_2$  ó  $\text{NiL}_3$ . La presencia de estas especies se puede confirmar directamente por la banda de absorción que presentan en el espectro visible: a 365-370 nm. para  $|\text{NiCl}_2(\text{PET}_3)_2|$  y  $|\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ , a 498 nm. para  $|\text{Ni}(\text{PET}_3)_2|$  y 503 nm. para  $|\text{Ni}(\text{PET}_3)_3|$  (54) (138). Las especies de Ni(II) y Ni(0) pueden distinguirse también, por su distinta sensibilidad al oxígeno o mediante reactivos capaces de reaccionar con las de Ni(0) como el bromotolueno. La presencia de Ni metálico se confirma por el desprendimiento de  $\text{H}_2$  que se produce al atacar el polvo negro que se forma en algunos casos, con HCl.

Para determinar los productos de descomposición relacionados con los ligandos, se cromatografiaron las soluciones bencénicas de los productos, antes de proceder a la descomposición térmica, después del proceso a reflujo durante 15 horas, una vez lavadas las soluciones con ácido clorhídrico diluido y agua y también después de precipitar el organometálico no descompuesto. De esta manera se ha podido precisar cuáles son los productos que proceden exclusivamente de la termolisis, teniendo en cuenta que la descomposición del organometálico no es total y que no es posible eliminarlo de la solución de forma completa.

Comparando los cromatogramas obtenidos antes y después de tratar con ácido las soluciones, se observó la desaparición de las señales correspondientes a los derivados de la fosfina. Se detectaron señales que pueden asignarse a fosfina libre, óxido de fosfina, algún producto de descomposición de la fosfina y, en algunos casos, se ha observado algún derivado de las sales de arilfosfonio.

Con la cromatografía de gases y el uso de patrón interno se han podido identificar, en cada caso, los productos de acoplamiento R-R' que resultan de la eliminación reductora, provocada por la descomposición térmica; y, también, los productos de ruptura homolítica. Los productos R-R' utilizados como patrones procedían, en su mayoría, de las reacciones de descomposición en presencia de Br<sub>2</sub> o por oxidación electrolítica de los distintos organometálicos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  y que fueron caracterizados por espectroscopía de masas. Los compuestos R-H, son habitualmente productos comerciales.

#### 6.2.1 Naturaleza de los productos de descomposición

Los resultados de las descomposiciones térmicas, en solución, de los complejos del tipo  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  están resumidos en las tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

El análisis cromatográfico de las soluciones resultantes de las reacciones de termolisis permite detectar productos de la descomposición procedentes de los grupos orgánicos y otros procedentes de la fosfina.

A) Derivados de los ligandos R y R'.

En cuanto a los productos relacionados con los grupos orgánicos R y R' se puede observar la formación mayoritaria de producto de acoplamiento, que en algunos casos va acompañada de cantidades menores de R-H y R'-H, procedentes de la ruptura homolítica del enlace M-C (tabla 6.1).

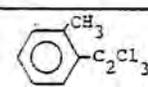
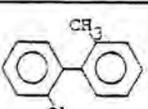
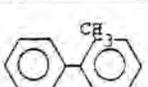
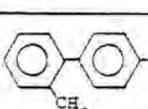
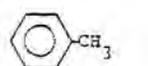
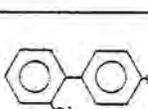
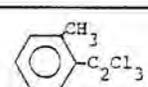
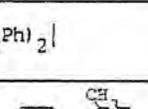
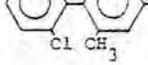
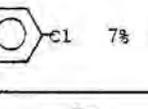
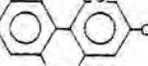
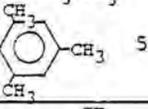
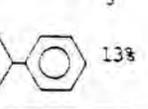
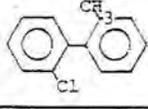
La formación de productos R-H, parece estar favorecida en aquellos compuestos en los que el impedimento estérico producido por los ligandos orgánicos existentes en el organometálico es mayor, y en los que la electronegatividad de éstos es menor.

Entre los compuestos estudiados, los que contienen un ligando R=ms son los que presentan mayor impedimento estérico. En estos casos, la formación del producto de acoplamiento a partir del intermedio estará de alguna manera dificultada al tener el ligando dos grupos voluminosos en posición orto; y será más favorable la formación de compuestos R-H y R'-H. Este es el caso del  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ ,  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . Aunque en el último organometálico el impedimento estérico podría ser menor, se puede pensar que la mayor debilidad del enlace Ni-Ph explique el resultado. En este caso, junto al producto de acoplamiento y al derivado R-H aparece, además, el bifenilo como producto de descomposición, el cual podría proceder bien de la transferencia del fenilo de la fosfina al grupo arílico del organometálico, bien de un acoplamiento de los grupos fenilos formados por ruptura homolítica o en todo caso de la reacción con el benceno empleado como disolvente. Ahora bien, la descomposición térmica de este mismo compuesto en heptano (tabla 6.2), muestra un aumento del porcentaje de bifenilo, por lo que puede descartarse el disolvente como responsable del bifenilo formado.

Parece que la posición cis de los grupos orgánicos favorece la formación de productos de eliminación reductora. En el  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}|$  donde los grupos orgánicos ocupan posiciones adyacentes, podrá producirse el acoplamiento con una reorganización interna mucho menor que en los compuesto trans.

Tabla 6.1 \*

Reacciones de descomposición térmica de  $[NiRR'L_2]$  en benceno, a reflujo (15h.) en atmósfera de  $N_2$ .

R	R'	L	% Dec. a)	Estado del Níquel recuperado b)	% Productos de descomposición c)	Mecanismos de descomposición d)
$C_2Cl_3$	o-tol	$PEt_3$	45%	$[NiCl_2(PEt_3)_2]$	= 100%  e)	= 100% R-R'
o-ClPh	o-tol	$PEt_3$	50%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
o-tol	Ph	$PEt_3$	58%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
o-tol	p-tol	$PEt_3$	74%	Ni metálico	84%  16% 	91% R-R' 9% R-H + R'-H
o-ClPh	p-tol	$PEt_3$	30%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
$C_2Cl_3$	o-tol	$PMe_2Ph$	18%	$[NiCl_2(PMe_2Ph)_2]$	= 100%  e)	= 100% R-R'
$C_2Cl_3$	ms	$PMe_2Ph$	= 0%	$[Ni(C_2Cl_3)(ms)(PMe_2Ph)_2]$	—	—
o-ClPh	ms	$PMe_2Ph$	10%	Ni metálico	86%  7%  7% 	92% R-R' 8% R-H + R'-H
ms	o-tol	$PMe_2Ph$	25%	Ni metálico	92%  3%  5% 	97% R-R' 3% R-H + R'-H
ms	Ph	$PMe_2Ph$	35%	Ni metálico	84%  f) 3%  13% 	87% R-R' 13% R-H + R'-H
o-ClPh	o-tol	$PMe_2Ph$	50%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
ms	o-tol	1/2 bigy	22%	Ni metálico	100% 	100% R-R'

\* Explicaciones correspondientes a esta tabla: página 204.

En la termólisis en solución del compuesto  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$  se observa la formación de tolueno juntamente con el producto de acoplamiento. En cambio los resultados obtenidos al descomponer los productos  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$  muestran únicamente la formación de productos de acoplamiento. Ello parece indicar que el tolueno formado en el primer compuesto proviene de la ruptura homolítica en el mismo complejo plano-cuadrado debido a la debilidad del enlace. De la misma forma cuando se realiza el ensayo de descomposición térmica del  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  en presencia de ligando fosfina libre, se observa la aparición de tolueno que deberá venir de la rotura homolítica en el complejo plano-cuadrado (tabla 6.3). El benceno que debe formarse igualmente, no podrá ser detectado al confundirse con el disolvente.

Cabe destacar que el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  que tendría un impedimento estérico producido por los ligandos orgánicos similar a los anteriores, no se descompone en solución bencénica a reflujo. Se puede pensar en una mayor estabilización del complejo por efecto del grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ , que es fuertemente electronegativo.

En organometálicos donde los grupos orgánicos solo tienen un grupo en posición orto,  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})\text{L}_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})\text{L}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$ , se observa solo la formación de producto de acoplamiento; el impedimento estérico es algo menor y previsiblemente será más sencillo el proceso de acoplamiento.

#### B) Derivados de la fosfina

En cuanto a los productos de descomposición procedentes de la fosfina, se han detectado por cromatografía: fosfina libre, óxido de fosfina y en algunos casos derivados de las sales de arilfosfonio. La presencia de óxido de fosfina en las reacciones de descomposición, a pesar de trabajar en disolventes desoxigenados y en atmósfera de  $\text{N}_2$  seco y desoxigenado, debe considerarse que procede de la manipulación al aire de las soluciones. La presencia de sales de arilfosfonio se ha podido confirmar por espectrometría de masas. Posiblemente lo que se ha detectado por cromatografía y espectrometría de masas son productos de fraccionamiento de estas sales.

C) Derivados del Ni<sup>2+</sup>

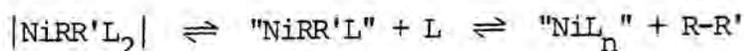
En las soluciones resultantes de la reacción de descomposición se recupera, en la mayoría de los casos, una parte del organometálico inalterado; el resto del metal procedente del complejo descompuesto, como níquel metálico u óxido de níquel, salvo si la reacción se hace en disolvente halogenado o el organometálico tiene un grupo R = C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>.

Cuando existe un grupo R = C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, el níquel se encuentra probablemente como |NiX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>|, según se deduce del espectro visible de las soluciones resultantes. En este caso se podría pensar en la facilidad que tendría el posible complejo de metal cero formado NiL<sub>2</sub> para adicionar los cloros del grupo vinílico en las condiciones de reacción. Debe tenerse en cuenta que la presencia de un grupo ortoclorofenilo no tiene este mismo efecto, ya que la adición de un cloro derivado (o-ClPh)-R' es menos favorable.

En el caso de utilizar disolventes halogenados, como CCl<sub>4</sub>, aparecen resinas de color azul, en las que se puede identificar níquel y óxido de fosfina; probablemente se trata de cloruro de níquel complejado con óxido de fosfina.

6.2.2 Mecanismo de la reacción de descomposición

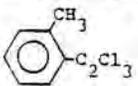
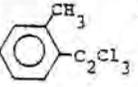
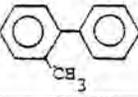
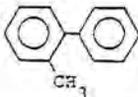
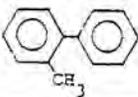
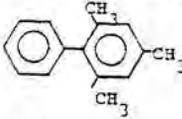
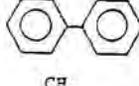
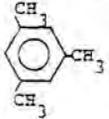
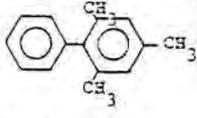
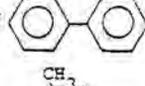
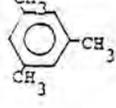
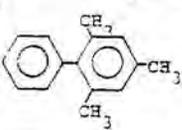
El mecanismo propuesto por varios autores (15) (23) (62) para las reacciones de acoplamiento en la descomposición térmica de compuestos del tipo |NiRR'L<sub>2</sub>|, análogos a los estudiados aquí, se puede esquematizar:



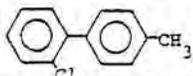
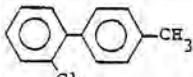
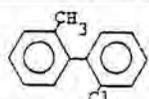
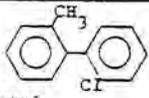
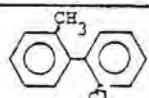
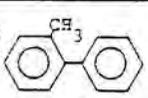
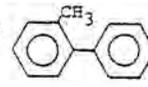
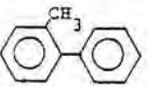
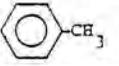
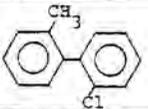
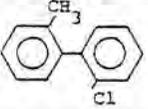
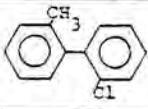
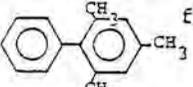
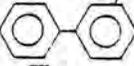
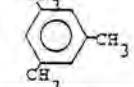
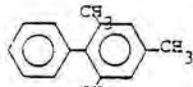
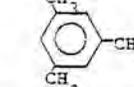
Se sugiere pues la disociación previa de un grupo fosfina, y posterior eliminación reductora de los grupos orgánicos, con formación de compuestos de níquel(0) y producto de acoplamiento. El intermedio tricordinado propuesto puede estar estabilizado por moléculas de disolvente.

Tabla 6.2

Reacciones de descomposición térmica de  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  en solución, a reflujo (15h.), en atmósfera de  $\text{N}_2$

R	R'	L	disolvente	% Dec. a)	Estado del Níquel recuperado b)	% Productos de descomposición c)	Mecanismos de descomposición d)
$\text{C}_2\text{Cl}_3$	o-tol	$\text{PEt}_3$	benceno	45%	$[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$	$\approx 100\%$  e)	$\approx 100\%$ R-R'
$\text{C}_2\text{Cl}_3$	o-tol	$\text{PEt}_3$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	90%	$[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$	$\approx 100\%$  e)	$\approx 100\%$ R-R'
o-tol	Ph	$\text{PEt}_3$	benceno	58%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
o-tol	Ph	$\text{PEt}_3$	$\text{CCl}_4$	100%	Complejos azules ( $\text{Ni}^{2+}$ )	$\approx 100\%$  g)	$\approx 100\%$ R-R'
o-tol	Ph	$\text{PEt}_3$	heptano	100%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
ms	Ph	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	benceno	35%	Ni metálico	84%  f) 3%  13% 	87% R-R' 13% R-H + R'-H
ms	Ph	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	heptano	87%	Ni metálico	72%  f) 10%  18% 	80% R-R' 20% R-H + R'-H
ms	Ph	$\text{PMe}_2\text{Ph}$	$\text{CCl}_4$	100%	Complejos azules ( $\text{Ni}^{2+}$ )	$\approx 100\%$  g) h)	$\approx 100\%$ R-R'

Reacciones de descomposición térmica de  $[NiRR'L_2]$  en benceno, a reflujo (15h.)

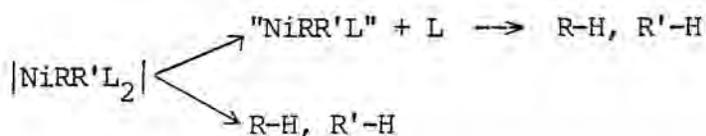
R	R'	L	aditivo <sup>1)</sup>	% Dec. a)	Estado del Níquel recuperado b)	% Productos de descomposición <sup>c)</sup>	Mecanismos de descomposición <sup>d)</sup>
o-ClPh	p-tol	PEt <sub>3</sub>	—	30%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
o-ClPh	p-tol	PEt <sub>3</sub>	j) p-Brtol	46%	Ni metálico	 p-Cltol/p-Brtol=0,64	R-R'
o-ClPh	o-tol	PEt <sub>3</sub>	—	50%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
o-ClPh	o-tol	PEt <sub>3</sub>	j) p-Brtol	50%	Ni metálico	100%  p-Brtol	100% R-R'
o-ClPh	o-tol	PEt <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	72%	NiO	100% 	100% R-R'
o-tol	Ph	PEt <sub>3</sub>	—	58%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
o-tol	Ph	PEt <sub>3</sub>	NiBr <sub>2</sub>	66%	NiBr <sub>2</sub>	= 100%  g)	= 100% R-R'
o-tol	Ph	PEt <sub>3</sub>	PEt <sub>3</sub>	35%	Ni metálico	85%  f) 15% 	85% R-R' 15% R-H + R'-H
o-ClPh	o-tol	PMe <sub>2</sub> Ph	—	50%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
o-ClPh	o-tol	PMe <sub>2</sub> Ph	NiBr <sub>2</sub>	51%	NiBr <sub>2</sub>	100% 	100% R-R'
o-ClPh	o-tol	PMe <sub>2</sub> Ph	PMe <sub>2</sub> Ph	22%	Ni metálico	100% 	100% R-R'
ms	Ph	PMe <sub>2</sub> Ph	—	35%	Ni metálico	84%  f) 3%  13% 	87% R-R' 13% R-H + R'-H
ms	Ph	PMe <sub>2</sub> Ph	O <sub>2</sub>	37%	NiO	90%  f) 3%  6% 	94% R-R' 6% R-H + R'-H

Tablas 6.1, 6.2 y 6.3

- a) Porcentaje de descomposición calculado a partir del  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  recuperado de la solución clorhídrica. Reproducibilidad  $\pm 3\%$ .
- b) Forma en que se encuentra el níquel procedente del producto organometálico descompuesto.
- c) % molares de los productos de descomposición relacionado con R y R' caracterizados que se detectan por cromatografía de gases. Se obtienen además fosfina libre y óxido de fosfina.
- d) Porcentaje relativo de organometálico de níquel que descompone vía eliminación reductora ó ruptura homolítica.
- e) Aparecen además en la cromatografía productos que probablemente puedan relacionarse con el grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ .
- f) El resto de  $\text{RH} = \text{C}_6\text{H}_6$  saldrá en la cromatografía con el disolvente.
- g) Aparecen sales de fosfonio además de la fosfina libre y óxido de fosfina.
- h) Aparecen en la cromatografía productos de reacción que no se identifican con  $\text{RCl}$  ó  $\text{R}'\text{Cl}$  y que podrían ser productos de descomposición de la fosfina o relacionados con procesos radicalarios.
- i) Si no se indica lo contrario, la reacción se realiza en atmósfera de  $\text{N}_2$ .
- j) Relación  $|\text{organometálico}|/|\text{ArX}| = 1$ .

En nuestro caso, la formación de R-H que aparece entre los productos de descomposición puede proceder directamente del complejo plano-cuadrado, como puede ser el caso de la descomposición térmica del  $|\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2|$  en presencia de fosfina libre, o bien del intermedio tricoordinado.

Se podría pensar en un mecanismo paralelo al de eliminación reductora que vendría esquematizado por:



Para apoyar un mecanismo disociativo previo a la reacción de acoplamiento se han realizado ensayos con aceptores de fosfina como el  $\text{NiBr}_2$  anhidro. Según los datos recogidos en la tabla 6.3, la presencia de  $\text{NiBr}_2$  aumenta ligeramente la velocidad de descomposición en los complejos con  $\text{L} = \text{PEt}_3$  y no la modifica cuando  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ .

Hay que tener en cuenta que el  $\text{NiBr}_2$  utilizado es poco soluble en benceno y como se comentará más adelante, quizás por efectos estéreos los organometálicos con  $\text{L} = \text{PEt}_3$  parecen tener mayor tendencia a disociarse, por lo que la presencia de  $\text{NiBr}_2$  en la solución de estos complejos será más efectiva para el proceso de descomposición que en el caso de ser  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ , que presentan menos tendencia a disociarse.

La presencia de fosfina en el medio disminuye la velocidad de descomposición en los casos estudiados; además en el  $|\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  se mantienen constantes los porcentajes de R-H, R-R'. Ello implica que el proceso de descomposición se produce a través del mismo intermedio tricoordinado. No obstante, y según los resultados recogidos en la tabla 6.3, la presencia de fosfina libre en la reacción de descomposición del  $|\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2|$  conduce a la formación de tolueno junto con el producto de acoplamiento. Si se tiene en cuenta que la presencia de fosfina libre no favorece la formación de la especie tricoordinada, a partir de la cual se produce la eliminación reductora de acuerdo con el mecanismo propuesto, el aumento relativo de tolueno debe proceder de la ruptura homolítica del enlace M-C en el complejo plano-cuadrado.

También se ha estudiado el efecto que tiene el  $O_2$  en estas reacciones de descomposición en solución bencénica. En organometálicos con  $L = PET_3$ , la presencia de  $O_2$  aumenta la velocidad de descomposición, mientras que no varía si  $L = PMe_2Ph$  (tabla 6.3).

Análogamente a los resultados encontrados en este Departamento para compuestos del tipo  $|CoR_2L_2|$  (15), se puede suponer que el  $O_2$  sólo actúa sobre el intermedio "NiRR'L" a partir del que se produce la eliminación reductora, se favorece así la reacción de acoplamiento al oxidar a Ni(III) el intermedio; tal como se puede observar en la tabla para el  $|Ni(ms)(Ph)(PMe_2Ph)_2|$  (aunque con diferencias poco significativas).

La mayor labilidad de la  $PET_3$  vuelve a ponerse de manifiesto, dado el aumento del porcentaje de descomposición que en parte podría proceder también de la oxidación de la  $PET_3$  disociada.

Como se recoge en la tabla 6.3, se ensayó el efecto que podría tener la presencia de haluros de arilo, como el para-bromotolueno, en las reacciones de descomposición térmica en benceno. Para compuestos en los que los dos ligandos orgánicos tienen grupos voluminosos en posición orto  $|Ni(o-ClPh)(o-tol)(PET_3)_2|$ , no hay variación de la velocidad de descomposición, y solo se recupera producto de acoplamiento R-R' y el haluro de arilo añadido. Para compuestos como  $|Ni(o-ClPh)(p-tol)(PET_3)_2|$ , con un solo R que posea grupos en posición orto, se observa intercambio de halógeno entre el haluro de arilo y el R-R' formado, recuperándose producto de acoplamiento junto con una mezcla de para-bromotolueno y para-clorotolueno.

Estos procesos de intercambio se habían observado por Kochi (142) al tratar compuestos del tipo  $|NiX(Ar)(PET_3)_2|$  con haluros de arilo. Pero en contraste con los resultados encontrados por este autor en diversos estudios, (54) (139) (23), la presencia de haluros de arilo no catalizan las reacciones de descomposición térmica.

La posible reacción entre especies de Ni(0) formadas en la descomposición del organometálico y el p-Brtolueno añadido daría lugar al organometálico  $|NiBr(p-tol)L_2|$ , que en las condiciones de reacción descompondría dando (p-tol)-(p-tol).

En las cromatografías de gases de las soluciones obtenidas no se han podido separar mezclas de (p-tol)-(p-tol) y (o-ClPh)-(p-tol). No

obstante el estudio cuantitativo de las cromatografías parece indicar la presencia de (p-tol)-(p-tol).

Se han efectuado reacciones de descomposición, en atmósfera de  $N_2$ , en distintos disolventes para estudiar el efecto que estos pudieran tener sobre este tipo de reacciones. J. K. Kochi (23), no encuentra diferencia apreciable al pasar de benceno a decalina u otros disolventes no halogenados.

En el estudio realizado en este trabajo, se pone de manifiesto que la sustitución de benceno por heptano conduce a un aumento de la velocidad de descomposición cualquiera que sea el ligando fosfina del organometálico. En el complejo  $[Ni(o-tol)(Ph)(PET_3)_2]$  no hay variación de los productos de reacción respecto a la descomposición en benceno, mientras que en el  $[Ni(ms)(Ph)(PMe_2Ph)_2]$  hay un aumento de los productos que proceden de la ruptura homolítica (tabla 6.2).

Aceptando un mecanismo disociativo para estas reacciones se puede plantear una menor estabilización del intermedio tricoordinado en heptano, y por lo tanto un aumento en la velocidad de descomposición.

La utilización de disolventes halogenados en las reacciones de descomposición térmica de estos compuestos conduce, según los datos recogidos en la tabla 6.2, a la descomposición total de los organometálicos y a un aumento en las proporciones de producto procedente de la eliminación reductora. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por T. Matsuda (131).

Según D. R. Fahey (44) la mayoría de organometálicos del tipo  $[NiRR'L_2]$  se descomponen rápidamente en disolventes halogenados, incluso en atmósfera de  $N_2$ . Este autor sugiere que la descomposición ocurre vía una adición oxidante del disolvente al organometálico para dar un compuesto inestable de Ni(IV), que se descompone rápidamente.

J. K. Kochi (23) (143) propone que las reacciones de descomposición térmicas en solución pueden inducirse por reactivos que actúen de captadores de electrones en reacciones de transferencia electrónica, como pueden ser el  $O_2$ , haluros de arilo,  $Na_2IrCl_6$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$  ó  $I_2$ . A pesar de que el  $O_2$  y los haluros orgánicos no parece que actúen de esta manera en los complejos aquí estudiados, podríamos suponer que las descomposiciones en  $CCl_4$ , transcurren a través de un intermedio de

Ni(III) a partir del cual tiene lugar la eliminación reductora, pero esta especie debería ser distinta a la que se forma en las reacciones con  $\text{Br}_2$  de acuerdo con la distinta relación de productos obtenidos.

En todos los ensayos realizados con disolventes clorados se ha detectado la formación de sales de arilfosfonio.

La formación de sales de arilfosfonio según la reacción:



no ocurre en las condiciones normales de trabajo. Sin embargo esta reacción está inducida por complejos de níquel (0),  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ , etc. (144).

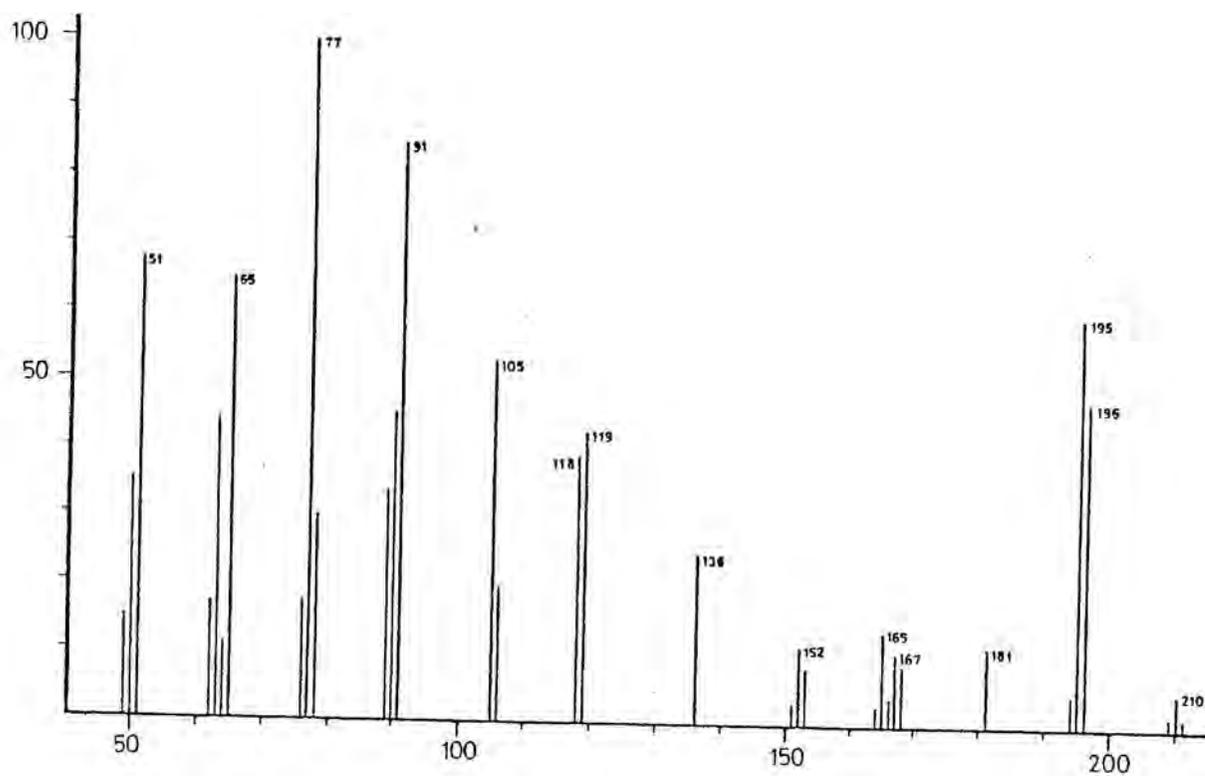
Ello puede justificar que al realizar las reacciones de descomposición térmica en  $\text{CCl}_4$  aparezcan sales de arilfosfonio, que se han podido identificar por espectrometría de masas.

También por análisis cromatográfico se observa una señal correspondiente a un compuesto pesado que puede estar relacionado con algún producto de descomposición de la sal de arilfosfonio.

La figura 6.1 recoge el espectro de masas del producto obtenido en la descomposición térmica en el  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  en  $\text{CCl}_4$ . Se pueden ver los picos correspondientes al producto de acoplamiento R-R', y los cationes de las dos sales de arilfosfonio según indica la tabla correspondiente.

Figura 6.1 - Espectro de masas

Descomposición térmica del  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  en solución de  $\text{CCl}_4$



<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u> a)
77	100	$\text{C}_6\text{H}_5$
91	85	$\text{C}_7\text{H}_7$
105	52	$\text{C}_8\text{H}_9$
118	40	$\text{PEt}_3$
136	12	$\text{OPEt}_3$
152	11	$\text{C}_{12}\text{H}_8$
165	13	$\text{C}_{13}\text{H}_9$
167	10	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}$
168	8	$(\text{C}_{13}\text{H}_{12})$
196	48	$\text{PhPEt}_3$
210	5	$(\text{o-tol})\text{PEt}_3$

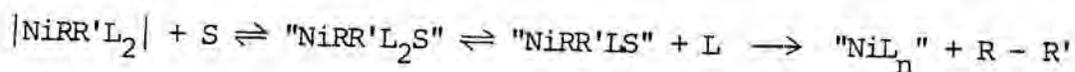
a) asignación de acuerdo con las propuestas para especies análogas en (145), (146).

### 6.2.3 Inestabilidad relativa de los organometálicos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$

Como se ha indicado en el apartado 3.4 al intentar preparar los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})\text{L}_2]$  sólo se ha conseguido con  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ . Probablemente el complejo  $\text{L} = \text{PEt}_3$  no se ha podido sintetizar debido al mayor impedimento estérico procedente de la fosfina. Este dato está de acuerdo con el mayor volumen asignado por Tolman (84) a la  $\text{PEt}_3$  respecto a la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

Si observamos los resultados recogidos en la tabla 6.1 parece que los compuestos con  $\text{L} = \text{PEt}_3$  se descomponen más rápidamente que los análogos de  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ . Se podría pensar en una mayor facilidad para la disociación de la  $\text{PEt}_3$  debido a su mayor tamaño.

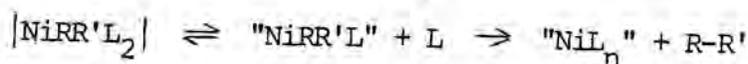
De acuerdo con los resultados obtenidos para las reacciones de sustitución de fosfinas en compuestos del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ , estudiados en el capítulo anterior, no parece probable que las reacciones de descomposición térmica en solución puedan interpretarse por un mecanismo de activación asociativo inducido por el disolvente, según el esquema:



dada la escasa capacidad del  $\text{C}_6\text{H}_6$  para competir con la fosfina, con los criterios de basicidad expuestos. No obstante existen trabajos muy recientes (147) en los que se encuentra que en estado gaseoso, el orden de basicidad de las fosfinas decrece de la  $\text{PPh}_3$  a la  $\text{PMe}_3$ , es decir al contrario de los resultados encontrados respecto a los  $\text{pK}_a$ .

Por otra parte, la entrada del disolvente debería ser más rápida en los compuestos con  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ , ligando menos voluminoso, y el resultado es el inverso.

Por ello en la descomposición térmica de los organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  debe aceptarse un mecanismo de activación disociativo para las reacciones de eliminación reductora, que se puede esquematizar como:



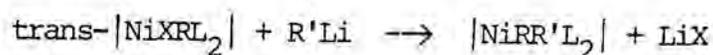
Se puede proponer que la velocidad de descomposición en solución está relacionada con efectos estéricos de la fosfina y con efectos electrónicos relativos a los ligandos enlazados al níquel.

En cuanto a los efectos estéreos se puede afirmar que en compuestos organometálicos con ligandos orgánicos de electronegatividad parecida, cuanto mayor es el volumen de la fosfina mayor es la velocidad de descomposición.

El efecto estéreo puede proceder también de los grupos orgánicos enlazados al metal. Los compuestos del tipo  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})\text{L}_2]$ , tienen porcentajes de descomposición elevados y similares para las dos fosfinas estudiadas; mientras que el  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{p-tol})(\text{PEt}_3)_2]$ , complejo con menor impedimento estéreo en uno de los grupos R, se descompone más lentamente.

No obstante el efecto estéreo tiene también influencia favorable en la estabilización de compuestos organometálicos de Ni(II) (4). La existencia de sustituyentes en posición orto en los ligandos orgánicos, protege de alguna manera al átomo metálico frente a cualquier ataque que podría provocar un cambio de número de oxidación o bien una distorsión de la estructura plano-cuadrada, vías que favorecerían la descomposición del organometálico.

Los compuestos aquí estudiados tienen unos ligandos R, R', y L relativamente poco voluminosos que no deben crear problemas de tensión estérea dentro del organometálico. Hay que recordar que todos ellos han sido obtenidos por metátesis a partir de especies ya plano-cuadradas, reacción muy sensible al tamaño de los sustituyentes:



Por ello la disociación de la fosfina, paso previo de la eliminación reductora, no debe venir forzada por el tamaño de los ligandos en los complejos aquí estudiados, en los que la tensión estérea no debe ser elevada.

Como se observa en la tabla 6.1 existe una relación entre el aumento de la electronegatividad del grupo orgánico y la menor velocidad de descomposición en los organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  estudiados. Compuestos del tipo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'\text{L}_2]$ , con cierto impedimento estéreo procedente del grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ , son muy estables, sobre todo cuando  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ .

Así no se ha observado descomposición aparente en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , mientras que se encuentra un aumento en la

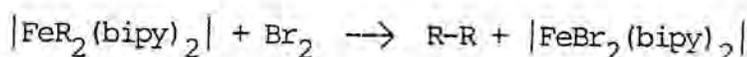
velocidad de descomposición al cambiar el  $C_2Cl_3$  por  $o\text{-ClPh}$ ,  $Ph$ ,  $o\text{-tol}$ , grupos de electronegatividad decreciente.

Según los resultados resumidos en la tabla 6.1 en complejos del tipo  $[Ni(o\text{-tol})R'(PEt_3)_2]$  la velocidad de descomposición aumenta también con la menor electronegatividad del grupo  $R'$ . El porcentaje de descomposición aumenta en el orden  $C_2Cl_3 < o\text{-ClPh} < Ph < p\text{-tol}$ .

CAPITULO 7

7 - REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN DE COMPLEJOS  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  INDUCIDAS OXIDATIVAMENTE7.1 Consideraciones generales

En procesos de síntesis orgánica catalizados por metales de transición es importante la labilización del intermedio organometálico formado. En compuestos organometálicos estables puede inducirse su descomposición al tratarlos con agentes oxidantes, obteniendo productos de eliminación reductora. Por ejemplo la descomposición térmica de complejos del tipo  $|\text{FeR}_2(\text{bipy})_2|$  (143) conduce a una mezcla de hidrocarburos R-H que proceden de la rotura homolítica del enlace M-C. Estos complejos se descomponen rápidamente a temperatura ambiente cuando se tratan con una serie de reactivos oxidantes como  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{I}_2$ , Ce(IV), Co(III), para dar los productos de eliminación reductora R-R.



La eliminación de estos grupos es de tipo intramolecular, ya que no se obtienen productos mixtos de acoplamiento cuando se trata una mezcla de  $|\text{Fe}(\text{Me})_2(\text{bipy})_2|$  y  $|\text{Fe}(\text{Et})_2(\text{bipy})_2|$ . Los mismos resultados se encuentran en complejos organometálicos de otros metales de transición como  $|\text{Co}(\text{Me})_2(\text{acac})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  y  $|\text{Co}(\text{Et})_2(\text{acac})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  (148).

Resultados parecidos se han obtenido recientemente en este Departamento (15) para complejos del tipo  $|\text{CoR}_2\text{L}_2|$  donde  $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEt}_3$ , 1/2 dpe, 3,5-lut, 1/2 bipy. La descomposición en presencia de  $\text{Br}_2$  de los organometálicos con  $\text{L} = \text{fosfina}$  conduce a la descomposición total, con formación casi exclusiva del producto de acoplamiento. Se propone un mecanismo de descomposición en el que el complejo de Co(II) es oxidado a Co(III), y se produce la eliminación reductora, probablemente, después de la disociación de una fosfina de este intermedio " $\text{Co}^{\text{III}}\text{R}_2\text{L}_2$ ".

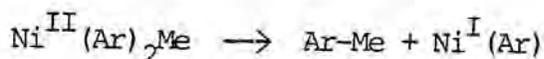
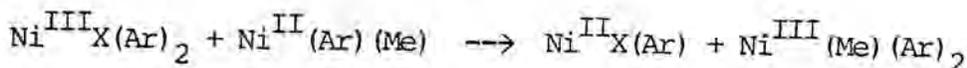
Para los organometálicos del tipo  $|\text{CoR}_2\text{L}_2|$  con  $\text{L} = 1/2 \text{ bipy}$  y 3,5-lutidina se observa la formación mayoritaria de R-Br. Por ello se

propone un mecanismo diferente en el que el intermedio de Co(III) más inestable, sufre la rotura homolítica del enlace Co-C.

J. K. Kochi (23) observa un aumento en la velocidad de descomposición de los complejos organometálicos del tipo  $[\text{Ni}(\text{Ar})(\text{Me})(\text{PET}_3)_2]$  en presencia de  $\text{O}_2$  molecular o haluros de arilo.

Propone un mecanismo en el que se produce la transferencia de un electrón del complejo organometálico al haluro de arilo o al oxígeno, seguida de la eliminación reductora en el complejo de Ni(III) formado.

En trabajos más recientes (54), los mismos autores sugieren un proceso radicalario para las reacciones de descomposición de los complejos  $[\text{Ni}(\text{Ar})(\text{Me})\text{L}_2]$  inducidas por haluros de arilo, en el que aparecen especies paramagnéticas de Ni(I) y Ni(III) como intermedios reactivos. Estas reacciones de descomposición inducidas pueden ser retardadas añadiendo duroquinona o aceleradas añadiendo  $\text{NiBr}_2$ ; hechos que apoyan un proceso radicalario. El mecanismo propuesto se puede esquematizar de la siguiente manera (se omite el ligando neutro para mayor claridad):



El mecanismo se inicia con la formación de especies de Ni(I) que podrían provenir de la eliminación reductora del  $[\text{Ni}(\text{Ar})(\text{Me})\text{L}_2]$  seguida de la oxidación parcial a Ni(I) del complejo de Ni(0) por los haluros de arilo. Este mecanismo también es consistente con la aparición de productos de acoplamiento cruzado.

Para complejos de fórmula  $[\text{NiXRL}_2]$  los mismos autores (139) proponen el mismo tipo de mecanismo radicalario. Además, en estos organometálicos la presencia de  $\text{Br}_2$  o exceso de haluro de arilo puede producir la formación de sales de fosfonio, y del tipo "NiBr(PET<sub>3</sub>)" (143).

R. G. Miller (30) al tratar el compuesto  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$  con  $\text{Br}_2$  en hexano obtiene el producto de acoplamiento  $(\text{o-ClPh})-(\text{C}_2\text{Cl}_3)$ .

M. Wada (46) al hacer reaccionar los compuestos del tipo  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  donde  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{R} = 2,6\text{-dimetoxifenilo}$  ó  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  y  $\text{R}' = 2,6\text{-dimetoxifenilo}$ , con NBS en acetona obtienen productos organometálicos con los sustituyentes aromáticos bromados.

Las descomposiciones de compuestos organometálicos de níquel también pueden inducirse mediante oxidación anódica. B. Akemark (53) estudia la oxidación anódica de los complejos  $|\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Me})(\text{PEt}_3)_2|$ ,  $|\text{Ni}(\text{o-tol})_2(\text{PEt}_3)_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{mesitilo})_2(\text{PEt}_3)_2|$ . En estas reacciones se produce la oxidación por intercambio de un electrón, seguida de una reacción rápida e irreversible y se obtienen los productos de acoplamiento acompañados en algún caso de formación de polímeros (cuando  $\text{R} = \text{ms}$ ). Sugieren que es necesaria la disposición cis de los grupos orgánicos para que se produzca la eliminación reductora. Cuando debido al impedimento estérico ( $\text{R} = \text{ms}$ ) la configuración cis no es fácilmente alcanzable, proponen un mecanismo radicalario que a partir del compuesto organometálico de Ni(III) conduce a la formación de polímeros por ruptura homolítica.

J. K. Kochi (128) estudia la oxidación anódica de complejos del tipo  $|\text{Ni}(\text{Ar})_2\text{L}_2|$ , obteniendo biarilos como productos de reacción y proponen un mecanismo vía un intermedio biarilníquel(III).

En este Departamento (15) se han realizado recientemente algunos estudios de oxidación electroquímica de complejos  $|\text{CoR}_2\text{L}_2|$  en acetonitrilo, a temperatura ambiente y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Cuando los ligandos neutros son fosfinas se obtiene el producto de acoplamiento R-R, pero cuando son ligandos nitrogenados, como  $\alpha, \alpha'$ -bipiridilo, se obtiene una mezcla de R-H y R-R. Durante la descomposición se observa un intercambio de un electrón por mol de organometálico cuando  $\text{L} = \text{bipy}$  mientras que para  $\text{L} = \text{fosfina}$ , se encuentra un intercambio mayor, probablemente debido a una oxidación parcial de la fosfina.

## 7.2 Reacción de descomposición de complejos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ inducida electro- líticamente.

Para estudiar los procesos de descomposición, inducidos oxidativa-  
mente, de los compuestos del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ , se realizaron las oxidacio-  
nes anódicas de algunos de los organometálicos preparados.

La oxidación de los compuestos se realizó en solución de acetoni-  
trilo utilizando como electrolito  $\text{LiClO}_4$ .

Se efectuaron los ensayos a la temperatura de  $18^\circ\text{C}$  y bajo atmósfe-  
ra de  $\text{N}_2$ . La oxidación anódica se suspende cuando al potencial fijado ya  
no se observa paso de carga eléctrica.

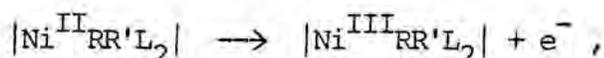
Las soluciones resultantes se concentraron casi a sequedad; y se  
trataron con éter y solución de  $\text{HCl}$  diluido para eliminar el  $\text{Ni(II)}$  li-  
bre y posibles residuos de fosfina y óxido de fosfina formados en el  
proceso.

Los productos de reacción se han identificado por cromatografía de  
gases, por el método de patrón interno; y en el caso en que no se ha  
dispuesto de éste, se ha registrado su espectro de masas, lo que ha  
permitido identificar el producto de acoplamiento.

Los resultados obtenidos se hallan resumidos en la tabla 7.1.

En todas las reacciones ensayadas se observó la total descomposi-  
ción de los organometálicos, con formación cuantitativa de los productos  
de acoplamiento correspondientes  $\text{R-R}'$ .

La oxidación anódica se ha realizado a potenciales sensiblemente  
más altos de los encontrados en la bibliografía, para realizar la  
transferencia:



ya que no ha sido posible realizar las correspondientes voltametrías que  
habrían permitido fijar el potencial asignable a dicha transferencia.

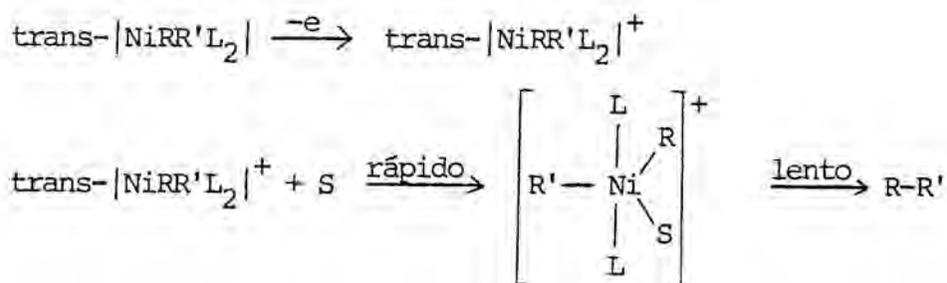
Los valores encontrados por Kochi (143) para la descomposición  
electrolítica del compuesto  $[\text{Ni}(\text{Ar})_2(\text{PET}_3)_2]$  en acetona son de 0,68 V  
respecto a SCE (electrodo de calomelanos saturado) y M. Akermark (53)  
observa los picos correspondientes a la oxidación del  
 $[\text{Ni}(\text{o-tol})_2(\text{PET}_3)_2]$  en acetonitrilo a 0,47 volts respecto al electrodo  
de  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (comparables con los encontrados respecto al electrodo de ca-  
lomelanos saturado).

Los valores superiores a 1 volt, empleados en este trabajo (respecto a SCE), garantizan en nuestros complejos el proceso deseado  $\text{Ni}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ . La formación cuantitativa de producto de acoplamiento, en unas condiciones en que la termolisis del organometálico es despreciable, implica que la especie responsable de la reacción de eliminación reductora debe contener Ni(III).

La variedad de potenciales ensayados y la carga transferida en la oxidación de complejos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ , parecen indicar que la transferencia de carga observada depende esencialmente del ligando estabilizador:  $\text{L} = \text{bipy}$  (2F por mol de Ni);  $\text{L} = \text{PEt}_3$  (3F por mol de Ni); y  $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$  (entre 2 y 3F por mol de Ni).

Los dos electrones transferidos, a este potencial superior al voltio, podría interpretarse en el caso del bipy como la carga necesaria para regenerar Ni(II) partiendo de la especie de Ni(I) formada tras la reacción de acoplamiento. En los otros casos donde la carga transferida es superior, puede pensarse además en procesos relacionados con oxidación de las fosfinas.

El mecanismo que se ajusta a los resultados observados está propuesto por Akermark (53) y Kochi (143), los dos autores plantean mecanismos análogos salvo en la forma en la que proponen la formación del intermedio lábil que permitirá el acoplamiento de R y R'. El mecanismo propuesto por Kochi (143) puede representarse según:

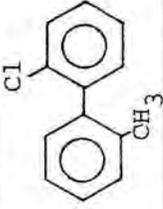
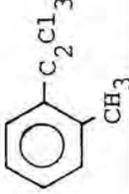
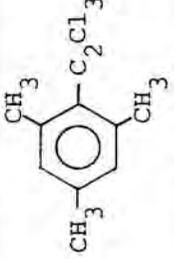
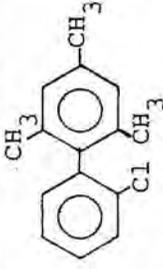
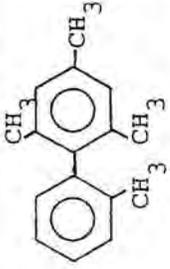


M. Akermark (53) propone que la reacción de acoplamiento tiene lugar tras un proceso de isomerización a "cis- $|\text{NiRR}'\text{L}_2|^+$ ".

En todo caso la reacción de acoplamiento está permitida por simetría con gran número de geometrías en especies  $d^7$  (141).

Resulta sorprendente la diferencia de comportamiento observada entre los complejos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  aquí estudiados y los compuestos  $|\text{CoR}_2\text{L}_2|$  donde, si  $\text{L}_2 = \text{bipy}$  el producto mayoritario de la descomposición es R-H (15).

Tabla 7.1 - Descomposición electrofónica de complejos  $NiRR'L_2$  en acetonitrilo +  $LiClO_4$  0,05 M a)

R	R'	L	Volts (relativo al SCE)	$e^-$ intercambiados (Faraday/mol  Ni  )	Productos de reacción
o-ClPh	o-tol	$PEt_3$	1,6	3	
$C_2Cl_3$	o-tol	$PEt_3$	1,4	3,1	
$C_2Cl_3$	mesitilo	$PMe_2Ph$	1,3	2,8	
o-ClPh	mesitilo	$PMe_2Ph$	1,4	2,4	
mesitilo	o-tolilo	1/2 bipy	1,6 1,4	2,15 2,13	

a) Se realiza la reacción sobre 0,1 gr. de complejo en 75 ml de MeCN.

### 7.3 Descomposición de complejos $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ en solución en presencia de $\text{Br}_2$ .

Se han estudiado las reacciones de descomposición, en presencia de  $\text{Br}_2$ , de los compuestos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  en solución etérea. En cada caso, las relaciones  $|\text{organometálico}| : |\text{Br}_2|$  utilizadas han sido 1:2 ó 1:4.

El bromo se ha adicionado, disuelto en éter, de forma rápida sobre la solución del organometálico en el mismo disolvente, a temperatura ambiente y al aire. Se ha mantenido la reacción en agitación durante 30 minutos. Finalizado el tiempo de reacción se han tratado las soluciones etéreas con una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para eliminar el posible exceso de  $\text{Br}_2$ . A continuación se ha adicionado  $\text{HCl}$  diluido para separar la fosfina u óxido de fosfina existentes y, además, disolver el precipitado formado de óxido de  $\text{Ni(II)}$ . Finalmente, se tratan las soluciones etéreas con agua destilada, se secan con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se estudian por cromatografía de gases.

En aquellos casos en los que la descomposición del organometálico ha sido total, la solución resultante se concentra y se identifican los productos de descomposición por espectrometría de masas.

Los análisis cuantitativos de los productos de descomposición se realizan por cromatografía de gases.

Cuando la descomposición del complejo no es total se ha intentado identificar el organometálico existente aislándolo de las soluciones etéreas, una vez lavadas, por concentración y posterior precipitación con metanol. Se ha calculado el porcentaje de descomposición a partir del  $\text{Ni}^{2+}$  libre en las aguas de lavado, determinado por precipitación como dimetilgloximato de níquel.

#### 7.3.1 Naturaleza de los productos de descomposición

Todos los complejos tratados con  $\text{Br}_2$  reaccionan de forma inmediata. Tal como se indica en la tabla 7.2 algunos de ellos se descomponen totalmente; mientras otros sólo lo hacen parcialmente.

Las soluciones procedentes de organometálicos que se descomponen totalmente, adquieren una coloración verde y de ellas se recuperan sales de  $\text{Ni}^{2+}$ , solubles en solución acuosa. Cuando los complejos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  no se descomponen totalmente aparecen soluciones amarillo-anaranjadas, cuyo

color persiste después de repetidos lavados; lo que indica la existencia de complejos organometálicos que, como se verá más adelante, pueden ser del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  ó  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  y en los que el ligando o los ligandos orgánicos enlazados al metal habrán sufrido la sustitución de algún hidrógeno por bromo.

Los complejos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})\text{L}_2]$  con  $\text{L} = \text{PEt}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  disueltos en éter y tratados con  $\text{Br}_2$  producen inicialmente soluciones rojas, debido, posiblemente, a la formación de complejos metálicos  $[\text{NiBr}_2\text{L}_2]$ ; o bien, tal como indica M. Wada (37) a la formación de complejos penta-coordinados de Ni(III):  $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  que se descomponen gradualmente hasta dar soluciones amarillas.

Los resultados recogidos en la tabla 7.3 reflejan que en los productos de descomposición derivados de los grupos orgánicos R y R', éstos nunca aparecen en cantidades equimoleculares como podría esperarse de la descomposición de complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ . En base a estos resultados se supone que el grupo orgánico que aparece en defecto forma sales de fosfonio del tipo  $\text{ArPEt}_3^+\text{Br}^-$  ó  $\text{ArPMe}_2\text{Ph}^+\text{Br}^-$ ; tal como propone Kochi (143) para la descomposición en presencia de  $\text{Br}_2$  de complejos  $[\text{NiXRL}_2]$ .

Por espectrometría de masas se han podido detectar las sales de fosfonio que proceden de la  $\text{PEt}_3$ ; pero nunca las de la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Es probable que las primeras experimenten procesos de descomposición en el espectrómetro de masas, que faciliten la detección de alguna fracción ( $\text{ArPEt}_3^+$  o derivados); mientras que las que proceden de la dimetilfenilfosfina no evolucionan de la misma forma.

En todo caso hay que recordar que las sales de fosfonio son relativamente solubles en HCl, por lo que tampoco es de extrañar que después de repetidos lavados con HCl, no se detecten por espectrometría de masas.

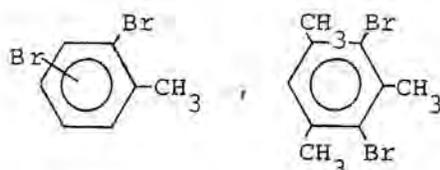
La acción del  $\text{Br}_2$  sobre los organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  da lugar a que los ligandos orgánicos R y R' puedan evolucionar de distintas formas para dar diversos productos de descomposición: RH, R'H, RBr, R'Br, R-R', o bien derivados de los grupos RBr, R'Br y R-R' en los que se ha producido la sustitución de hidrógenos por bromo en el anillo aromático.



Al tratar bromomesitileno o bromotolueno en éter con un exceso de  $\text{Br}_2$  (1/4) no se observa bromación en los anillos.

De acuerdo con estos resultados al reaccionar con un exceso de  $\text{Br}_2$ , organometálicos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  en los que R ó R' sean alguno de estos dos grupos tenderan a desaparecer los productos de descomposición R-H ó R'-H.

También se puede pensar que la segunda bromación de los anillos aromáticos se produzca cuando el grupo orgánico está aun enlazado al níquel; pues al tratar con  $\text{Br}_2$  en proporción 1:4 el complejo  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}|$  no se detecta los posibles productos de descomposición:



en tanto que si se forman con el  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  en las mismas condiciones.

Los resultados recogidos en la tabla 7.2 muestran la proporción de producto de acoplamiento R-R' frente a los distintos RBr formados. La cantidad de  $\text{Br}_2$  utilizada no hace variar sustancialmente esta proporción; en todo caso, parece que disminuye el porcentaje relativo de producto de acoplamiento R-R' al aumentar la concentración de  $\text{Br}_2$ , probablemente debido a la mayor facilidad con la que se formarán los derivados bromados y las sales de fosfonio.

Los porcentajes de cada uno de los productos de descomposición obtenidos, varía en algunos casos con la cantidad de  $\text{Br}_2$  utilizada, pero se ha comprobado que la relación R-R'/RBr (en sus distintas formas), no depende de las demás condiciones de reacción. Para los organometálicos  $|\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ , las reacciones de descomposición en presencia de  $\text{Br}_2$  se han realizado en distintas condiciones de temperatura, disolvente, velocidad de adición de halógeno, luz y con o sin adición de  $\text{NiBr}_2$ . En ningún caso se han podido observar diferencias significativas.

Acción de Br<sub>2</sub> sobre soluciones etéreas de |NiRR'L<sub>2</sub>|.

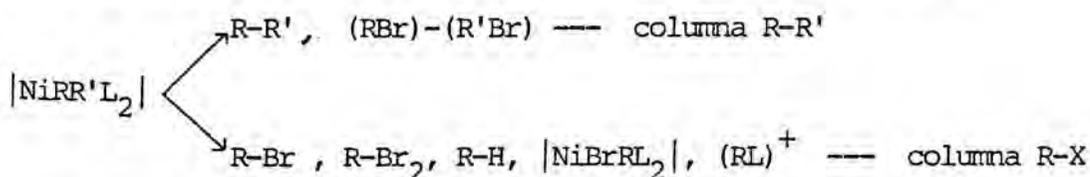
(Proporción de la reacción de acoplamiento)

	Ni /Br <sub>2</sub> = 1/2 a)			Ni /Br <sub>2</sub> = 1/4 a)	
	%Dec. b)	%R-R' c)	%R-X c)	%R-R' c)	%R-X c)
Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )(o-tol)(PET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	90%	65%	35%	---	---
Ni(o-ClPh)(o-tol)(PET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100%	72%	28%	72%	28%
Ni(o-tol)(Ph)(PET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100%	52%	48%	47%	53%
Ni(p-tol)(o-tol)(PET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100%	56%	44%	51%	49%
Ni(o-ClPh)(Ph)(PET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100%	74%	26%	---	---
Ni(o-ClPh)(p-tol)(PET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100%	80%	20%	---	---
Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )(o-tol)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	90%	75%	25%	---	---
Ni(o-ClPh)(o-tol)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	100%	77%	23%	60%	40%
Ni(ms)(Ph)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	95%	36%	64%	23%	77%
Ni(ms)(o-tol)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	76% d)	28%	72%	24%	76%
Ni(o-ClPh)(ms)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	42% d)	8%	92%	7%	93%
Ni(C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> )(ms)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	13% e)	---	---	---	---
Ni(ms)(o-tol)bipy	100%	50%	50%	46%	54%

a) Relación de moles organometálico/moles Br<sub>2</sub> en 10 ml de éter durante 30 minutos.

b) Porcentaje en peso de organometálico descompuesto calculado a partir del Ni(DMG)<sub>2</sub> obtenido de las soluciones acuosas de lavado.

c) %R'-R = porcentaje molar de organometálico que descompone dando R-R'.  
 %R-X = porcentaje molar de organometálico que descompone dando R-X, calculado sobre el R-X mayoritario en el caso que aparecen R'-X y R-X.



Reproducibilidad  $\pm$  3%.

d) Se recupera producto organometálico |NiBr(msBr)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>|.

e) Se recupera producto organometálico |Ni(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)(msBr<sub>2</sub>)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>|.

### 7.3.2 Interpretación del proceso de descomposición en presencia de bromo

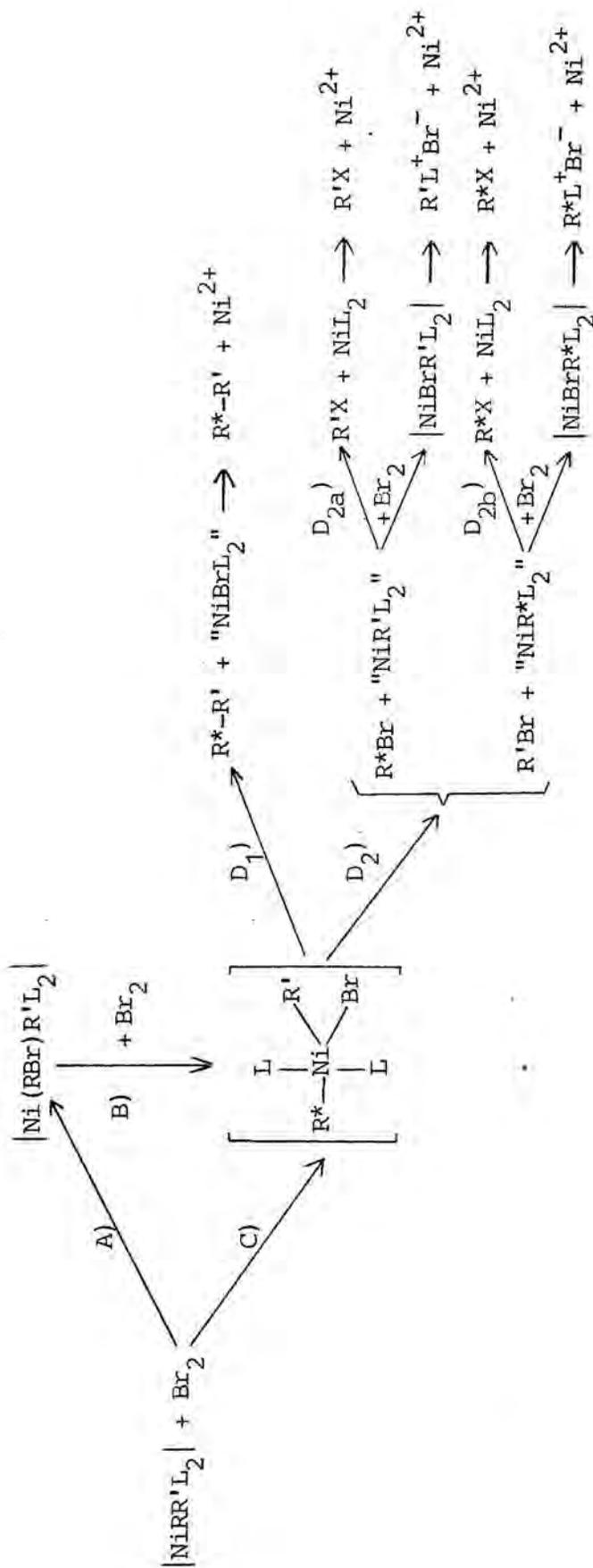
Las reacciones de oxidación anódica realizadas en acetonitrilo muestran que un complejo organometálico, del tipo  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ , se transforma por oxidación electrolítica en un complejo de níquel(III),  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|^+$ , que se descompone rápida y totalmente vía eliminación reductora, para dar exclusivamente el producto de acoplamiento.

Las distintas formas en las que evolucionan los ligandos R y R' de un complejo organometálico  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  al ser tratados con  $\text{Br}_2$  pueden ser interpretadas con el mecanismo propuesto en el esquema 7.1.

La diversidad de productos de descomposición obtenidos al oxidar los organometálicos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ , disueltos en éter, con  $\text{Br}_2$ , parece indicar que la oxidación del complejo se produce vía la coordinación de un átomo de bromo al átomo de níquel central; lo que queda reflejado en el camino B y C del mecanismo propuesto, que conduce a un complejo intermedio de níquel(III) pentacoordinado, de configuración  $d^7$ , que según Akermark (141) puede experimentar fácilmente la eliminación reductora sin necesidad de disociación de fosfina.

Los compuestos  $\text{RBr}$ ,  $\text{R}'\text{Br}$ , ó  $\text{R-R}'$  serían productos de eliminación reductora en el intermedio lábil pentacoordinado común (caminos  $\text{D}_1$  y  $\text{D}_2$ ). Los porcentajes relativos de productos  $\text{R-R}'$ ,  $\text{R-Br}$  y  $\text{R}'\text{-Br}$  dependerían de la velocidad relativa de los caminos  $\text{D}_1$  y  $\text{D}_2$ . En los casos en que el medio de reacción no esté presente un exceso de  $\text{Br}_2$ , el grupo orgánico que queda aun asociado al níquel, al sufrir la rotura del enlace M-C podrá dar lugar a los  $\text{R}^+\text{-H}$  y  $\text{R}^-\text{-H}$  (camino  $\text{D}_{2a}$  y  $\text{D}_{2b}$ ).

Los complejos de níquel(I) propuestos se podrán convertir en presencia de exceso de bromo en  $|\text{NiBrRL}_2|$ , que tal como indica Kochi (143) pueden evolucionar en presencia de reactivos oxidantes, para dar las sales de fosfonio correspondientes  $\text{RL}^+\text{Br}^-$  y de  $\text{Ni}^{2+}$ .



R\*=R Ó RBr

X = H Ó Br

Esquema 7.1

Cuando los ligandos R o R' de un complejo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  son ó muy electronegativos  $\text{R} = \text{C}_2\text{Cl}_3$  ó tienen gran impedimento estéreo  $\text{R} = \text{ms}$ , el complejo de Ni(I) puede transformarse por oxidación en organometálicos estables de níquel(II), del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  con  $\text{R} =$  mesitilo ó mesitilo parcialmente bromado o quizá, en los organometálicos de Ni(III), descritos por Wada (37),  $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  que acaban perdiendo halógeno para dar los  $[\text{NiBr}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$ .

Los organometálicos del tipo  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  donde R y R', o uno de los dos, son grupos orgánicos que tienen dos sustituyentes en posición orto, no se descomponen totalmente por acción oxidante de  $\text{Br}_2$ .

Al tratar el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con  $\text{Br}_2$  en exceso, se recupera con buen rendimiento el producto organometálico  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en el que se ha producido la sustitución total o parcial de los hidrógenos aromáticos del anillo del mesitileno por bromo (camino A del mecanismo propuesto). Los mismos resultados obtiene Wada (46) con organometálicos  $[\text{NiR}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  donde  $\text{R} =$  2,6-dimetoxifenilo,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  y otros, al tratarlos con n-bromosuccinimida.

Los complejos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  tampoco sufren una descomposición total al tratarlos con  $\text{Br}_2$ , si bien se forma  $[\text{NiBr}(\text{msBr})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

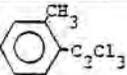
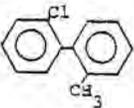
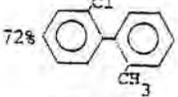
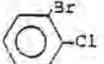
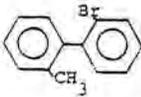
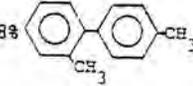
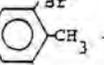
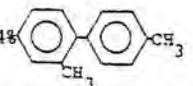
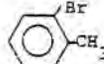
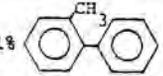
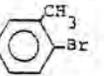
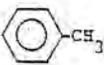
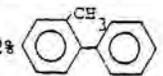
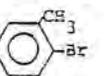
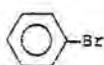
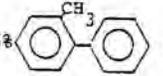
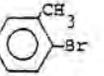
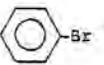
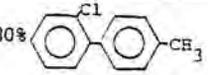
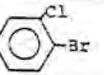
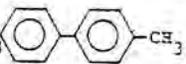
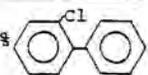
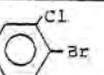
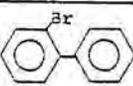
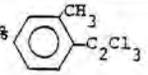
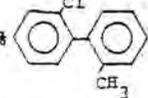
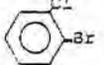
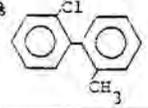
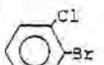
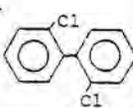
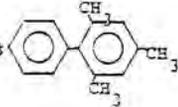
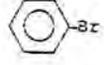
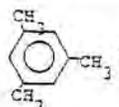
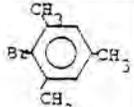
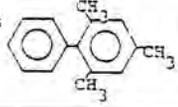
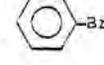
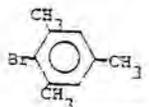
La estabilidad de los organometálicos que no se descomponen en presencia de  $\text{Br}_2$  no puede deberse a factores electrónicos del enlace, ya que hay otras especies muy similares que se descomponen; sino más bien a la dificultad de tipo estéreo que presenta la introducción del bromo en la esfera de coordinación.

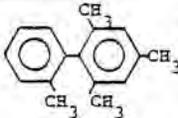
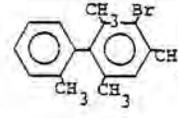
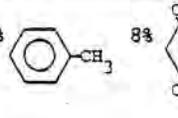
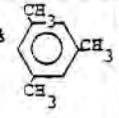
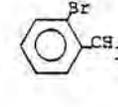
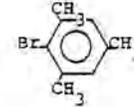
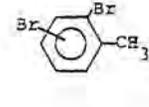
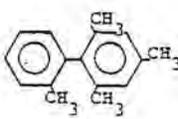
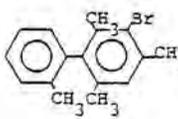
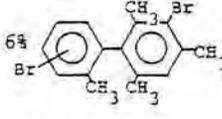
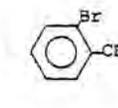
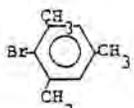
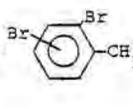
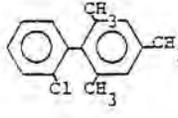
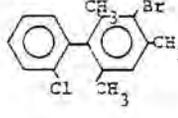
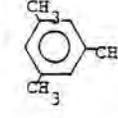
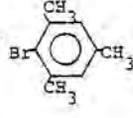
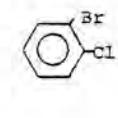
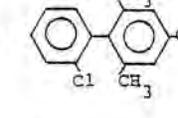
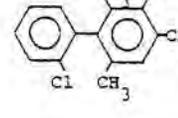
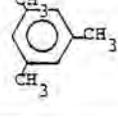
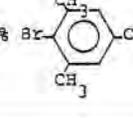
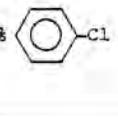
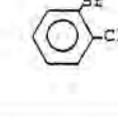
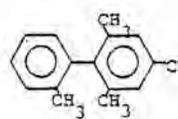
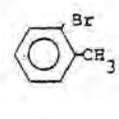
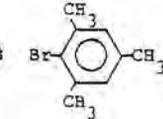
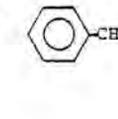
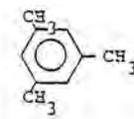
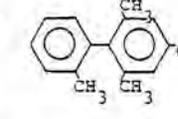
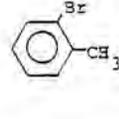
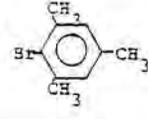
Esto parece indicar que la coordinación del bromo es indispensable. De modo que el complejo de Ni(III) debe ser el intermedio del proceso de descomposición.

El producto o productos de reacción serán resultados de la diferente velocidad de los distintos caminos del mecanismo propuesto.

Productos de descomposición de la reacción de  $[NiRR'L_2]$  con  $Br_2$ .

(10 ml éter, 30 minutos, T. ambiente)

	$[Ni] / Br_2$	Productos de descomposición <sup>a)</sup>		
$[Ni(C_2Cl_3)(o-tol)(PEt_3)_2]$	1/2	65% 	35% $BrC_2Cl_3$	* $(o-tol)PEt_3^+$
$[Ni(o-ClPh)(o-tol)(PEt_3)_2]$	1/2	72% 	11% 	17% 
	1/4	72% 	28% 	* 
$[Ni(o-tol)(p-tol)(PEt_3)_2]$	1/2	38% 	51%  + 	11% 
	1/4	34% 	66%  + 	
$[Ni(o-tol)(Ph)(PEt_3)_2]$	1/1	31% 	20% 	45%  4% 
	1/2	52% 	47% 	1% 
	1/4	45% 	52% 	3% 
$[Ni(o-ClPh)(p-tol)(PEt_3)_2]$	1/2	80% 	20% 	* 
$[Ni(o-ClPh)(Ph)(PEt_3)_2]$	1/2	74% 	26% 	* 
$[Ni(C_2Cl_3)(o-tol)(PMe_2Ph)_2]$	1/2	75% 	25% $BrC_2Cl_3$	
$[Ni(o-ClPh)(o-tol)(PMe_2Ph)_2]$	1/2	77% 	20% 	3% 
	1/4	60% 	40% 	* 
$[Ni(ms)(Ph)(PMe_2Ph)_2]$	1/2	30% 	53% 	5%  12% 
	1/4	18% 	61% 	21% 

<p><math>[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]</math></p>	<p>1/2</p>	<p>19%  1%  25%  8% </p> <p>24%  14%  9% </p> <p>1/4</p> <p>7%  5%  6% </p> <p>28%  24%  30% </p>
<p><math>[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]</math></p>	<p>1/2</p>	<p>5%  2% </p> <p>6%  6%  55%  26% </p> <p>1/4</p> <p>3%  3% </p> <p>1%  11%  43%  39% </p>
<p><math>[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]</math></p>	<p>1/2</p>	<p>35%  32%  30% </p> <p>3%  5% </p> <p>1/4</p> <p>30%  35%  35% </p>

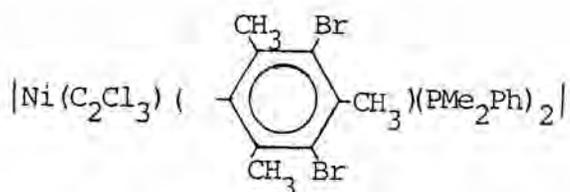
a) % molar productos de reacción relacionados con R y R' e identificados por cromatografía de gases. Valor medio calculado sobre un mínimo de tres ensayos

\* Productos detectados por espectrometría de masas

### 7.3.3 Discusión de resultados

Los resultados de las descomposiciones inducidas oxidativamente con  $\text{Br}_2$  están resumidos en las tablas 7.2 y 7.3.

El tratamiento con  $\text{Br}_2$  de soluciones etéreas del compuesto  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  conduce a la formación del nuevo organometálico:



Si el exceso de halógeno no es considerable, se aíslan mezclas de organometálicos en los que el grupo mesitilo aparece monobromado y dibromado. Cabe pensar que el bromo no llega a oxidar en ningún momento al níquel; ya que de lo contrario éste evolucionaría vía eliminación reductora, para dar productos de acoplamiento  $\text{R-R}'$ ,  $\text{R-Br}$  y  $\text{R}'\text{-Br}$  como ocurre en los demás casos o aun con el mismo organometálico en las descomposiciones inducidas electrolíticamente.

De los productos de descomposición obtenidos al tratar los organometálicos  $|\text{Ni}(\text{ms})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  con  $\text{Br}_2$ , siendo  $\text{R}' = \text{o-tol}$ ,  $\text{o-ClPh}$ , se deduce que el halógeno actúa sobre el organometálico inicial, bromando en distintas proporciones, parte de los anillos orgánicos pero también puede llegar a oxidar el metal a  $\text{Ni(III)}$ . Cada una de las especies organometálicas que alcanzan el número de oxidación +3 se descomponen vía eliminación reductora, para dar los distintos productos de acoplamiento  $\text{R-R}'$ ,  $\text{R-Br}$ ,  $\text{R}'\text{-Br}$  en las proporciones indicadas.

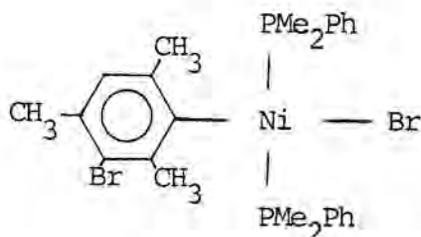
En este proceso se produce además un organometálico de fórmula  $|\text{NiBrR}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ , donde  $\text{R}$  probablemente es el grupo mesitilo en el que se ha sustituido algún hidrógeno aromático por bromo. Esta suposición se apoya en la rápida sustitución que experimenta al tratarlo con  $\text{SCN}^-$  y al espectro de resonancia magnética nuclear de protón que presenta en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Los valores de los desplazamientos químicos observados para los grupos  $\text{CH}_3$  del ligando mesitileno están resumidos en la tabla 7.4.

Tabla 7.4

	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ para)	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ orto)
$ \text{NiBr}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	2,1	2,5
$ \text{NiBr}(\text{msBr})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	2,36	2,49 2,97

El desdoblamiento y desplazamiento de la señal de un metilo en orto y el corrimiento de la señal del metilo en para hacia campos más bajos, comparado con las señales de los metilos del organometálico  $|\text{NiBr}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ , está de acuerdo con la sustitución de un hidrógeno por un bromo en posición meta en el anillo del mesitileno enlazado al níquel. Por ello se puede proponer el complejo plano-cuadrado:



como producto de descomposición de los organometálicos  $|\text{Ni}(\text{ms})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  con  $\text{R}' = o\text{-tol}, o\text{-ClPh}$  en presencia de  $\text{Br}_2$ .

Se ha observado que la descomposición del  $|\text{Ni}(o\text{-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  en presencia de  $\text{Br}_2$  conduce en algunos casos a la formación de un organometálico que podría ser el  $|\text{Ni}(o\text{-ClPh})(\text{msBr})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . Este complejo no se ha podido caracterizar inequívocamente por aparecer mezclado con el  $|\text{NiBr}(\text{msBr})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  propuesto anteriormente.

Los datos indicados en la tabla 7.3 indican que para los complejos  $|\text{Ni}(\text{ms})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  con  $\text{R}' = o\text{-ClPh}, o\text{-tol}$ , los productos de descomposición que proceden del grupo mesitileno aparecen en menor cantidad que los procedentes del grupo  $\text{R}'$ . Lo que puede atribuirse a que en el intermedio pentacoordinado de Ni(III), la eliminación de mesitileno ó mesitileno parcialmente bromado es más lenta que la de los otros grupos. De

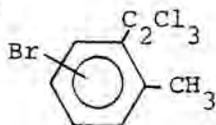
esta manera, el grupo mesitileno puede quedar enlazado al níquel para formar los  $[\text{NiBr}(\text{msBr})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  propuestos, o bien evolucionar formando sales de arilfosfonio, que no se detectan por cromatografía de gases.

Cabe destacar que al tratar con  $\text{Br}_2$  el complejo  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , los productos de acoplamiento R-R' y R-Br aparecen monobromados y dibromados; mientras que para el  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  el acoplamiento R-R' solo aparece monobromado. Esto está de acuerdo con la mayor facilidad de bromación del grupo orto-tolilo.

En el compuesto  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{Ph})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  el tratamiento con  $\text{Br}_2$  conduce a la descomposición prácticamente total, sin que se formen cantidades significativas de organometálico  $[\text{NiXRL}_2]$ . Este hecho puede justificarse por la menor tensión estérea existente en el complejo, que permitirá la entrada rápida del átomo de bromo en la esfera de coordinación, formando el intermedio de níquel(III) y provocando la descomposición inmediata vía eliminación reductora, para dar los R-R' y R-Br. En todo caso, parece que el mesitileno tenderá a formar sales de fosfonio igual que ocurre para los compuestos análogos comentados anteriormente, ya que no aparece en cantidad equimolar al  $\text{BrPh}$  formado. La rapidez del proceso de oxidación a Ni(III) evita la bromación del mesitileno, que debe ser imprescindible en la estabilización del organometálico  $[\text{NiXRL}_2]$ .

En los compuestos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})\text{L}_2]$  siendo  $\text{L} = \text{PEt}_3$  ó  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , la presencia de  $\text{Br}_2$  conduce a la descomposición casi total del organometálico, con formación de productos de acoplamiento en las cantidades indicadas en la tabla 7.3. No se detecta orto-bromotolueno; probablemente debido a tener mayor facilidad para formar sales de fosfonio, que el grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ .

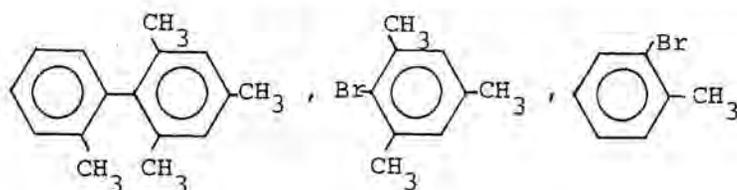
En los espectros de masas de las soluciones obtenidas se pueden detectar trazas de productos de descomposición correspondientes al acoplamiento bromado:



Ello nos indica que el proceso de descomposición vía eliminación reductora es suficientemente lento para que pueda darse también el proceso previo de bromación del grupo orto-tolilo en el organometálico de partida, que al descomponerse según el mecanismo de eliminación reductora dará el producto de acoplamiento bromado.

La aparición de las formas bromadas o dibromadas está facilitada por el impedimento estérico y por la naturaleza de los sustituyentes existentes en los anillos enlazados al níquel: sólo aparece acoplamiento dibromado al descomponer el organometálico  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , en el que los dos anillos son sensibles al proceso de bromación. La presencia de sustituyentes voluminosos en posición orto impide una entrada rápida del bromo, en la esfera de coordinación, con formación del complejo pentacoordinado de Ni(III), lo que facilita, en cambio, la bromación de los anillos del organometálico inicial de níquel(II).

Mucho más sencilla aparece la descomposición en presencia de bromo del complejo  $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$ . Se puede suponer que la configuración cis y el ligando bipy favorecen la entrada rápida del átomo de halógeno para formar el intermedio pentacoordinado de Ni(III), que evoluciona para dar productos de eliminación reductora:



La facilidad de entrada del Br en la esfera de coordinación de este organometálico, disminuye las posibilidades de formación de los productos dibromados que se producían en el complejo  $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Así mismo, al no formarse sales de fosfonio, los productos de descomposición del mesitileno y del tolueno aparecen en el análisis cromatográfico cuantitativo, en proporción equimolecular exacta.

Los complejos organometálicos con menos problemas de impedimento estérico, como son:  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})\text{R}'(\text{PEt}_3)_2]$  siendo  $\text{R}' = \text{o-tol}$ ,

Ph y p-tol, se descomponen totalmente al ser tratados con Br<sub>2</sub> en solución.

Los productos de acoplamiento R-R' formados, aparecen siempre acompañados de ciertas cantidades de productos procedentes del acoplamiento con el Br, y en el caso de existir concentraciones pequeñas de halógeno en el medio, acompañado de productos procedentes de rotura homolítica del enlace M-C, probablemente en el intermedio pentacoordinado o en la especie de Ni(I) formada. Las proporciones relativas de los distintos productos de descomposición que aparecen en cada caso están resumidas igualmente en la tabla 7.3.

La ausencia de uno de los grupos orgánicos en todos los casos puede justificarse en base a la formación de sales de fosfonio, ArL<sup>+</sup>, que difícilmente aparecen en la cromatografía de gases.

El grupo o-ClPh enlazado al complejo pentacoordinado de Ni(III) debe evolucionar con mayor rapidez, vía eliminación reductora, para dar los o-BrClPh ó (o-ClPh)-R' correspondientes, que para dar las sales de fosfonio; ya que después de la descomposición de organometálicos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})\text{R}'\text{L}_2]$  con Br<sub>2</sub>, en la cromatografía se detecta únicamente los productos de acoplamiento R'-(o-ClPh) y o-BrClPh, y en algún caso algo de R'-Br.

En los organometálicos con grupos R y R' de características muy similares (Ph, o-tol) los grupos que liberen tensiones estéreas sufren más rápidamente la eliminación reductora. En el organometálico  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  sólo aparece orto-bromotolueno junto con el Ph-(o-tol). El otro grupo orgánico, fenilo, formará la sal de fosfonio con mayor facilidad.

En la cromatografía correspondiente al tratamiento con Br<sub>2</sub> del organometálico  $[\text{Ni}(\text{o-tol})(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$ , aparece la señal del producto de acoplamiento (p-tol)-(o-tol), acompañado de otra que puede corresponder al orto-bromotolueno ó a mezclas de orto-bromotolueno y para-bromotolueno; aunque no se han encontrado las condiciones adecuadas para poder separar mezclas de estos bromoderivados.

En las soluciones de los organometálicos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})\text{L}_2]$  tratadas con Br<sub>2</sub>, además de productos de acoplamiento (o-ClPh)-(o-tol), se encuentran trazas de (o-BrPh)-(o-tol); ha habido pues la sustitución de un Cl por un Br. El intercambio de halógeno también ha sido observado

por J. K. Kochi (142) al tratar haluros de arilo con complejos de Ni(I) en presencia de exceso de bromuro de tetrabutilamonio.

En conclusión, puede afirmarse que la reacción de descomposición de organometálicos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  inducida por  $\text{Br}_2$ , esta determinada por las características estéricas de los ligandos, que modifican las velocidades relativas por las que los distintos procesos tienen lugar y varían de esta forma la naturaleza y proporción de los productos de reacción.

La descomposición de los compuestos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  se produce totalmente salvo cuando el volumen de los ligandos impide la coordinación del bromo al metal central, en cuyo caso el único proceso observable es la bromación de los grupos orgánicos R.

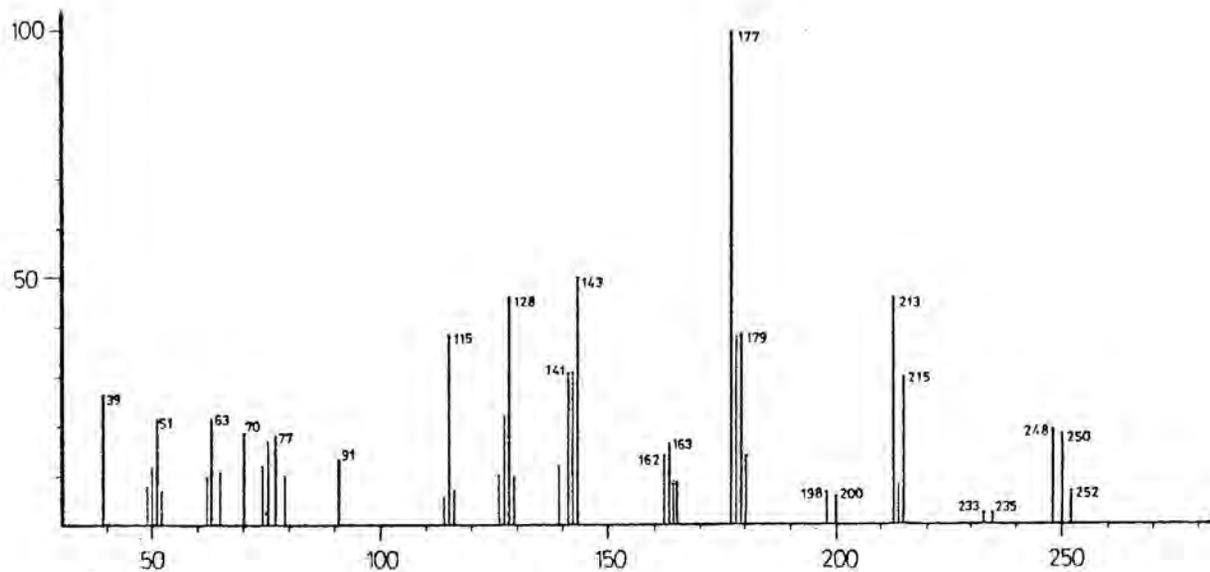
Cuando los ligandos orgánicos R y R' solo tienen uno o ningún sustituyente en posición orto en el complejo  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ , la presencia de grupos electronegativos, o-ClPh y  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ , favorece la formación del producto de acoplamiento R-R'; y además estos mismos grupos tienen poca tendencia a formar sales de fosfonio. En cambio los organometálicos con grupos menos electronegativos tienen mayor tendencia a descomponerse con formación de RBr o incluso, en algunos casos, de R-H, según se desprende de los datos recogidos en las tablas 7.2 y 7.3.

Cabe destacar, que todos estos resultados están de acuerdo con un mecanismo intramolecular para los procesos de descomposición inducidos oxidativamente por  $\text{Br}_2$ ; ya que en ningún caso aparecen cantidades apreciables de productos del tipo  $\text{R}_2$  ó  $\text{R}'_2$  que podrían proceder de mecanismos intermoleculares de descomposición.

Por otra parte, al tratar soluciones de los compuestos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  con  $\text{Br}_2$  se han obtenido una serie de productos orgánicos R-R', RBr, R'Br, que proceden de la eliminación reductora que experimenta el complejo de Ni(III) y que se han podido identificar por espectrometría de masas.

En las páginas siguientes se reproducen algunos de los espectros de masas de los productos obtenidos por descomposición inducida oxidativamente con  $\text{Br}_2$ , y el del producto obtenido al descomponer electrolíticamente el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Se ha realizado el listado de los picos más significativos desde la fracción del ión tropilio ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ) de peso molecular 91, proponiendo una asignación de las señales de acuerdo con la información bibliográfica (145) (146), para especies análogas.

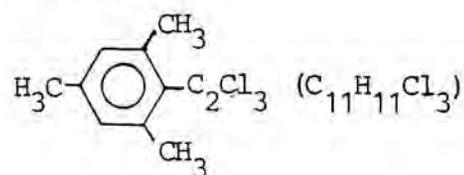
Oxidación. electrolítica del  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

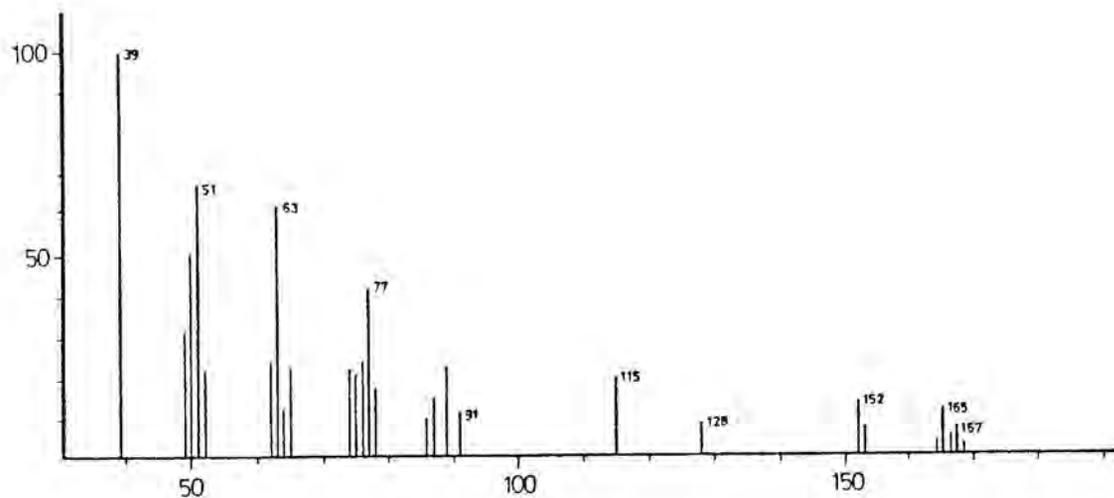
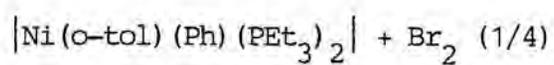


<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación (+)</u>
91	12	$\text{C}_7\text{H}_7$
115	18	$\text{C}_9\text{H}_7$
141	31	$\text{C}_{11}\text{H}_9$
143	50	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}$
162/4	15	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$
163/5	18	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}$
177/9	100	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}$
178/80	40	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$
198/200	8	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$
213/5	46	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2$
233/5	2	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_3$

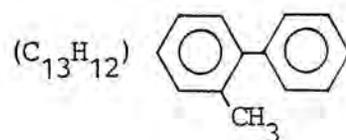
248/50/2

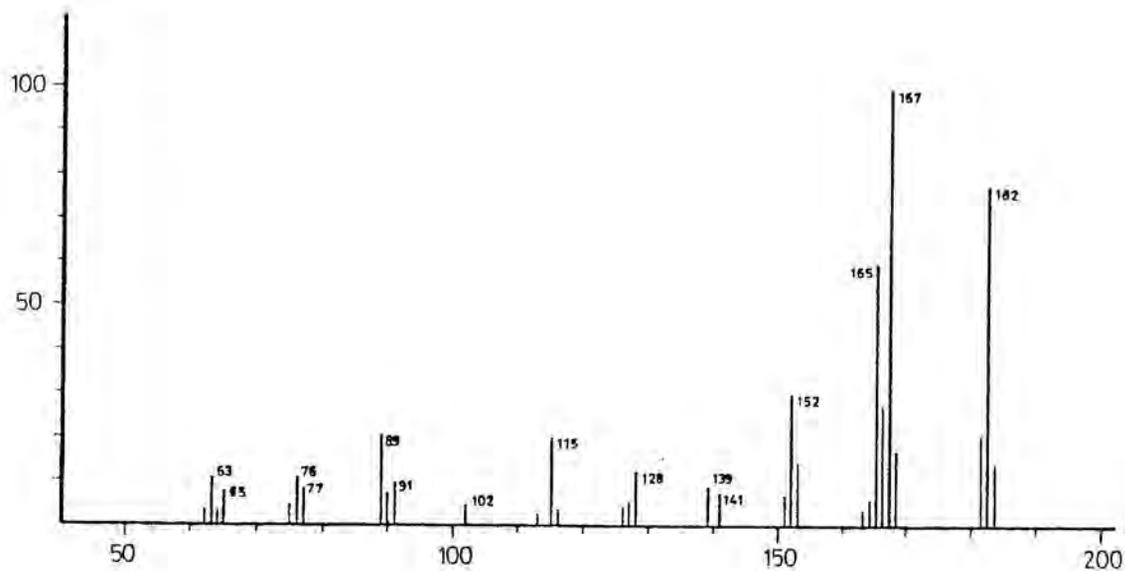
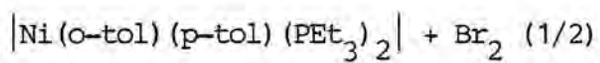
20





<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	12	$\text{C}_7\text{H}_7$
115	20	$\text{C}_9\text{H}_7$
152	13	$\text{C}_{12}\text{H}_8$
165	12	$\text{C}_{13}\text{H}_9$
167	8	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}$
168	4	$(\text{C}_{13}\text{H}_{12})$

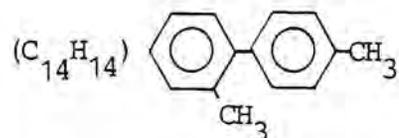


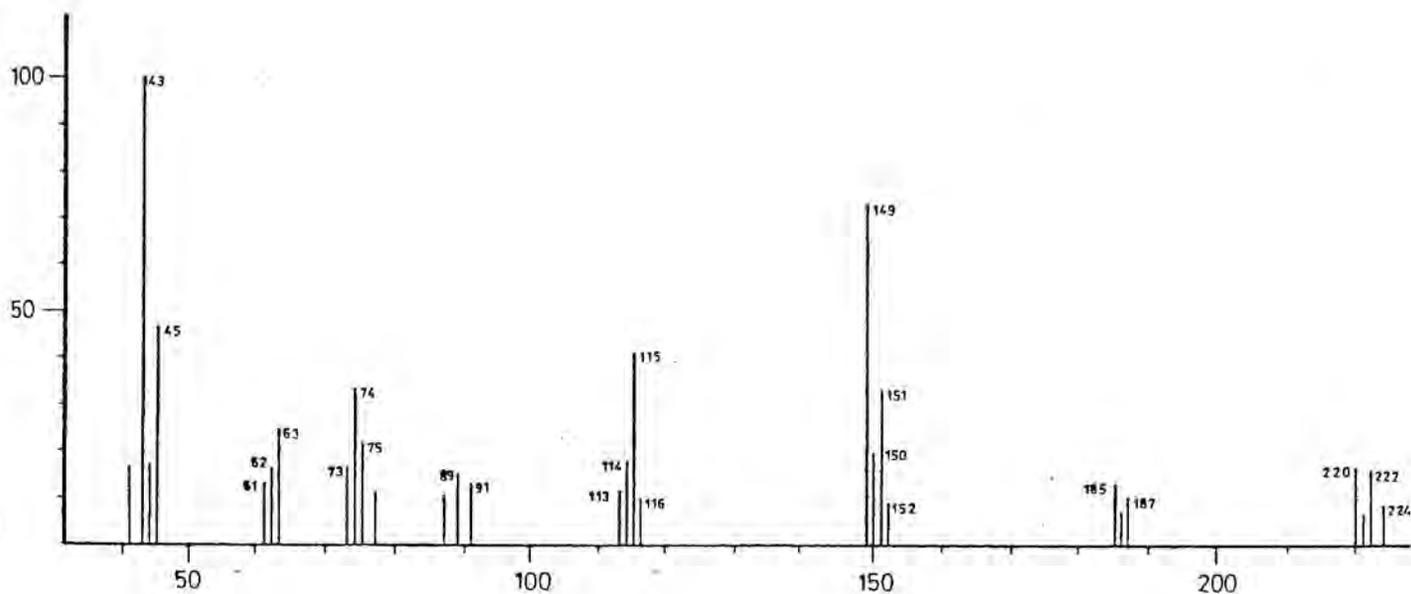
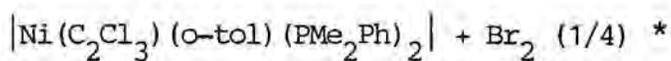


<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	10	$\text{C}_7\text{H}_7$
115	20	$\text{C}_9\text{H}_7$
152	30	$\text{C}_{12}\text{H}_8$
165	58	$\text{C}_{13}\text{H}_9$
167	100	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}$

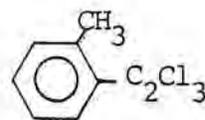
182

67

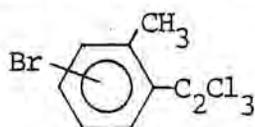




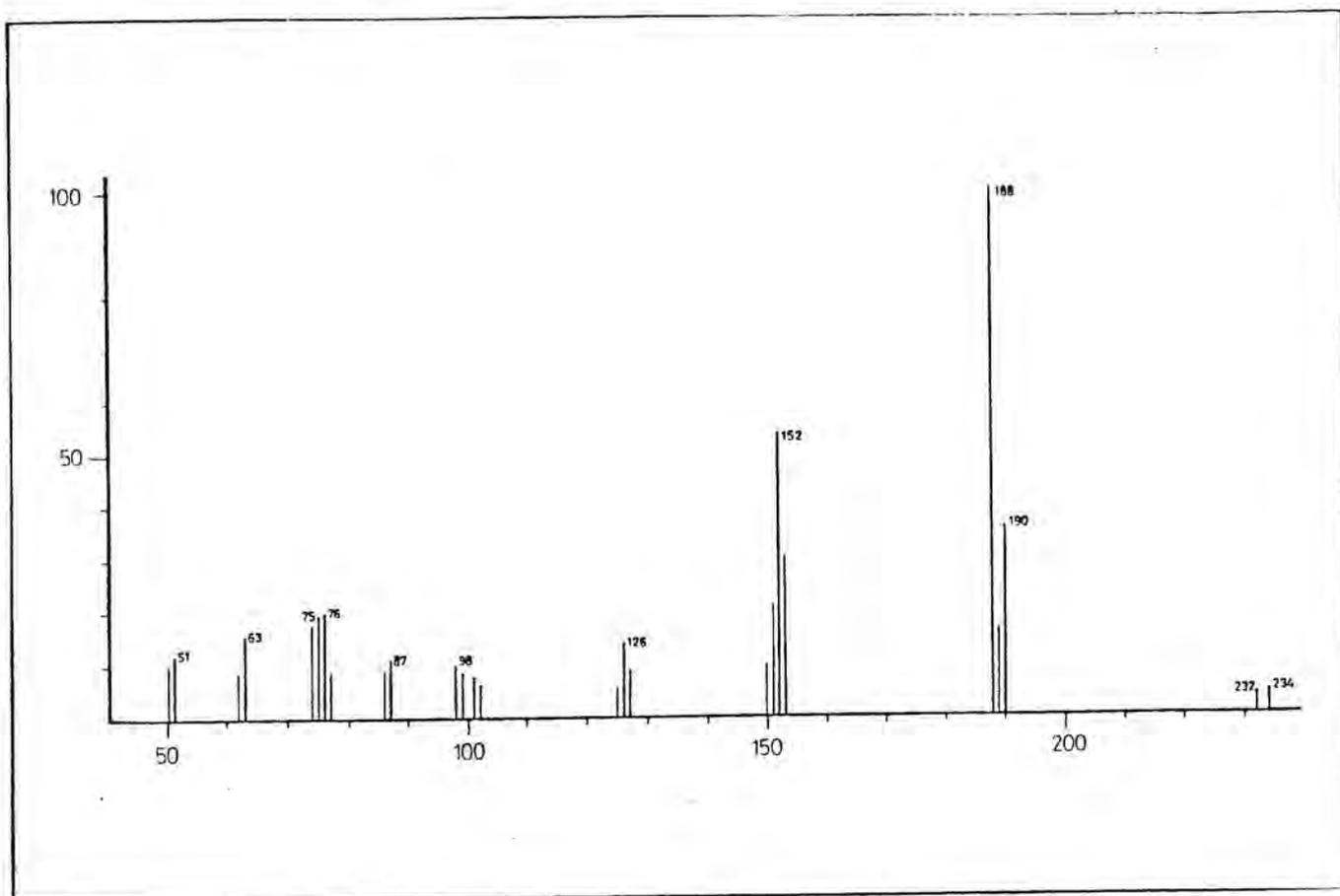
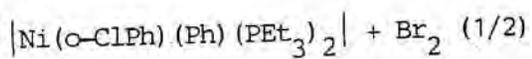
<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	12	$\text{C}_7\text{H}_7$
113	10	$\text{C}_9\text{H}_5$
114	15	$\text{C}_9\text{H}_6$
115	38	$\text{C}_9\text{H}_7$
149/51	70	$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}$
150/2	19	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}$
185/7	12	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2$
220/2/4	15	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_3)$

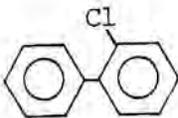
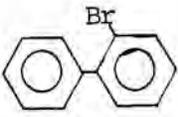


\* Los espectros de masas realizados una vez agotada la fracción más ligera de la muestra, presentan señales de especies más pesadas. Algunas de ellas pertenecen al producto de acoplamiento bromado:



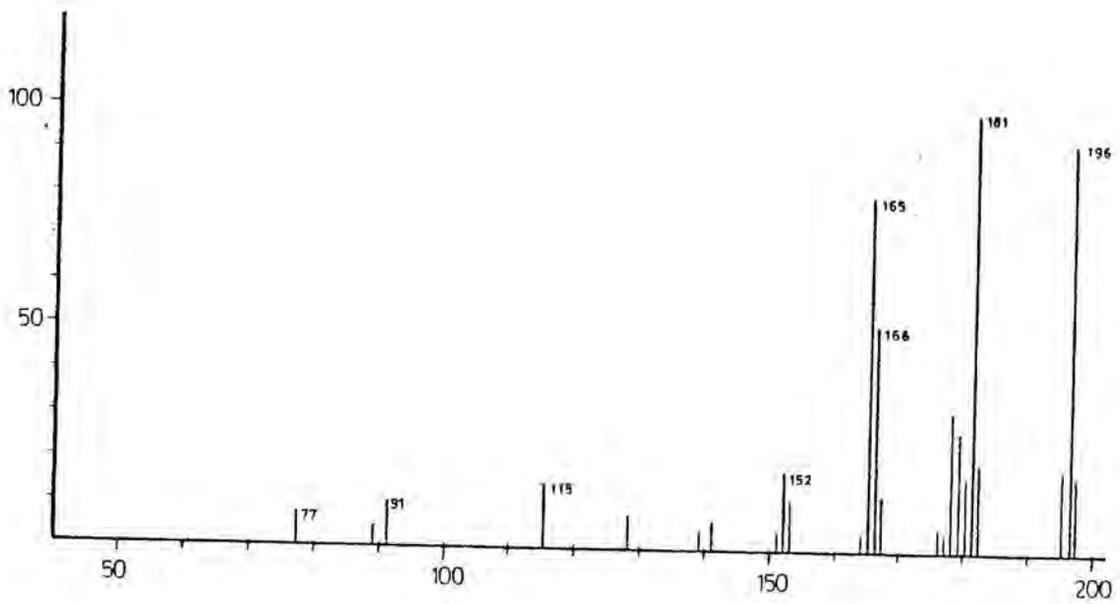
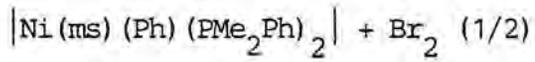




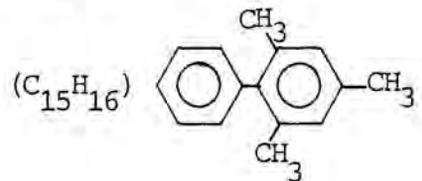
<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
152	52	$\text{C}_{12}\text{H}_8$
188/90	100	$(\text{C}_{18}\text{H}_9\text{Cl})$ 
232/4	5	* $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br})$ 

\*procede del intercambio de halógeno entre el ligando o-ClPh y el  $\text{Br}_2$

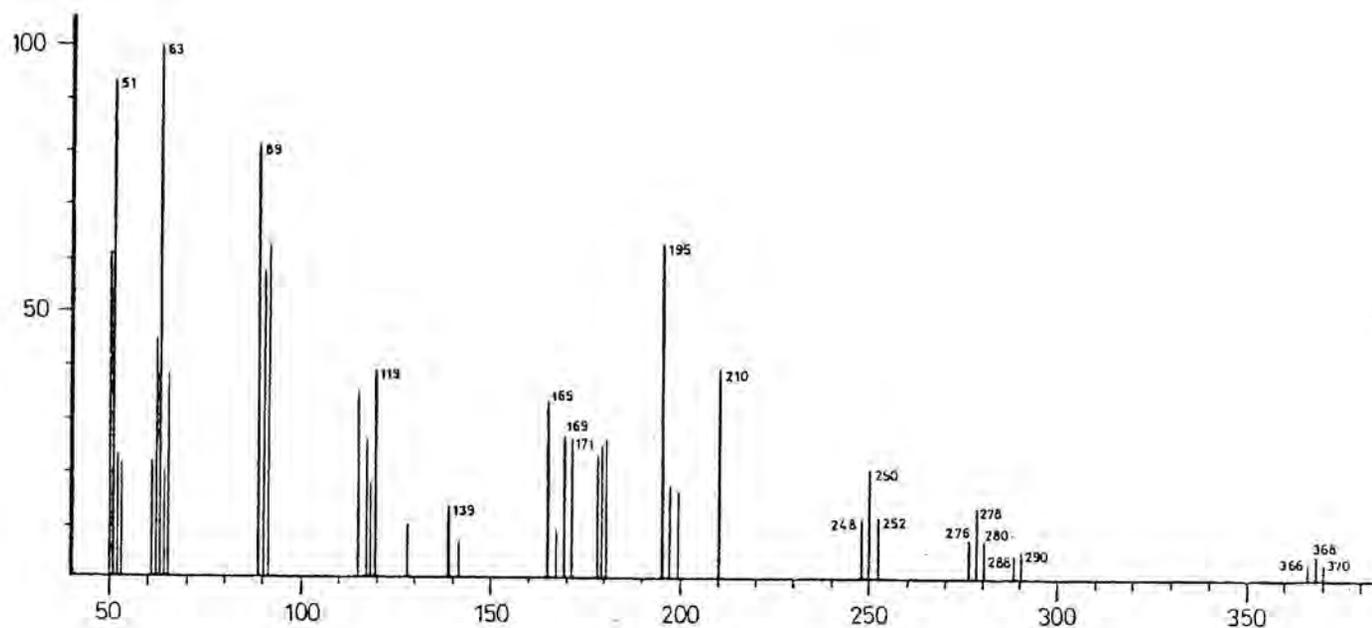




<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	10	$\text{C}_7\text{H}_7$
115	15	$\text{C}_9\text{H}_7$
152	18	$\text{C}_{12}\text{H}_8$
165	80	$\text{C}_{13}\text{H}_9$
167	12	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}$
181	100	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}$
196	93	$(\text{C}_{15}\text{H}_{16})$

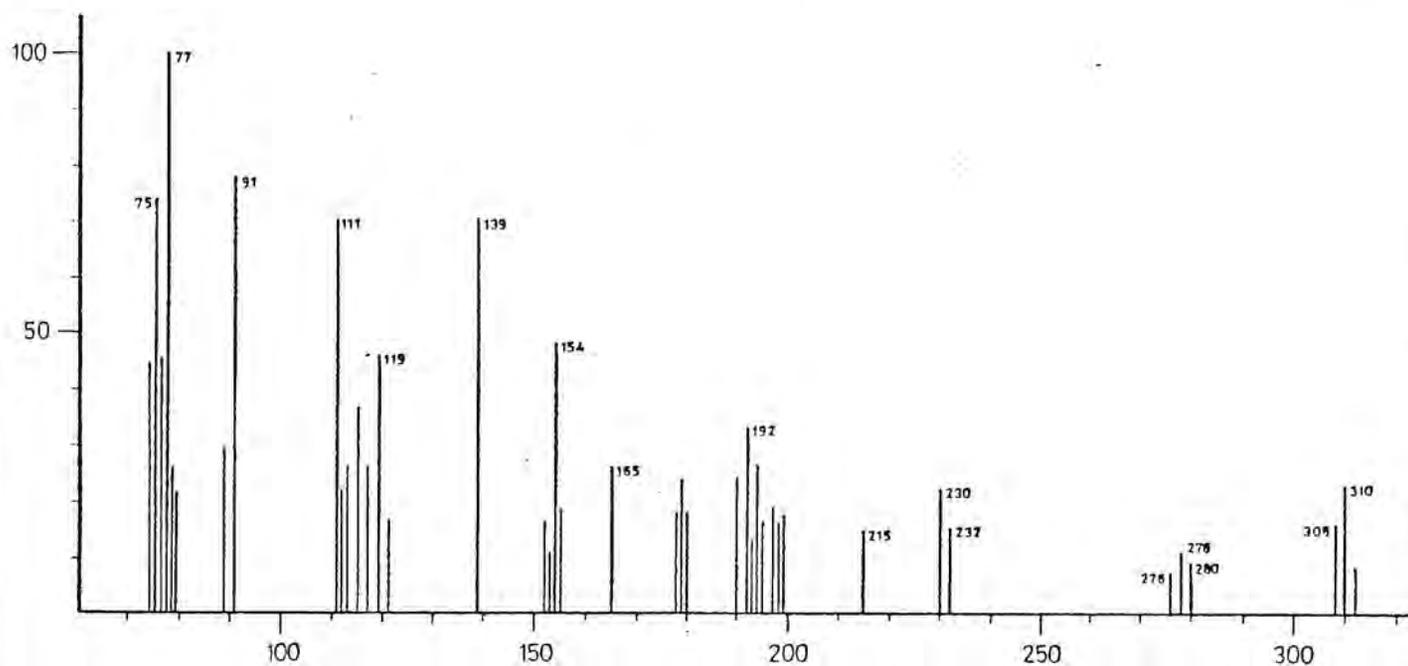
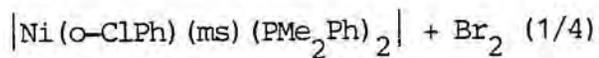


$[\text{Ni}(\text{ms})(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] + \text{Br}_2$  (1/4)

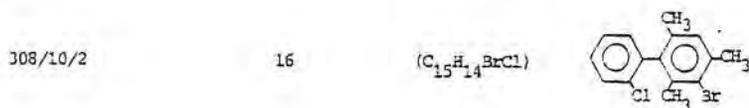
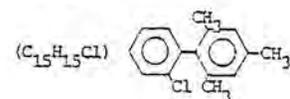


<u>m/e</u>	<u>asignación</u>	<u>asignación(+)</u>
91	63	$\text{C}_7\text{H}_7$
115	36	$\text{C}_9\text{H}_7$
165	35	$\text{C}_{13}\text{H}_9$
167	10	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}$
178	22	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$
179	21	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}$
180	25	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$
195	63	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}$





<u>m/e</u>	<u>Intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	78	$\text{C}_7\text{H}_7$
119	46	$\text{C}_9\text{H}_{11}$
152	17	$\text{C}_{12}\text{H}_8$
154	48	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$
165	26	$\text{C}_{13}\text{H}_9$
180	18	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$
215/7	12	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}$

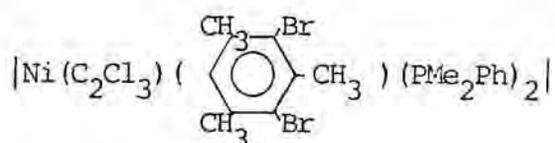


#### 7.4 Caracterización de los nuevos productos obtenidos

En el estudio de las reacciones de descomposición inducidas oxidativamente con  $\text{Br}_2$ , se ha observado que ciertos organometálicos no se descomponen por la acción de este, si bien puede producirse la bromación de los anillos aromáticos enlazados al níquel. Así se ha obtenido un nuevo producto organometálico al tratar la solución del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en éter con exceso de  $\text{Br}_2$ .

El nuevo compuesto organometálico es un sólido amarillo, estable al aire y en solución; soluble en benceno y éter y poco soluble en etanol y metanol.

Los análisis elementales están de acuerdo con la fórmula:



Análisis elemental (valores calculados entre paréntesis)

% C = 43,4 (43,68)	Punto de fusión = 161-163 °C
% H = 4,5 (4,19)	
% Cl = 14,6 (14,33)	
% Br = 22,0 (21,56)	

En el espectro infrarrojo del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (página 249) aparecen las bandas debidas a la fosfina coordinada, así como las correspondientes a los grupos mesitilo y triclorovinilo coordinados. Cabe destacar que la banda de absorción a  $880 \text{ cm}^{-1}$  que aparece en el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , y que se había asignado a la vibración de deformación C-H fuera del plano propia de los anillos sustituidos en posiciones 2,4,6, desaparece en el nuevo organometálico obtenido.

El espectro de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  obtenido para el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  muestra una sola señal a  $\delta = -2,98 \text{ ppm}$  respecto al  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). Ello indica que los dos átomos de fósforo que

existen en el complejo son magnéticamente equivalentes. El espectro está reproducido en la página 250 .

También se ha registrado en R.M.N. de  $^1\text{H}$  del compuesto  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (página 251 ).

En la tabla 7.5 están resumidos los valores observados de los desplazamientos químicos para los protones en el complejo  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$  y para el  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ .

Tabla 7.5  
Valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y  $J_{\text{P-H}}$  (Hz)

	<u>CH<sub>3</sub> (fosfina)</u>	<u>CH<sub>3</sub> (mesitilo)</u>
$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	1,04 t	2,23 (para)
	1,10 t	2,29 (orto)
	$J_{\text{P-H}} = 3,4$	
$ \text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 $	0,98 t	2,39 (para)
	1,03 t	2,42 (orto)
		2,80t(orto)
	$J_{\text{P-H}} = 3,7$	
		$J_{\text{P-H}} = 1,5$

Como se puede observar al bromarse el anillo del ligando mesitilo, los metilos en posición orto, dejan de tener entornos equivalentes como ocurría en el complejo  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . Todas las señales correspondientes a los grupos metilos del mesitilo aparecen desplazadas hacia campos menores al comparlas con las del organometálico sin bromar, probablemente debido al efecto inductivo procedente de los dos átomos de bromo existentes en el anillo.

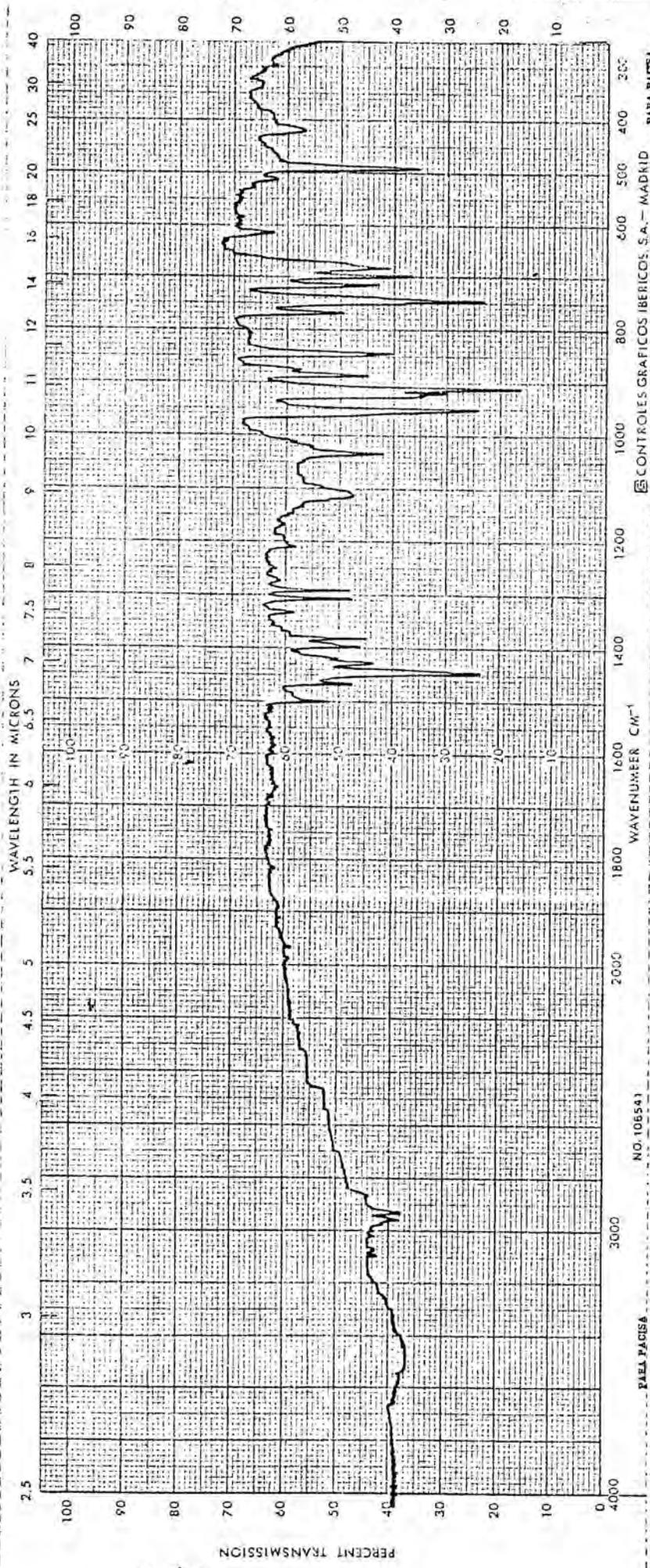
Se puede asignar la señal a  $\delta = 2,42$  ppm a los protones del metilo del grupo mesitilo en posición orto, y que estará enfrentado al átomo de Cl en cis del grupo triclorovinilo; de tal manera que tenderá a desplazarlo de la posición cercana al átomo metálico.

Hay que destacar que la señal del otro grupo metilo del mesitilo, en posición orto, aparece en el espectro en forma de un triplete. Probablemente, en este caso, los protones se acoplarán con los dos átomos de fósforo de los ligandos fosfina dando un triplete de intensidad relativa 1:2:1 y con una constante de acoplamiento  $J_{P-H} = 1,5 \text{ Hz}$ .

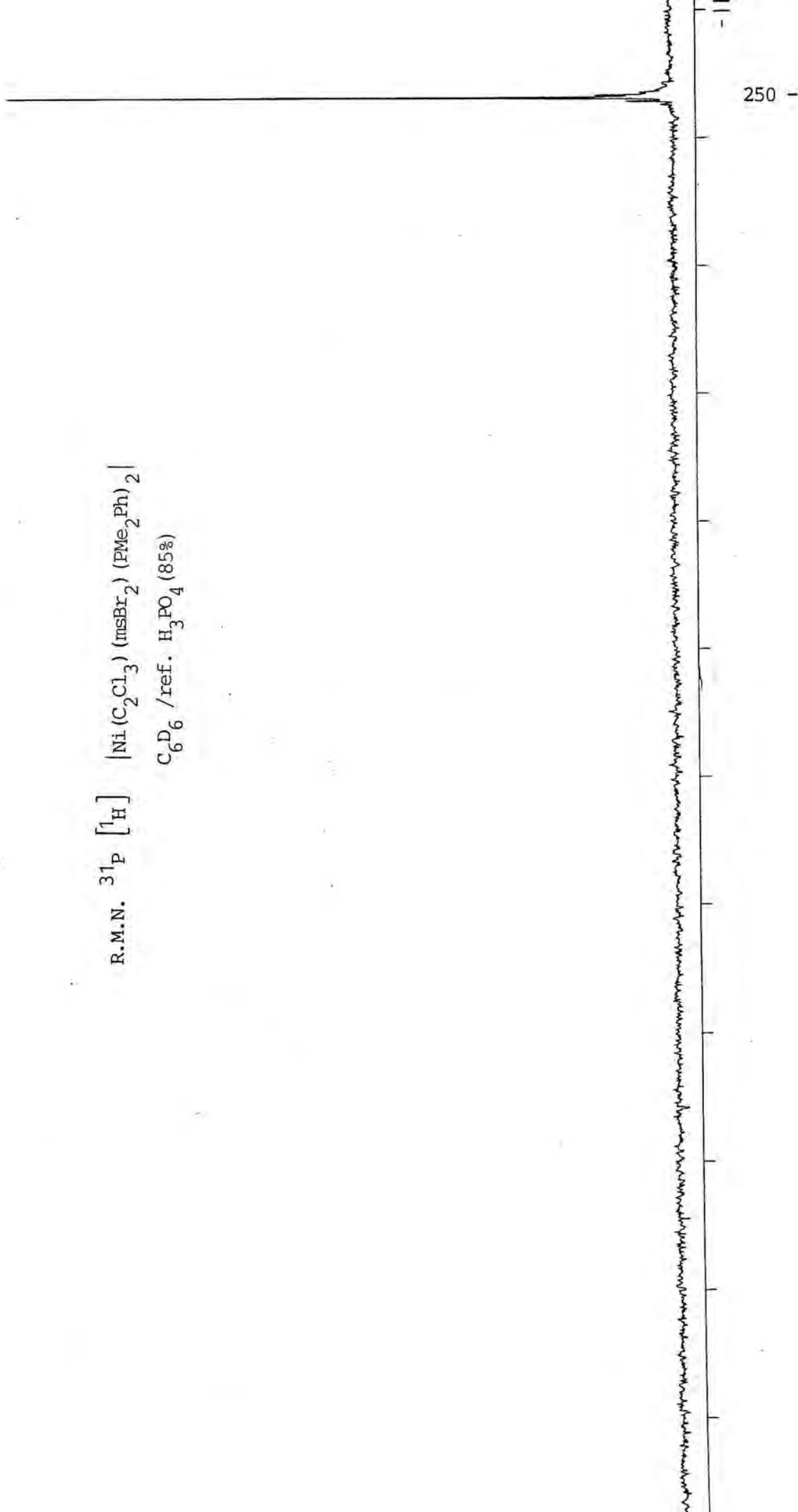
Los protones metílicos de la fosfina aparecen en forma de dos triplete, ya que el complejo carece de plano de simetría que contenga al enlace P-Ni-P.

En la zona de los protones aromáticos aparecen una serie de señales que corresponden a los protones del grupo fenilo del ligando fosfina.

Las señales de los protones aromáticos del ligando mesitilo, en el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , que aparecen a  $\delta = 6,58$  y  $6,60 \text{ ppm}$  no se observan en el organometálico bromado, indicando que los dos átomos de bromo han sustituido a los hidrógenos arílicos del mesitilo. Aparece además en esta zona una señal intensa a  $\delta = 7,16 \text{ ppm}$  que corresponde a una impureza del disolvente.



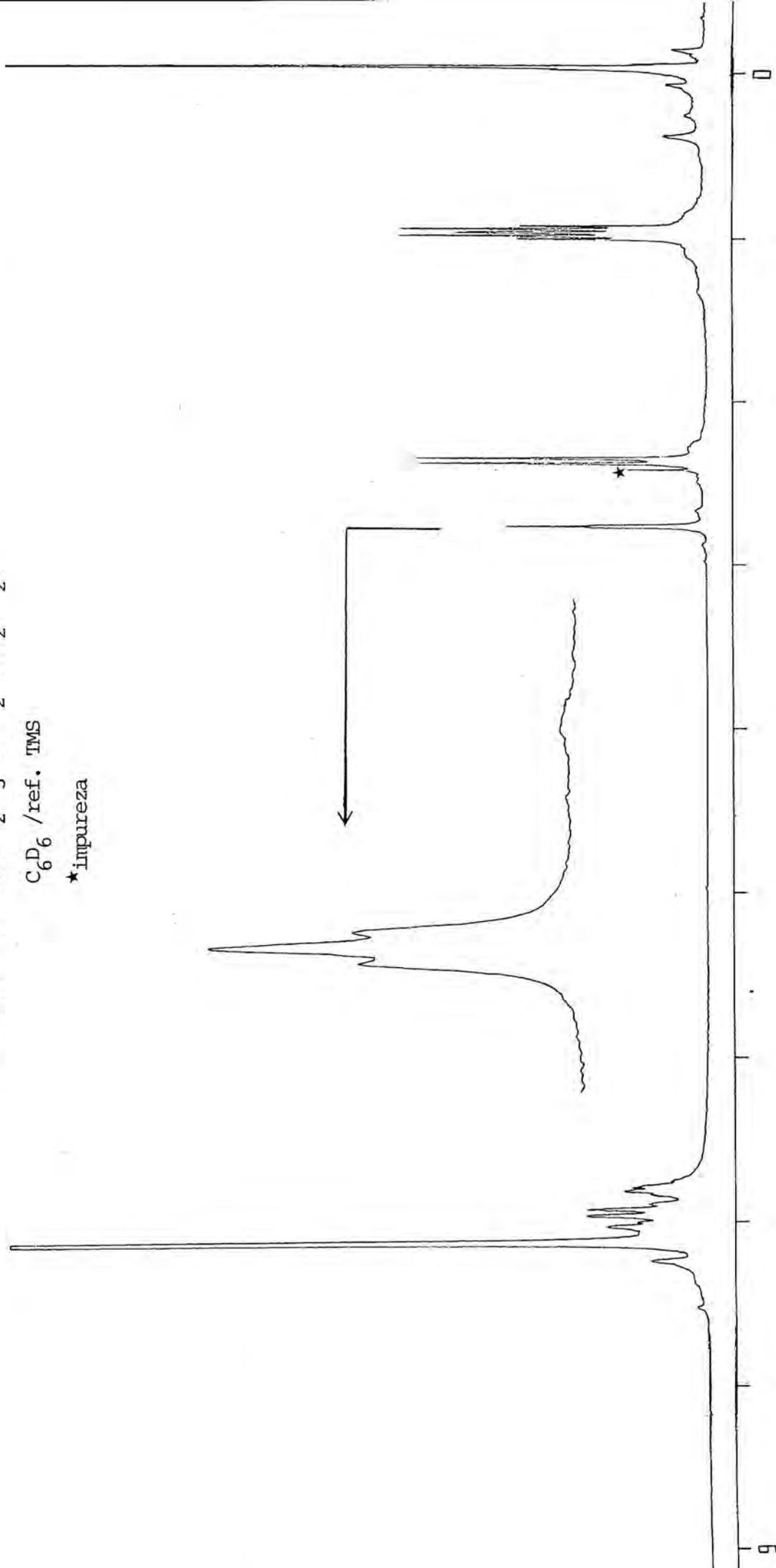
R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ]  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)



R.M.N.  $^1\text{H}$  |  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$  |

$\text{C}_6\text{D}_6$  / ref. TMS

\* impureza



CAPITULO 8

8 - ACCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO SOBRE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS  
 $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  EN SOLUCIÓN.

8.1 Reacciones de complejos plano-cuadrados con CO

La inserción de monóxido de carbono en un enlace  $\sigma(\text{M}-\text{C})$ , siendo M un metal de transición, constituye un eslabón fundamental en importantes procesos industriales como la hidroformilación o la carbonilación de olefinas.

Se conocen multitud de reacciones de carbonilación de compuestos orgánicos catalizadas por Ni, Pd ó Pt, como por ejemplo la conversión de haluros de arilo en ésteres catalizada por complejos de paladio(II). Para esta reacción se ha propuesto (149) un mecanismo que podría consistir en los siguientes pasos:

- Adición oxidante del haluro de arilo a un complejo de Pd(0) formado "in situ" por reducción del complejo de paladio(II), añadido inicialmente.
- Inserción de monóxido de carbono en el enlace aril-paladio, con formación de un complejo que contiene un grupo arilo del tipo  $[\text{PdX}(\text{COR})\text{L}_2]$ .
- Alcoholisis del complejo con el grupo CO insertado con formación del éster, quedando el metal en forma de hidruro complejo.
- Regeneración del catalizador por descomposición del hidruro complejo y formación de especies de Pd(0).

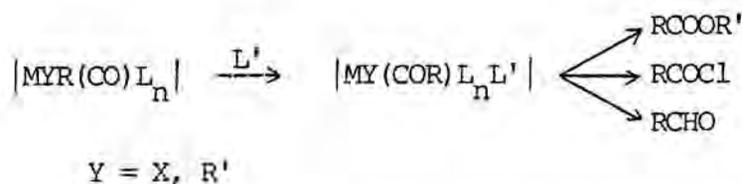
Uno de los pasos más interesantes en la reacción de carbonilación, catalizada por metales de transición, corresponde a la formación del complejo con ligando acilo o arilo. Esto es, al proceso de inserción de monóxido de carbono en el enlace  $\sigma \text{M}-\text{C}$  de un organometálico.

Se conocen pocos compuestos estables de Ni y Pd en los que el grupo CO esté insertado en un enlace M-C. En general los complejos con ligando acilo o arilo muestran una menor estabilidad que sus homólogos con ligando alquílico o arílico. Ello está de acuerdo con la buena capacidad que muestran estos metales para actuar como catalizadores en las reacciones de carbonilación de sustratos orgánicos.

Los complejos de los metales de la serie 5d, como el Pt, tienen menos tendencia a sufrir reacciones de inserción que los de las series 3d y 4d, (Ni y Pd), del mismo subgrupo (150). La menor reactividad de estos, puede estar relacionada con la mayor fuerza del enlace M-C además de la mayor inercia relativa de estos compuestos. Estos metales serán peores catalizadores de las reacciones de carbonilación, ya que parece claro que la rotura del enlace M-C es un paso determinante de estas reacciones. No obstante serán más útiles para intentar aislar los complejos intermedios que se forman en el proceso.

Existen estudios exhaustivos sobre la reacción de formación de un complejo con un enlace del tipo M-(COR) por adición de CO a un organometálico plano-cuadrado  $|MXRL_2|$  o por adición oxidante de un haluro de acilo o aroilo sobre especies de Ni(0). La mayoría de ellos están realizados con organometálicos cuyo metal central es el Pt, aunque sus conclusiones se suelen aplicar a aquellos en los que M=Pd y Ni.

Estas reacciones pueden ser interpretadas, según P. M. Maitlis (151), en base a la formación de un complejo intermedio del tipo  $|MYR(CO)L_n|$ , siendo Y = R' ó X, que conduce a la formación del grupo acilo por migración del ligando orgánico R al carbono del CO en presencia del ligando libre o del disolvente. El complejo formado, puede sufrir la rotura del enlace M-C para dar distintos productos orgánicos procedentes de la carbonilación y que dependerán de las condiciones de reacción. El proceso podría quedar esquematizado por:

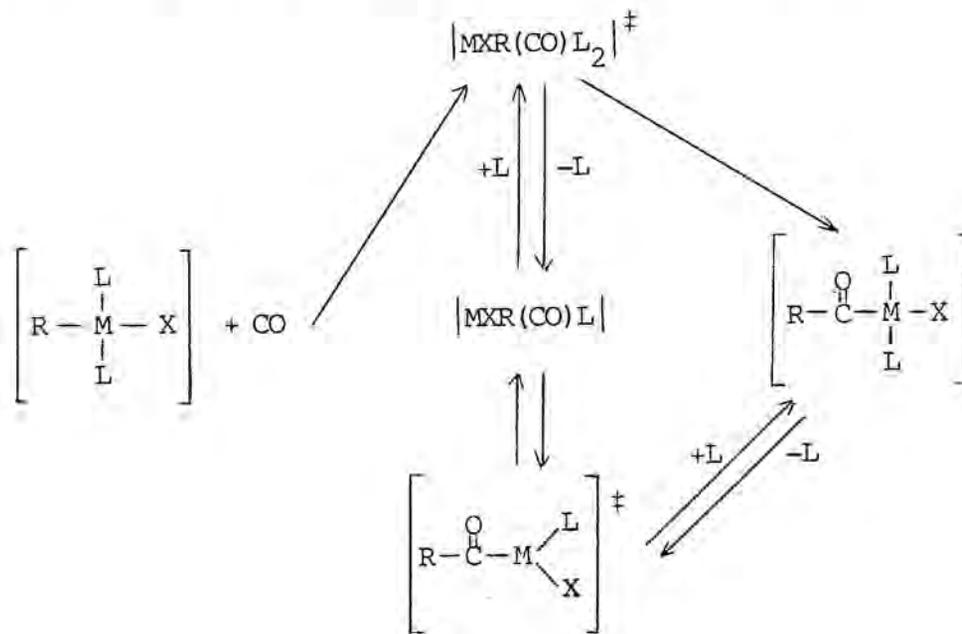


P. E. Garrou y R. F. Heck (149) observan que al tratar con CO un complejo  $|MXRL_2|$ , en solución, siendo M = Pd y Pt se absorbe monóxido de carbono y se forma el complejo con ligando acilo correspondiente. Si M = Ni, como productos de reacción se recuperan complejos de Ni(0) del tipo  $|Ni(CO)_{4-n}L_n|$  y el haluro de acilo RCOX.

Para comprobar si en el proceso se produce disociación de fosfina, adicionan ligando fosfina libre y advierten que la velocidad de

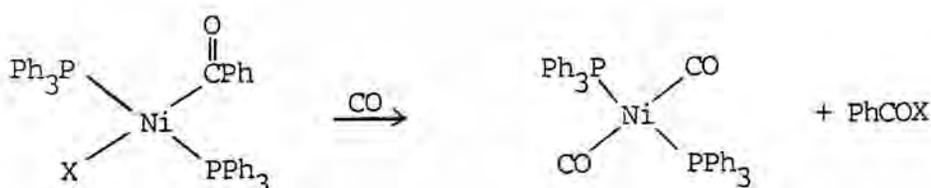
formación del acilo disminuye, pero a partir de una determinada concentración de ligando libre ya no hay descenso en la velocidad de reacción.

Estos autores, proponen un mecanismo para la reacción de complejos plano-cuadrados  $[MXRL_2]$  con CO, en el que existen dos caminos paralelos de formación del enlace M-(COR), a partir de un intermedio común pentacoordinado, que se puede esquematizar como:



- M = Pt, Pd, Ni
- R = arilo, bencilo, Me
- X = Cl, Br, I, OAc
- L = PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>

En complejos con M = Ni proponen un último paso en el que se produce la eliminación reductora después de la formación del derivado de acilo:



La formación de complejos  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$  sólo tiene lugar en ausencia de fosfina libre, y se propone que se produce por eliminación reductora del  $\text{RCOX}$  en el intermedio tricoordinado formado por el camino disociativo y posterior absorción de tres moléculas de  $\text{CO}$ .

G. Favero (152) (153), propone el mismo mecanismo en base a los resultados encontrados al estudiar la acción de  $\text{CO}$  sobre complejos  $[\text{NiX}(\text{Ph})\text{L}_2]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{CN}^-$  y  $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ , difosfinas).

G. K. Anderson y R. J. Cross (154) al estudiar las reacciones de inserción de  $\text{CO}$  en complejos  $[\text{PtX}(\text{Ph})(\text{PR}_3)_2]$ , en disolventes polares, proponen la formación de especies intermedias iónicas del tipo  $[\text{Pt}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]\text{X}$  en base a estudios de R.M.N., aunque siguen manteniendo, además, la formación del complejo con ligando aroilo por migración del grupo fenilo directamente en el intermedio pentacoordinado propuesto por R. F. Heck (149).

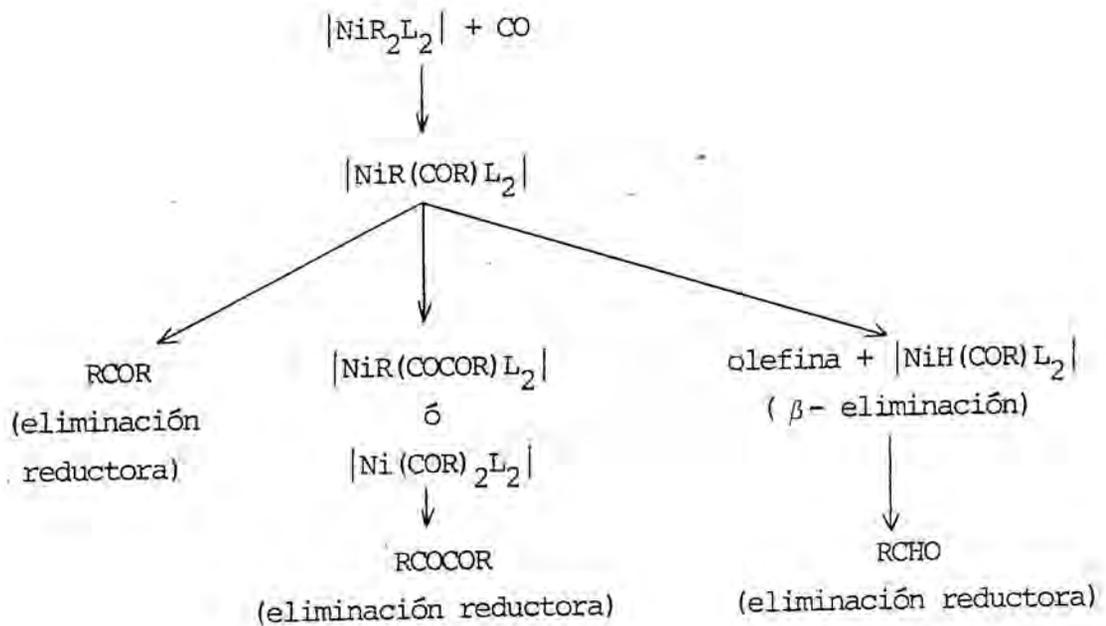
También algunos autores (149) (154), han estudiado la influencia que pueden tener los distintos ligandos  $\text{X}$ ,  $\text{L}$  y  $\text{R}$ , enlazados al metal en la velocidad de formación del enlace  $\text{M-COR}$  en organometálicos  $[\text{PtXRL}_2]$ . Mientras no observan variación apreciable al cambiar el ligando haluro  $\text{X}$ , pueden hacerse algunas observaciones cualitativas en cuanto a la influencia del grupo  $\text{R}$ . Cuando en el grupo  $\text{R}$ , arílico, existen sustituyentes electrón-atrayentes en posición para, la velocidad de reacción disminuye, mientras que sustituyentes dadores de electrones en la misma posición la aumentan. Parece ser que la velocidad de migración del ligando orgánico aumenta con la presencia de grupos dadores de electrones. La presencia de grupos voluminosos en posición orto en el ligando arílico, tiende a dificultar la reacción de inserción por motivos de impedimento estérico; el mismo efecto tienen los ligandos fosfina voluminosos.

Según R. J. Cross (155) (156), la velocidad de formación de complejo con ligando  $\text{COR}$ , en una reacción de inserción de  $\text{CO}$  en un complejo organometálico del tipo  $[\text{PtXRL}_2]$ , decrece con la naturaleza del grupo  $\text{R}$  según la secuencia:  $\text{R} = \text{Et} > \text{Ph} > \text{Me} > \text{CH}_2\text{Ph}$

Son diversos los autores que estudian las reacciones de inserción de  $\text{CO}$  en complejos organometálicos de  $\text{Ni}(\text{II})$  del tipo  $[\text{NiXRL}_2]$  y  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$ .

D. R. Fahey (32) obtiene los derivados con ligando aroilo  $[\text{NiCl}(\text{COR})(\text{PET}_3)_2]$  con  $\text{R} = \text{Ph}, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , y observa que para  $\text{R}=2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , las condiciones de reacción deben ser más drásticas (15 atm. de presión de CO). Los complejos obtenidos son poco estables y decarboxilan rápidamente.

A. Yamamoto (157) también obtiene complejos con ligando acilo al tratar con monóxido de carbono los  $[\text{NiXRL}_2]$ , con R ligandos alquílicos y  $\text{L}=1/2\text{bipy}$  ó  $\text{PET}_3$ . Para determinados grupos X observa que la eliminación reductora de RCOX se produce fácilmente y propone que la descomposición del complejo con grupo acilo se facilita al aumentar la inestabilidad de los enlaces Ni-X y Ni-COR. Al estudiar las reacciones de inserción de CO en complejos  $[\text{Ni}(\text{Me})_2\text{L}_2]$  (con  $\text{L} = \text{PET}_3, 1/2 \text{ bipy}, 1/2 \text{ dpe}, 1/2 \text{ dpp}$ ) nunca aísla los derivados con grupo acilo correspondientes, obteniendo mezclas de productos orgánicos: RCO, RCOCOR, RCHO, en distintas proporciones relativas, en función de los ligandos L y R presentes y de las condiciones de reacción. Los resultados experimentales pueden interpretarse según el siguiente esquema:



La distribución de los productos de reacción depende de la velocidad relativa de cada paso, que a su vez estará influenciada por la naturaleza de los ligandos R y L, así como por las condiciones de reacción. Se observa que a medida que disminuye la estabilidad del enlace Ni-C y Ni-COR y aumenta la temperatura de reacción se produce más rápidamente la eliminación reductora y aumenta la proporción relativa de RCOR.

M. Wada (67) (68), estudia la reacción de inserción de CO en complejos  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{R}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en solución. En exceso de CO, a temperatura ambiente, obtiene como productos de reacción las cetonas  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{COR}$  cuando R = Ph, o-tol, m-tol, p-tol, p-ClPh, p-anisol. Pone de manifiesto el distinto comportamiento del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  frente al  $\text{O}_2$  y al CO; mientras que este complejo en presencia de  $\text{O}_2$  no se descompone vía eliminación reductora, la presencia de CO conduce a la descomposición para dar los productos de acoplamiento RCOR'.

Al tratar soluciones acetónicas de complejos  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{R}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con R = p-tol, p-anisol, p-dimetilaminofenilo, con CO a baja temperatura, obtiene los complejos organometálicos con enlace Ni-COR correspondientes (68). Estos complejos en solución acetónica y en presencia de exceso de CO descomponen formando la cetona  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{COR}$  vía eliminación reductora, pero la descomposición térmica en solución de  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  conduce al producto de acoplamiento  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{R}$ . No se consigue aislar el organometálico con el grupo aroilo en los complejos  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{R}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  siendo R = Ph, p-ClPh. Esto está de acuerdo con los resultados expuestos por Garrou y Heck (149) que indican que sustituyentes electrón-atrayentes en posición para en el anillo bencénico disminuyen la velocidad de inserción de CO, de tal manera que predominan los productos procedentes de la eliminación reductora por ser esta reacción más rápida.

## 8.2 Acción de CO sobre complejos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Se han estudiado las reacciones de inserción de CO en algunos de los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  preparados en esta Memoria.

Los ensayos se han realizado tratando las soluciones acetónicas de los organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ , a 0°C y/o a temperatura ambiente, con monóxido de carbono a presión atmosférica.

Una vez finalizada la reacción se separan los complejos con ligando acilo por precipitación (cuando se forman), o bien se analiza por cromatografía de gases las soluciones obtenidas una vez lavadas con HCl y H<sub>2</sub>O. En algún caso se ha podido seguir la reacción por espectroscopía de R.M.N. de <sup>31</sup>P, lo que ha permitido fijar de un modo cualitativo la estequiometría de esta.

Los complejos con ligandos acilo, se han caracterizado por análisis elemental, espectros infrarrojos, y espectros de R.M.N. de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P.

Los productos orgánicos obtenidos en la reacción, se han caracterizado por espectrometría de masas y/o por cromatografía de gases utilizando patrón interno.

#### 8.2.1 Productos de reacción

El efecto de un exceso de CO a temperatura ambiente sobre soluciones acetónicas de  $[\text{NiRR}'(\text{PET}_3)_2]$  (R = C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> y R' = Ph, p-anisol, o-tol; R = o-ClPh y R' = p-tol, Ph, o-tol ) y  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (R = C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> y R' = p-anisol, o-tol, ms; R = ms y R' = o-tol, R = o-ClPh y R' = ms, o-tol) conduce a la descomposición total del complejo organometálico con formación de la cetona correspondiente RCOR', salvo en el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  que se recupera parcialmente el producto inicial inalterado. En algunos casos también se observa la formación del producto de acoplamiento R-R', que procede de la descomposición del organometálico en el disolvente a esta temperatura.

Al tratar soluciones acetónicas de los complejos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-anisol})(\text{PET}_3)_2]$  con monóxido de carbono a 0° C y presión atmosférica, aparece en ambos casos un precipitado amarillo-pálido que se caracteriza como el correspondiente complejo con ligando aroilo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COp-anisol})(\text{PET}_3)_2]$ .

La reacción de CO sobre el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  se siguió por R.M.N. de <sup>31</sup>P. La figura 8.1 corresponde a los espectros obtenidos después de 15, 45, 60 y 120 minutos de paso de CO.

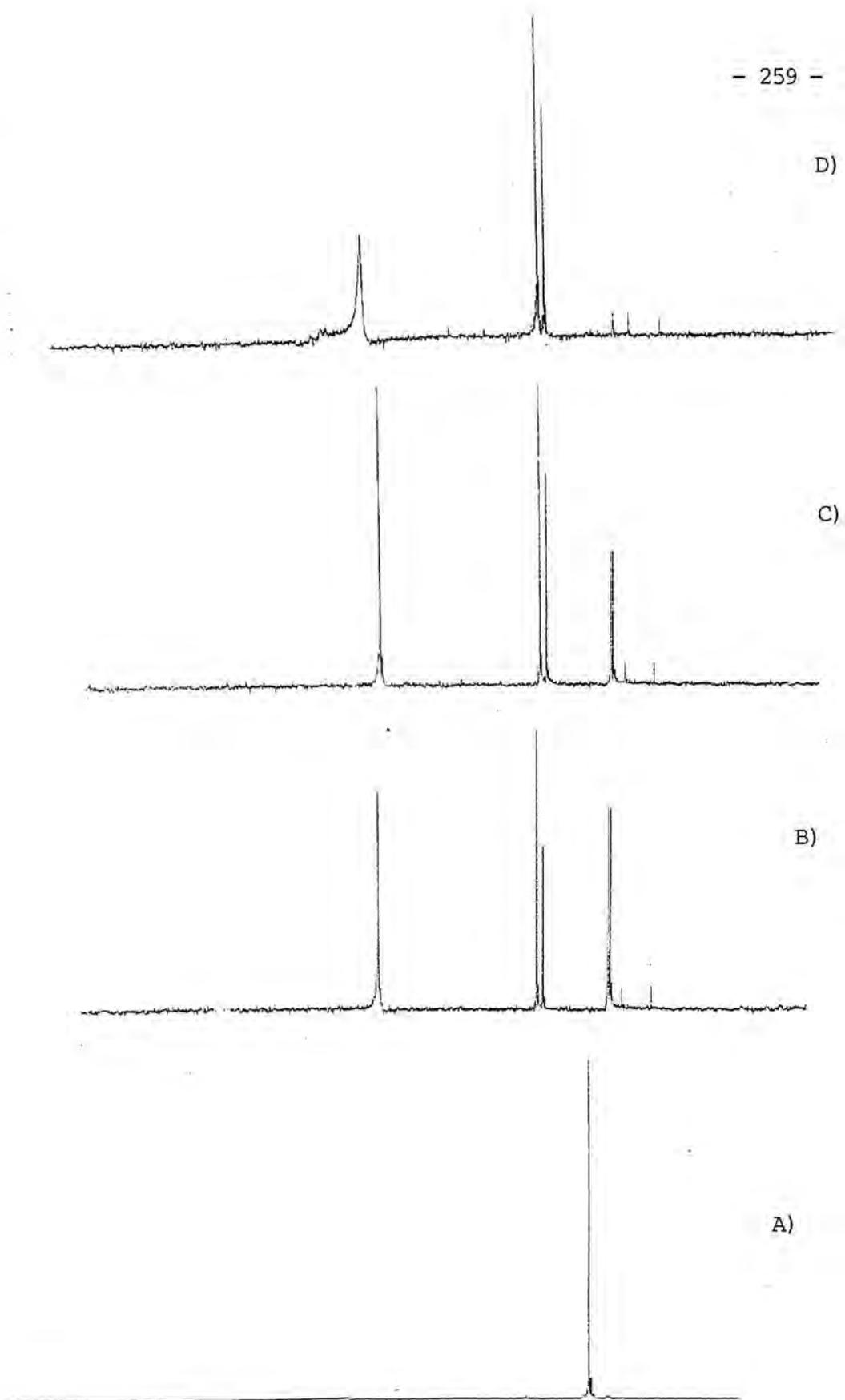


Figura 8.1

R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ] en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  /ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (-141ppm  $\text{P}(\text{OMe})_3$ )  
 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2] + \text{CO}$  (1 atm.  $0^\circ\text{C}$ )

A) 15 minutos, B) 45 minutos, C) 60 minutos, D) 120 minutos

El espectro del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$ , en solución acetónica, presenta una sola señal a  $\delta = + 13,21$  ppm (página 127). El paso de una corriente de CO, a 0°C, durante 45 minutos provoca la desaparición de la señal correspondiente al complejo organometálico inicial y la aparición de dos grupos de señales; uno a  $\delta = + 10,03$  y  $\delta = + 10,38$  ppm de igual intensidad, que se pueden asignar a los átomos de fósforo del complejo con ligando acilo formado, y otro grupo de señales a  $\delta = + 21,45$  y  $\delta = + 22,57$  ppm de intensidad distinta que se asignan a los complejos metálicos  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$  y  $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2]$  respectivamente.

Si se mantiene la atmósfera de CO durante 60 minutos bajo las mismas condiciones, se observa la disminución de las intensidades de las señales correspondientes al complejo con el CO insertado y un aumento de las que corresponden a los carbonil-complejos de Ni(O).

A los 120 minutos en las mismas condiciones las señales del complejo con grupo acilo han desaparecido, observándose únicamente las señales de los compuestos de Ni(O):  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PET}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PET}_3)]$ .

Tal como puede observarse en los distintos espectros de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  reproducidos en la figura 8.1, aparece una señal intensa a  $\delta = +49,3$ , que se ensancha después del paso de CO durante 120 minutos, y que no ha podido asignarse inequívocamente.

Por cromatografía de gases, se comprueba la existencia de la cetona  $(\text{Ph})\text{CO}(\text{C}_2\text{Cl}_3)$  en la solución acetónica resultante al final de la reacción como único producto de descomposición, que procederá de la eliminación reductora que provoca el exceso de monóxido de carbono en el organometálico que ya tiene el grupo CO insertado.

Las dos señales que presenta el R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PET}_3)_2]$  se asignan a los dos isómeros que pueden formarse cuando el grupo fenilo se desplaza sobre el ligando carbonilo, y que quedan representados en la figura 8.2.

El R.M.N. de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COP-anisol})(\text{PET}_3)_2]$  (página 274) muestra dos señales para el grupo,  $-\text{OCH}_3$ , del ligando para-anisol.

De la misma forma que para el  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PET}_3)_2]$ , se puede pensar que en las soluciones de este organometálico podrán existir los dos isómeros dibujados en la figura 8.2.

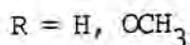
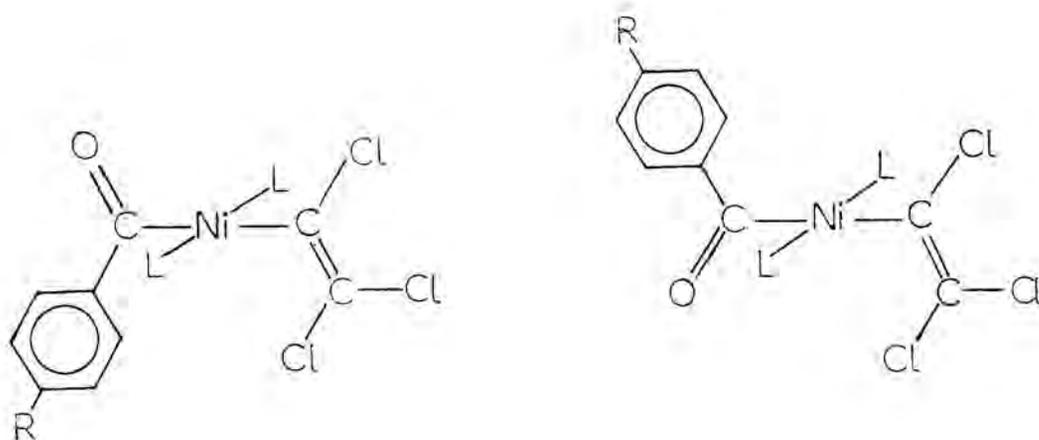


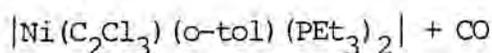
Figura 8.2

La inserción del CO en el enlace M-Ar en el caso de complejos del tipo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ar})(\text{PET}_3)_2]$  queda apoyado por la presencia en solución de los dos isómeros citados y por la ausencia de reacción química al tratar los complejos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$ , siendo L =  $\text{PET}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PPh}_3$ , y los  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2]$ , siendo L =  $\text{PET}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , con un exceso de monóxido de carbono, a 0°C y a temperatura ambiente. Ello indica que en las condiciones de reacción empleadas, el grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  no tiene tendencia a desplazarse, y por tanto no hay inserción de CO en el enlace M- $\text{C}_2\text{Cl}_3$ .

La acción de monóxido de carbono sobre una solución acetónica de  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PET}_3)_2]$  a 0°C no conduce a la precipitación del complejo con ligando acilo correspondiente. Por cromatografía de gases

de las soluciones obtenidas se detecta solamente la presencia de la cetona  $(C_2Cl_3)CO(o-tol)$ . El paso de una corriente de CO durante 60 minutos en distintos disolventes y a diferentes temperaturas conduce a los resultados que se hallan resumidos en la tabla 8.1.

Tabla 8.1



<u>Disolvente</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Productos de reacción</u> <sup>a)</sup>
acetona	- 78°	$R-\overset{O}{\parallel}C-R'$ , $ Ni(C_2Cl_3)(o-tol)(PEt_3)_2 $
tolueno	- 78°	$R-\overset{O}{\parallel}C-R'$ , $ Ni(C_2Cl_3)(o-tol)(PEt_3)_2 $
acetona	- 30°	$R-\overset{O}{\parallel}C-R'$
acetona	0°	$R-\overset{O}{\parallel}C-R'$
acetona	T. ambiente	$R-\overset{O}{\parallel}C-R'$

- a) Organometálico recuperado por precipitación con MeOH.  
Cetona determinada por cromatografía de gases de las soluciones resultantes.

Al reaccionar el complejo  $|Ni(C_2Cl_3)(p-anisol)(PMe_2Ph)_2|$  disuelto en acetona a 0°C, durante 60 minutos con monóxido de carbono a presión atmosférica no aparece precipitado del complejo con ligando aroilo correspondiente.

En la solución acetónica se puede identificar por cromatografía de gases la formación de la cetona  $(C_2Cl_3)CO(p-anisol)$  y producto de acoplamiento R-R'. Al repetir la reacción a -30° C en acetona y a -10° C en tolueno, se identifica igualmente la cetona y algo de producto de acoplamiento que provendrá de la descomposición del organometálico

inicial en el disolvente o del intermedio pentacoordinado que podría proponerse previo al proceso de inserción del CO en un enlace M-C.

El organometálico  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en solución acetónica a 0°C descompone totalmente en presencia de atmósfera de CO, formándose la cetona correspondiente  $(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{CO}(o\text{-tol})$ . Los mismos resultados se encuentran al tratar soluciones bencénicas del mismo complejo a 5°C. La cetona ha podido ser identificada por cromatografía de gases y caracterizada por espectrometría de masas. La reacción en benceno se siguió por R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  reproduciéndose los espectros obtenidos en la figura 8.3.

El espectro del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  muestra una señal doble, debida a los dos isómeros syn y anti que existen en solución, a  $\delta = -1,76$  ppm y  $\delta = -2,49$  ppm. Después de 30 minutos de paso de CO sobre la solución de este organometálico, se observa la disminución de la intensidad de las señales correspondientes al organometálico de partida, y la aparición de dos nuevas señales a  $\delta = -4,59$  ppm y  $\delta = -6,74$  ppm, de distinta intensidad, que pueden asignarse a los complejos metálicos  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  respectivamente. Si se mantiene la reacción durante 60 minutos, las señales del complejo organometálico inicial desaparecen, indicando la descomposición total de éste, y sólo se observan las señales correspondientes a los compuestos de Ni(0).

Se puede considerar que la descomposición tendrá lugar vía la inserción del CO en el complejo de partida. La inestabilidad de este intermedio en presencia de CO provoca la eliminación reductora, obteniéndose la cetona correspondiente y sin que se llegue a detectar por la técnica de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  la formación del complejo intermedio con ligando aroilo.

Al tratar soluciones acetónicas de los organometálicos  $[\text{Ni}(o\text{-ClPh})\text{R}'(\text{PEt}_3)_2]$ , siendo  $\text{R}' = \text{Ph}, p\text{-tol}, o\text{-tol}$ , y  $[\text{Ni}(o\text{-ClPh})(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  a 0°C en atmósfera de CO durante 60 minutos, se obtienen soluciones en las que se pueden identificar y separar las cetonas  $(o\text{-ClPh})\text{COR}'$  correspondientes. En el caso del complejo de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , se detecta algo de producto de acoplamiento  $(o\text{-ClPh})-(o\text{-tol})$ .

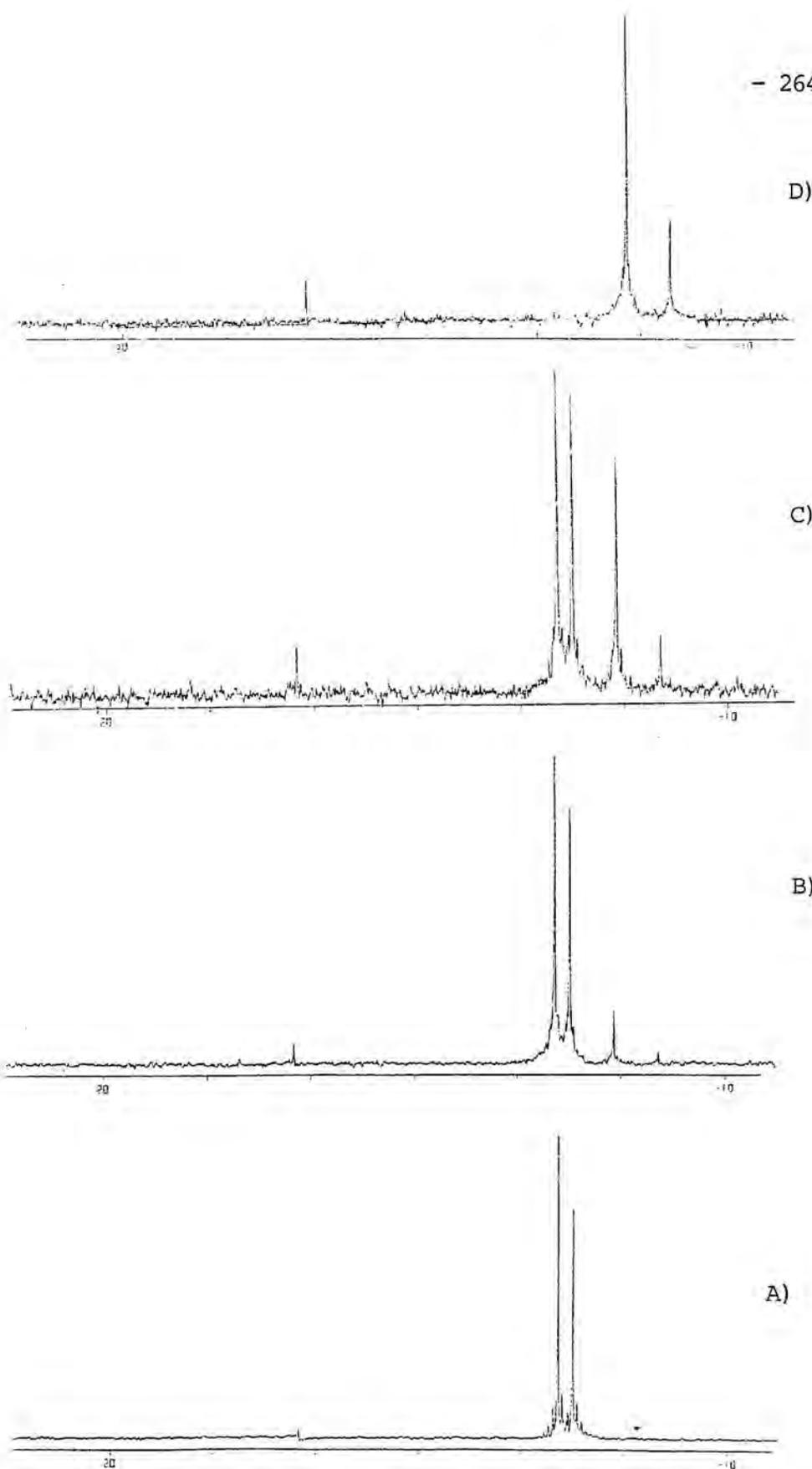


Figura 8.3

R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ] en  $\text{C}_6\text{D}_6$  /ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(o\text{-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] + \text{CO}$  (1 atm.  $5^\circ\text{C}.$ )

A) antes de la reacción con CO

B) 10 minutos , C) 30 minutos, D) 60 minutos

Los compuestos de fórmula  $[\text{Ni}(\text{ms})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  se descomponen más lentamente por la acción de un exceso de CO que los organometálicos que no contienen ligando mesitilo. En ningún caso en las soluciones acetónicas de estos complejos tratadas, a 0°C durante 60 minutos, con monóxido de carbono precipita el acilo correspondiente. En todos los ensayos se obtiene la cetona, y se recupera parte de organometálico inalterado cuando  $\text{R}' = \text{C}_2\text{Cl}_3$ .

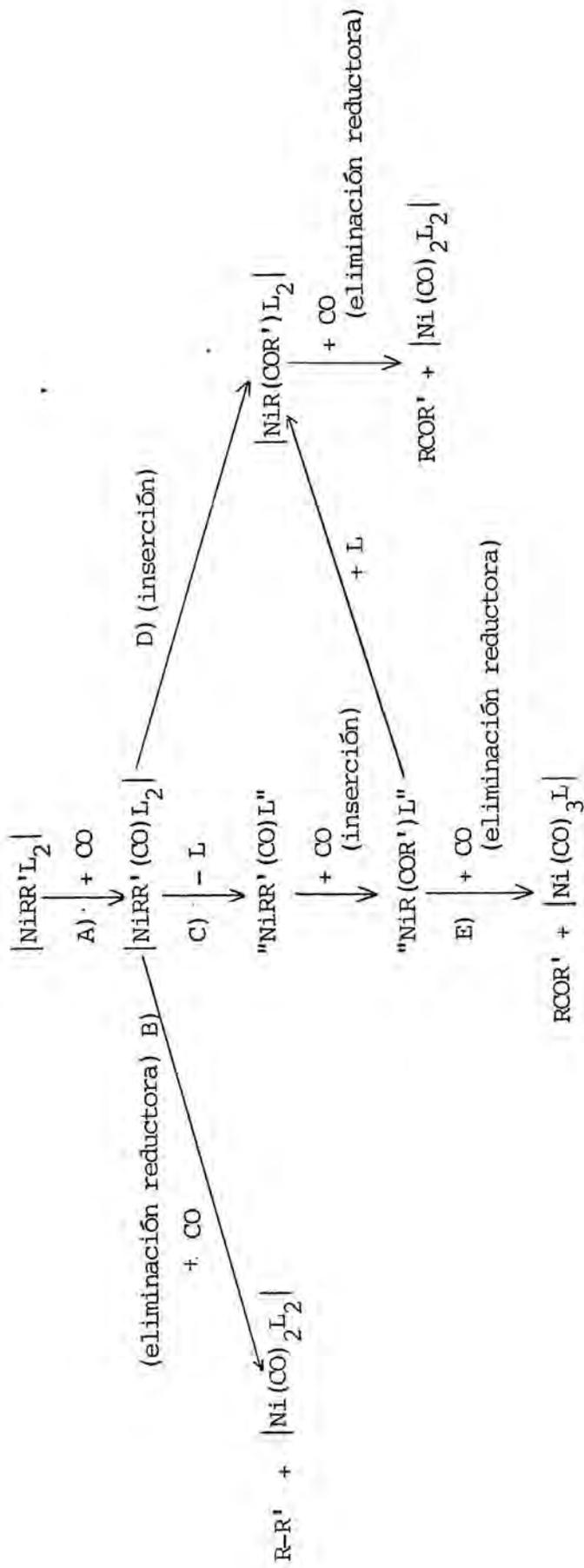
Por cromatografía de gases se puede identificar además de las cetonas el producto de acoplamiento  $\text{ms-R}'$ , que podría proceder de algo de producto inicial inalterado todavía en solución, ya que al realizar la reacción a temperatura ambiente, durante el mismo tiempo (60 minutos), se obtiene únicamente la cetona para los complejos  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . A esta misma temperatura, de la solución del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  se recupera aproximadamente un 50% de producto organometálico inalterado, y se identifica por cromatografía de gases la cetona, y algo de  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{-ms}$ .

### 8.2.2 Interpretación de la acción del CO sobre complejos $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Todos los resultados expuestos son compatibles con el mecanismo ya propuesto por otros investigadores (149), (157), representado en el esquema 8.1. Se puede proponer que la reacción de inserción de un grupo CO se produce a través de un intermedio pentacoordinado. En este intermedio puede haber una migración de un grupo R (ó R') sobre el ligando CO que dará lugar al complejo con ligando acilo (camino D), o bien puede producirse la migración del grupo orgánico previa disociación de un grupo fosfina (camino C).

Los espectros de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  obtenidos para el complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  (figura 8.1) al reaccionar con CO, indican que la formación de un complejo con ligando acilo es un paso previo a la formación de la cetona.

En ningún caso se ha observado la formación de dicetonas del tipo  $\text{RCOCOR}'$  análogas a las observadas por T. Yamamoto (157). Esto parece indicar que en los organometálicos ensayados la presencia de exceso de CO favorece el proceso de descomposición que conduce a la formación de las cetonas, respecto al proceso de inserción de un segundo grupo CO en el enlace  $\text{M-R}'$  ó  $\text{M-COR}$ .



Esquema 8.1

P. E. Garrou y F. E. Heck (149) proponen que los complejos metálicos  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$  y  $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2]$  que se obtienen al descomponer los organometálicos en presencia de CO proceden de distintos intermedios, según se indica en el esquema 8.1, ya que comprueban que no se produce la sustitución de L por CO en el complejo  $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ .

De acuerdo con estos autores, la presencia de los complejos  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$  y  $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ , en las reacciones seguidas por R.M.N. de  $^{31}\text{P}$ , indicarían la existencia de las dos vías C y D, propuestas en el esquema 8.1, en el proceso de descomposición. La menor cantidad de  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$  respecto a la de  $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2]$  que sugiere la gran diferencia de la intensidad de ambas señales (figuras 8.1 y 8.3), indicaría de acuerdo con el mecanismo propuesto, que la reacción se desarrolla mayoritariamente por el camino D.

Posiblemente la separación del complejo con ligando acilo dependerá de la velocidad relativa con la que se produzcan las reacciones de inserción y de eliminación reductora en presencia de CO en un complejo determinado.

Dado que la velocidad de descomposición no es muy distinta en los complejos estudiados, salvo los que contienen al grupo mesitileno, la diferencia fundamental estaría en la estabilidad relativa del compuesto que contiene ligando aroilo en presencia de CO. Ello debe depender de factores electrónicos, como son la diferente estabilidad de los derivados de aroilo en función de los sustituyentes en para que contiene el anillo bencénico del organometálico inicial y, también la sensibilidad a un grupo fuertemente electronegativo en trans, que debe favorecer la estabilización del intermedio de la reacción. Factores estéreos de diferente índole deben influir en el desarrollo del proceso. La presencia de sustituyentes en orto en el anillo bencénico que se desplaza, no impide la formación de la cetona, pero no es posible aislar el organometálico intermedio (67) (68); quizá la tensión estérea que puede generarse en el derivado de acilo es demasiado elevada. Si los sustituyentes están en para, el efecto estéreo en el organometálico procedente de la inserción del grupo CO, es análogo al que produce un ligando con un sustituyente en posición orto.

La presencia de una u otra fosfina puede también jugar un papel en el bloqueo del organometálico frente a la introducción de un segundo grupo CO, que al formar especies pentacoordinadas más lábiles podrá favorecer la descomposición del organometálico.

La activación asociativa de la reacción se pone de manifiesto al tratar con CO organometálicos del tipo  $[\text{Ni}(\text{ms})\text{R}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . La velocidad de descomposición de estos compuestos es muy inferior a la observada cuando los grupos orgánicos de la molécula sólo contienen un sustituyente en posición orto. La mayor estabilidad en atmósfera de CO corresponde al  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , complejo con ligandos R y R' más voluminosos.

### 8.3 Caracterización de los nuevos productos obtenidos

Los nuevos complejos con ligando aroilo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COP-anisol})(\text{PEt}_3)_2]$  son sólidos cristalinos de color amarillo-pálido, poco solubles en metanol y en acetona a baja temperatura y solubles en benceno y éter. Descomponen rápidamente en disolventes clorados como cloroforno, diclorometano y tetracloruro de carbono.

Son estables al aire en sólido, pero a lo largo del tiempo decarbonilan para dar los organometálicos correspondientes  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Los análisis elementales y puntos de fusión de los nuevos complejos están resumidos en la tabla 8.2.

Tabla 8.2

Resultados analíticos (porcentajes calculados entre paréntesis)

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% Cl</u>
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PET}_3)_2]$	47,5(47,54)	6,7(6,65)	19,8(20,05)
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COP-anisol})(\text{PET}_3)_2]$	49,5(48,07)	6,4(6,79)	18,2(18,97)
Puntos de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ ): $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PET}_3)_2]$			98-100
$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COP-anisol})(\text{PET}_3)_2]$			110-112

Los espectros infrarrojos de los nuevos productos obtenidos están reproducidos en las páginas 271 y 272.

En todos ellos se observan las bandas características correspondientes a los grupos orgánicos coordinados al níquel, así como las debidas al ligando  $\text{PET}_3$  coordinado y que ya han sido comentadas en el capítulo 4.

Además aparecen nuevas bandas a  $1620-1610\text{ cm}^{-1}$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$  que se asignan al enlace  $\nu\text{CO}$  (68).

Hay que destacar que la señal a  $880\text{ cm}^{-1}$  característica del grupo triclorovinilo enlazado al átomo de  $\text{Ni}(\text{II})$  en los complejos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'(\text{PET}_3)_2]$ , sale desdoblada, en los correspondientes complejos con ligando aroilo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COR})(\text{PET}_3)_2]$ , en dos señales a 850 y  $880\text{ cm}^{-1}$  cuando  $\text{R} = \text{Ph}$ , y a 880 y  $890\text{ cm}^{-1}$  cuando  $\text{R} = \text{p-anisol}$ .

También aparecen para los nuevos organometálicos con ligando aroilo dos señales a  $1.300\text{ cm}^{-1}$  y  $640\text{ cm}^{-1}$ .

Se ha registrado el espectro de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  en benceno deuterado del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PET}_3)_2]$  (página 273). El espectro muestra dos señales de la misma intensidad a  $\delta = +10,03$  y  $\delta = +10,38\text{ ppm}$  que se

pueden asignar a los dos posible isómeros que pueden existir en las soluciones del complejo y que están representados en la figura 8.2.

Por último se ha registrado el espectro de R.M.N. de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COp-anisol})(\text{PEt}_3)_2]$  en solución de  $\text{C}_6\text{D}_6$  (pág. 274 ).

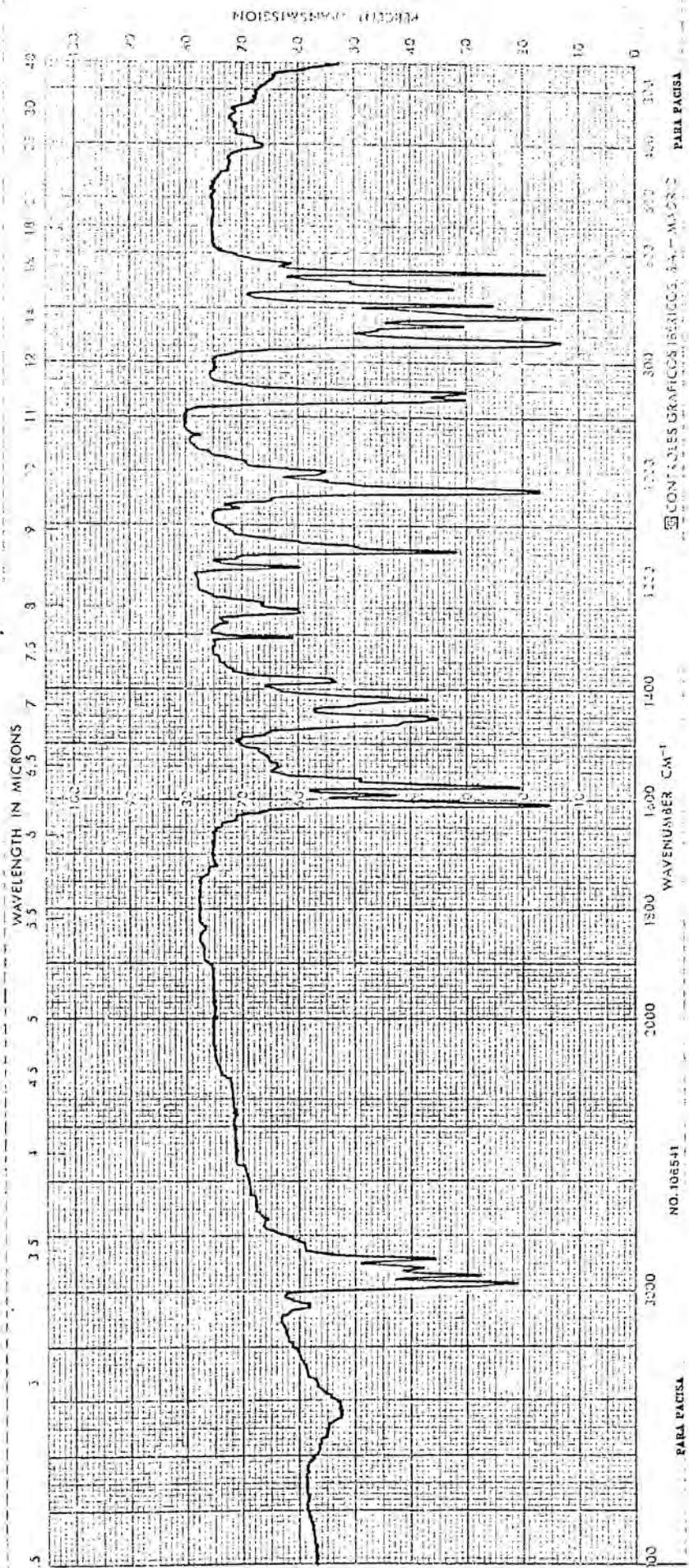
Las señales de los protones metálicos de la fosfina aparecen como un pseudoquintuplete centrado a  $\delta = + 0,94$  ppm y con una constante de acoplamiento (virtual)  $J_{\text{P-H}} = 7,4$  Hz. Los protones metilénicos aparecen como dos grupos de señales anchas entre 1,05-1,56 ppm.

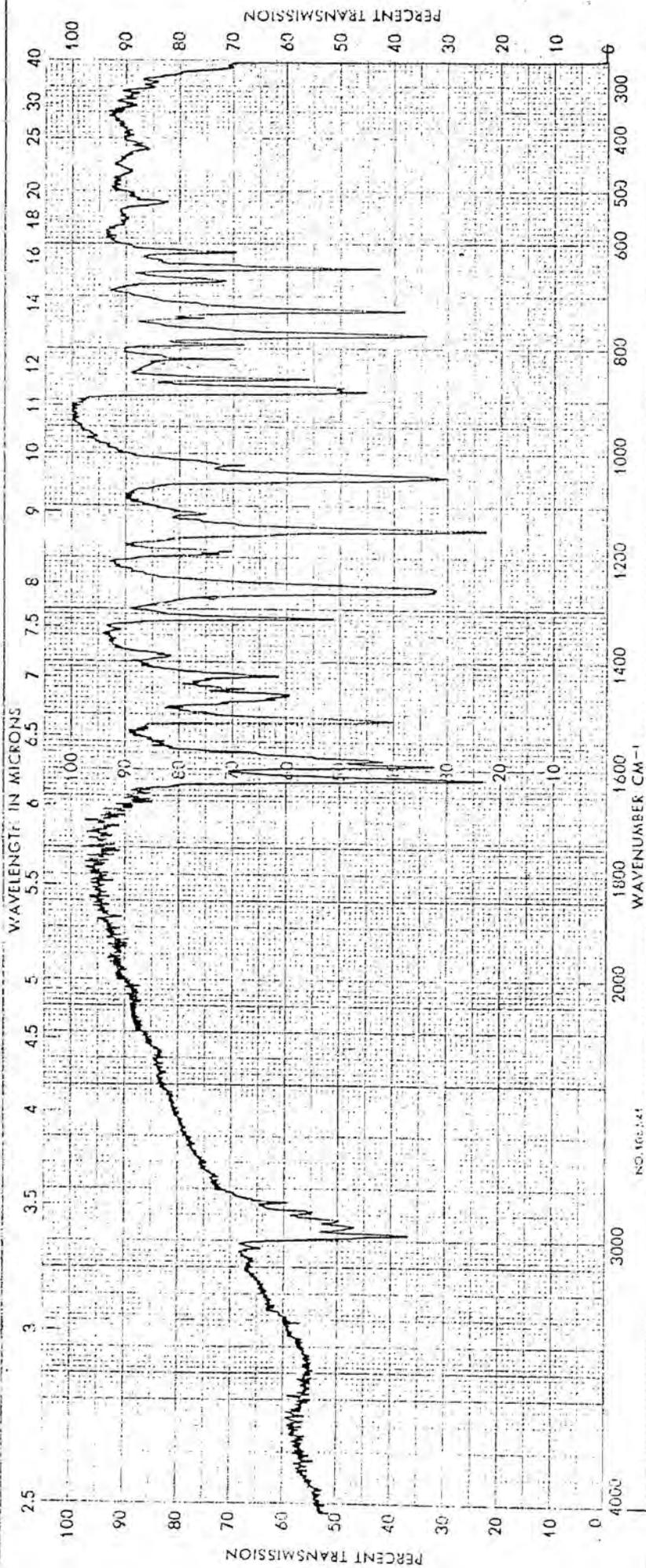
Los protones del grupo  $-\text{OCH}_3$ , enlazado al anillo aromático, aparecen como dos señales a  $\delta = 3,24$  ppm y  $\delta = 3,23$  ppm. Estas, corresponden a los dos isómeros que pueden existir en solución cuando el grupo CO está insertado en el enlace M-(p-anisol) según se indica en la figura 8.2.

También aparece una señal ancha centrada a  $\delta = 8,6$  ppm que se puede pensar que corresponde al protón en posición orto del grupo para-anisol, que queda fuertemente afectado por la anisotropía magnética del metal central al quedar en posición muy cercana a éste.

Las cetonas procedentes de la descomposición de los organometálicos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  al tratarlos con monóxido de carbono se han caracterizado por espectrometría de masas. En las páginas 275 a 280 se reproducen los espectros de masas obtenidos así como el listado de los picos más significativos desde la fracción del ión tropilio ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ) de peso molecular 91.

Todas las cetonas obtenidas son líquidas a temperatura ambiente excepto las  $(\text{o-ClPh})\text{CO}(\text{p-tol})$  y  $(\text{o-ClPh})\text{CO}(\text{ms})$  que son sólidos blancos insolubles en metanol.

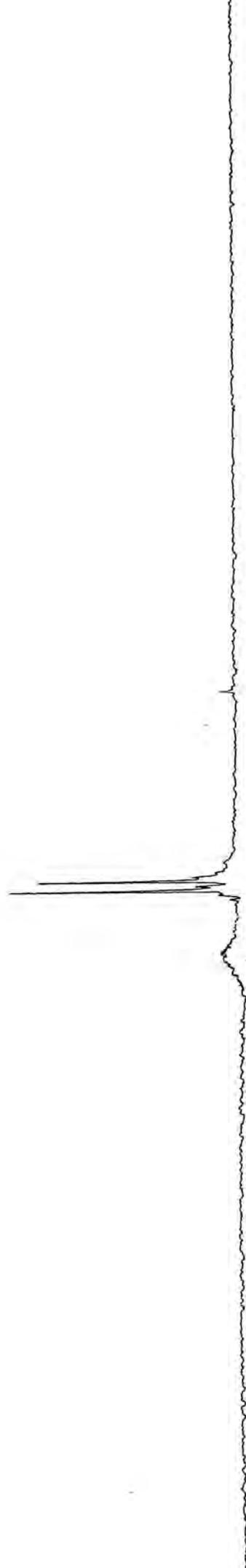




$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)_2(\text{OOP-anisol})(\text{PET}_3)_2]$

NO. 162-141

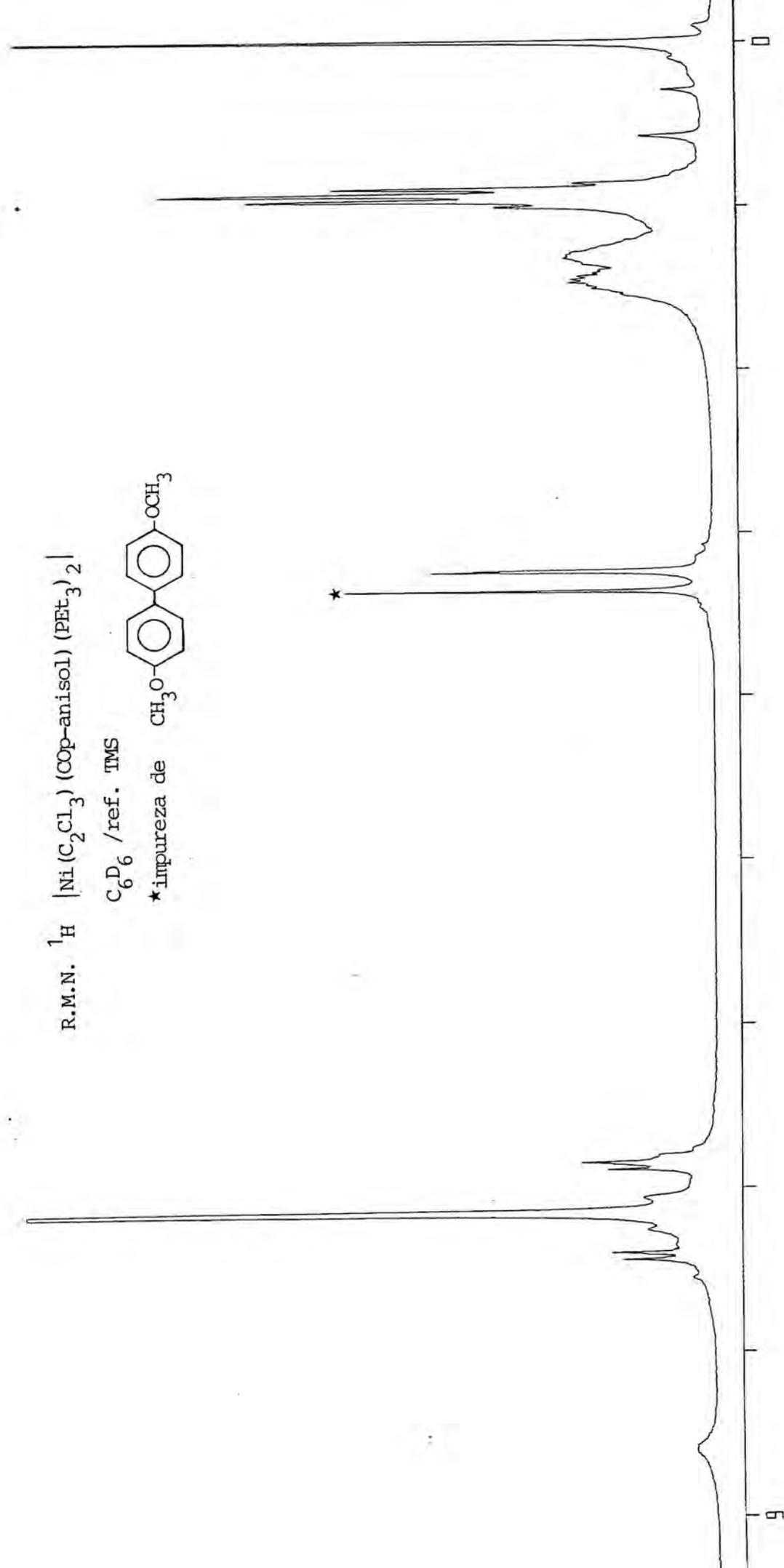
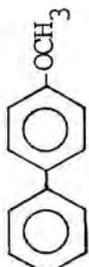
R.M.N.  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ]  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PEt}_3)_2]$   
 $\text{C}_6\text{D}_6$  / ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)

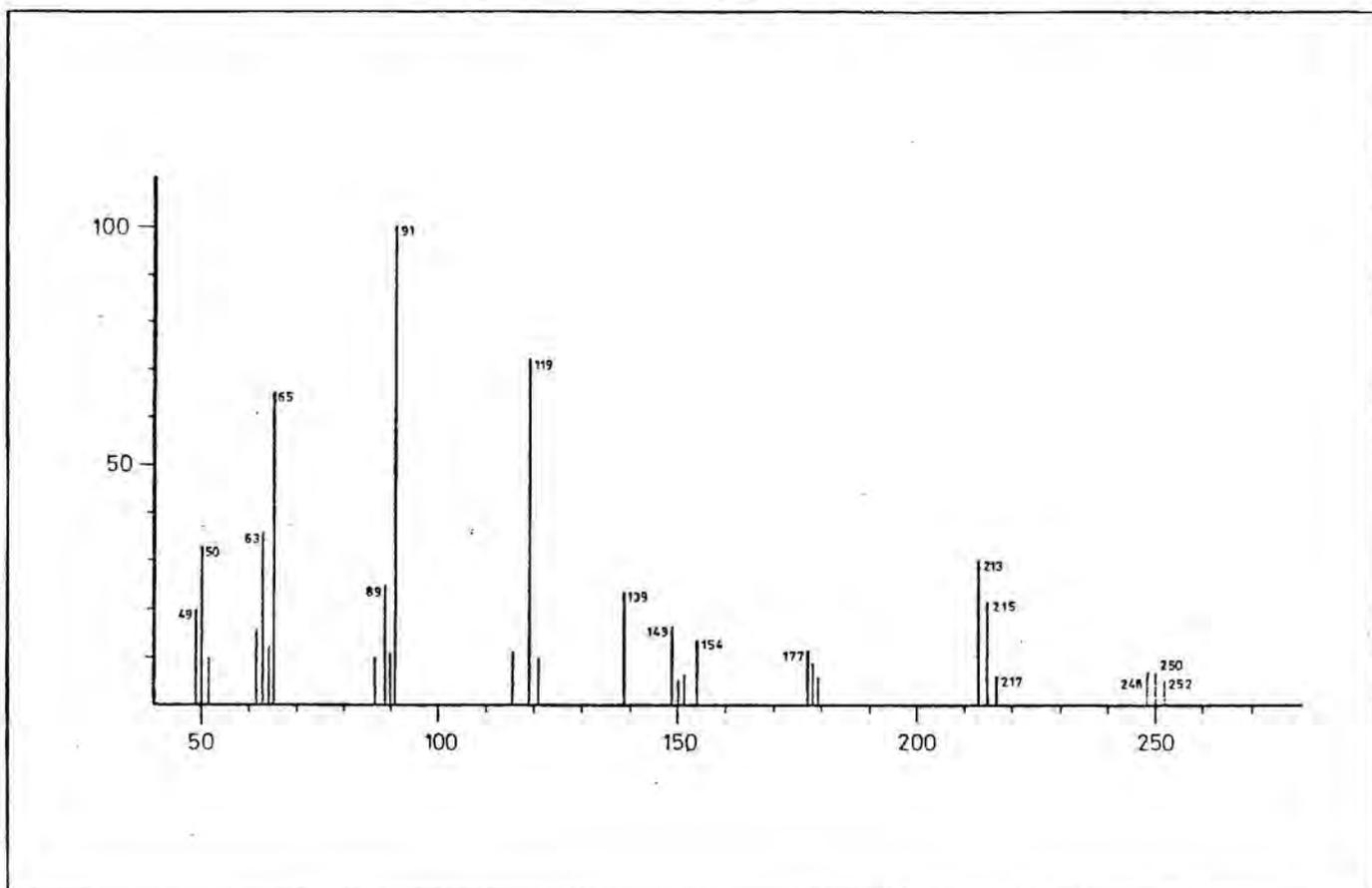
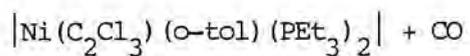


R.M.N.  $^1\text{H}$   $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Oop-anisol})_2(\text{PET}_3)_2]$

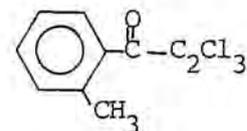
$\text{C}_6\text{D}_6$  / ref. TMS

\*impureza de  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$

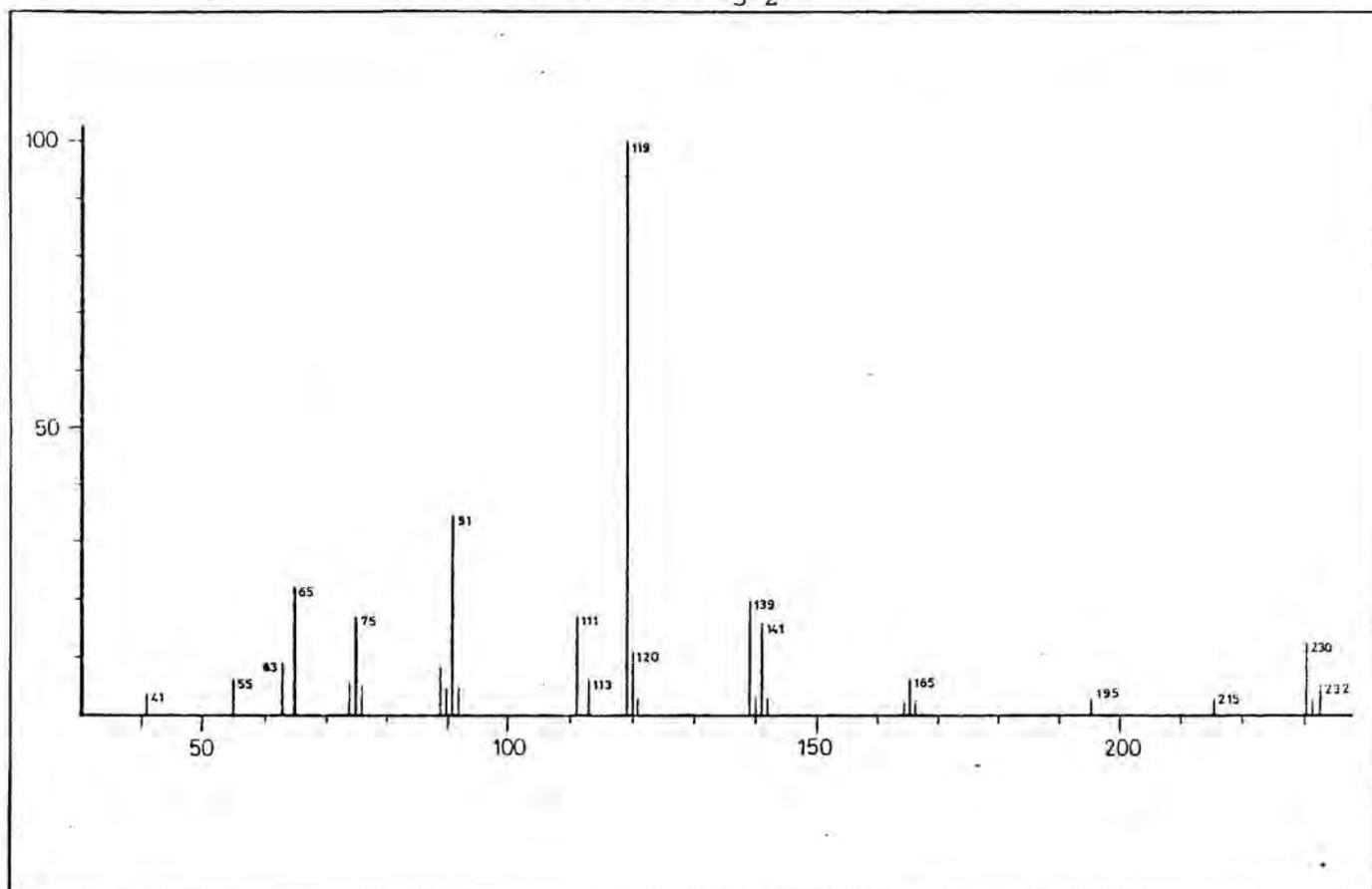
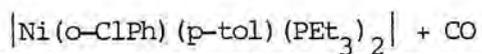




<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	100	$\text{C}_7\text{H}_7$
119	75	$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$
177/9	12	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClO}$
213/5/7	28	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}$
248/50/2	*	$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O})$



\*las señales no han podido ser registradas por tratarse de una muestra muy volátil

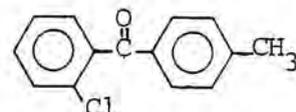


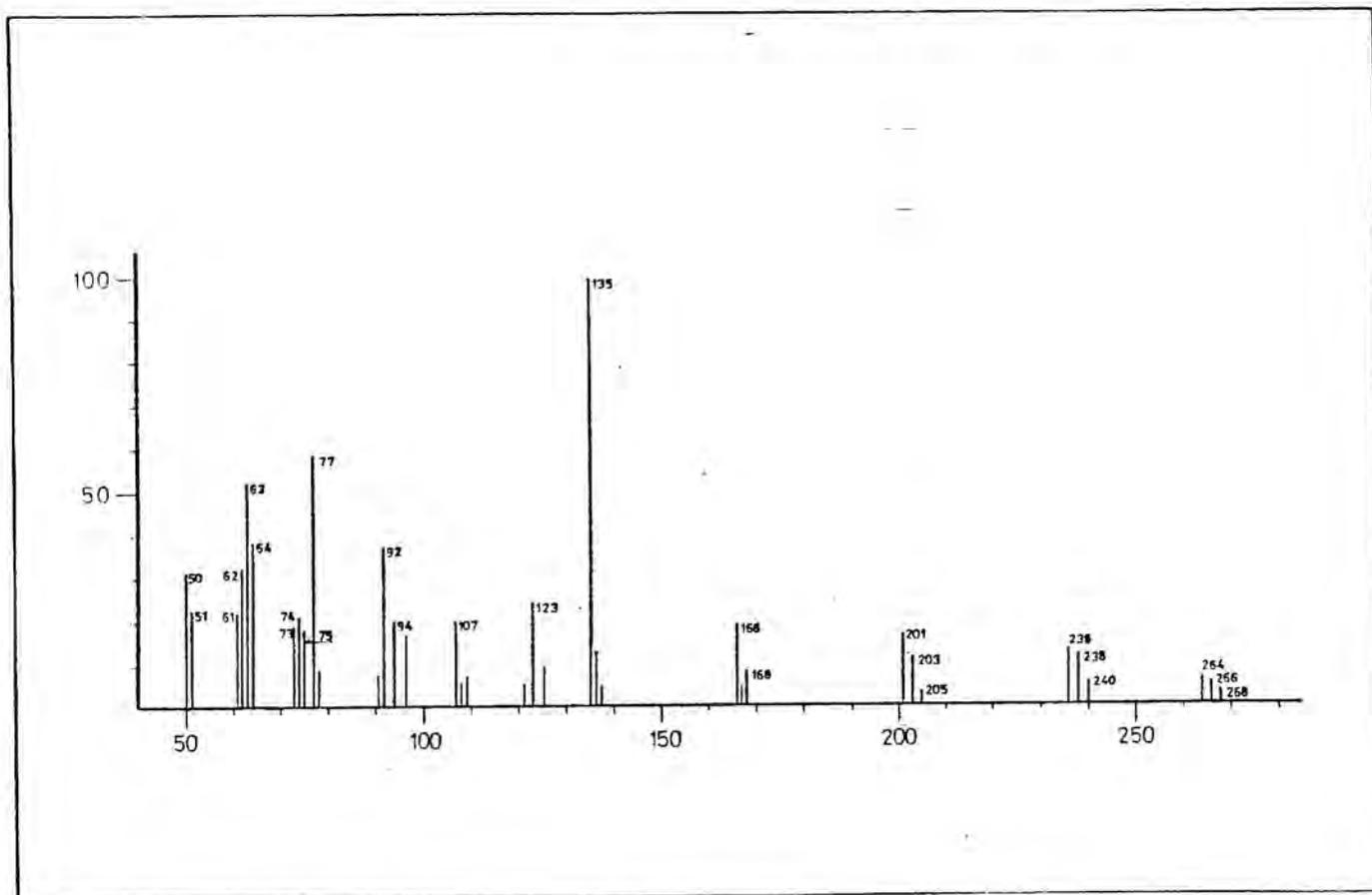
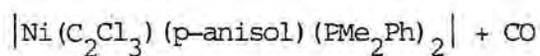
<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	33	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>
111/ 3	16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl
119	100	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O
139/41	20	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> ClO
195	3	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O
215/7	3	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> ClO

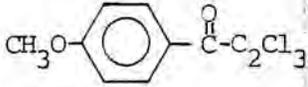
230/2

11

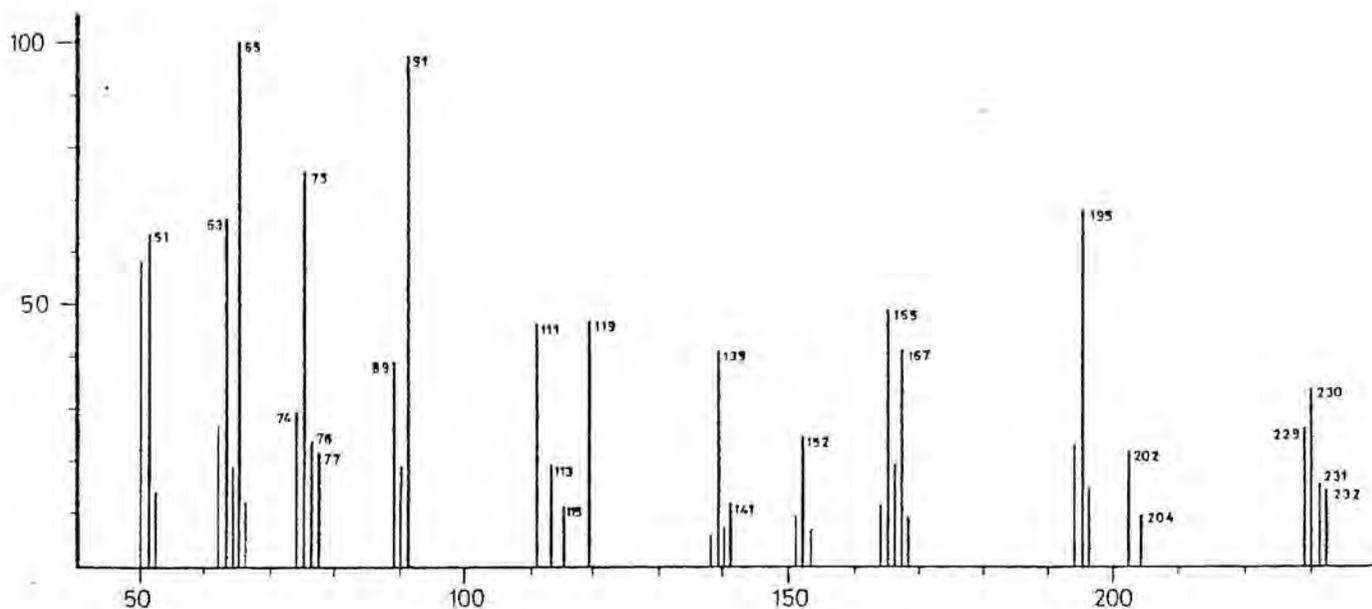
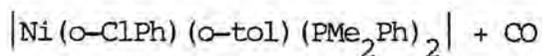
(C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClO)



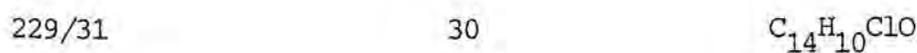


<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación (+)</u>
107	20	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$
135	100	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$
166/8	18	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}$
201/3/5	16	$\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}$
236/8/40	13	* $(\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O})$ 
264/6/8	7	$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2)$ 

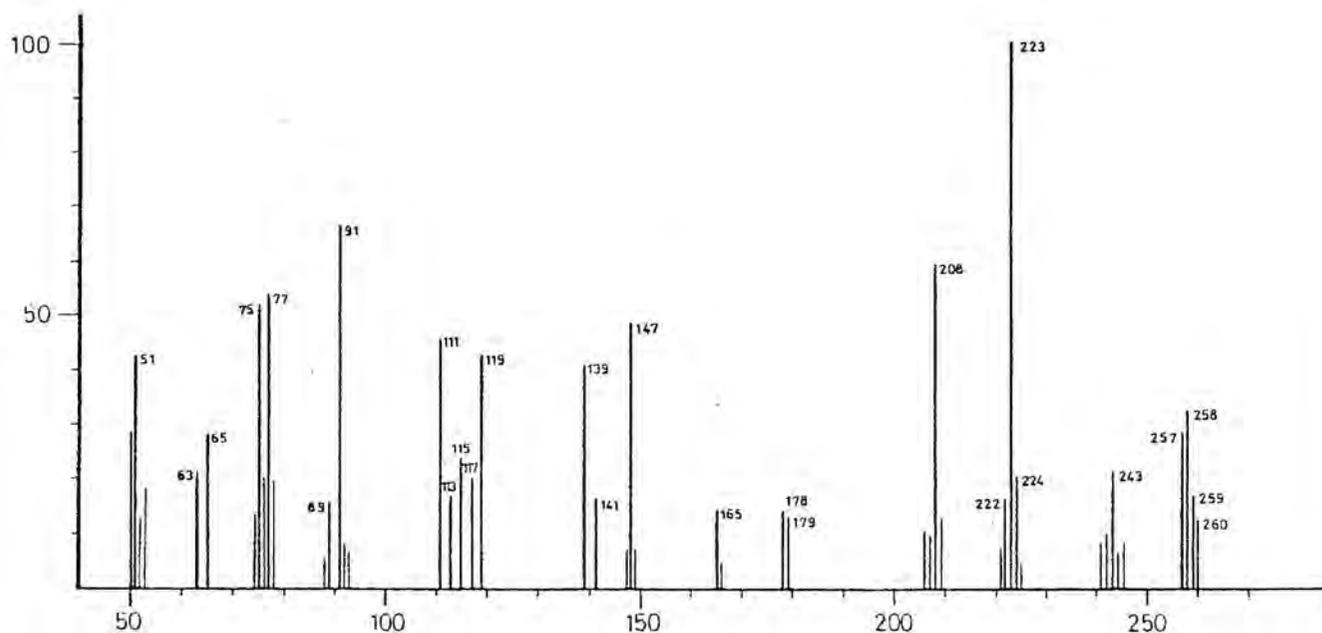
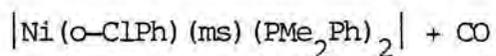
\*Producto de acoplamiento procedente de la descomposición del complejo organometálico inicial en acetona.



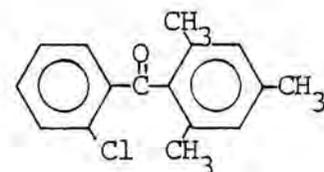
<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
92	98	$\text{C}_7\text{H}_7$
111/3	48	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$
119	49	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$
139	42	$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}$
152	25	$\text{C}_{12}\text{H}_8$
165/7	50	$\text{C}_{13}\text{H}_9 / \text{C}_{13}\text{H}_{11}$
195	68	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}$

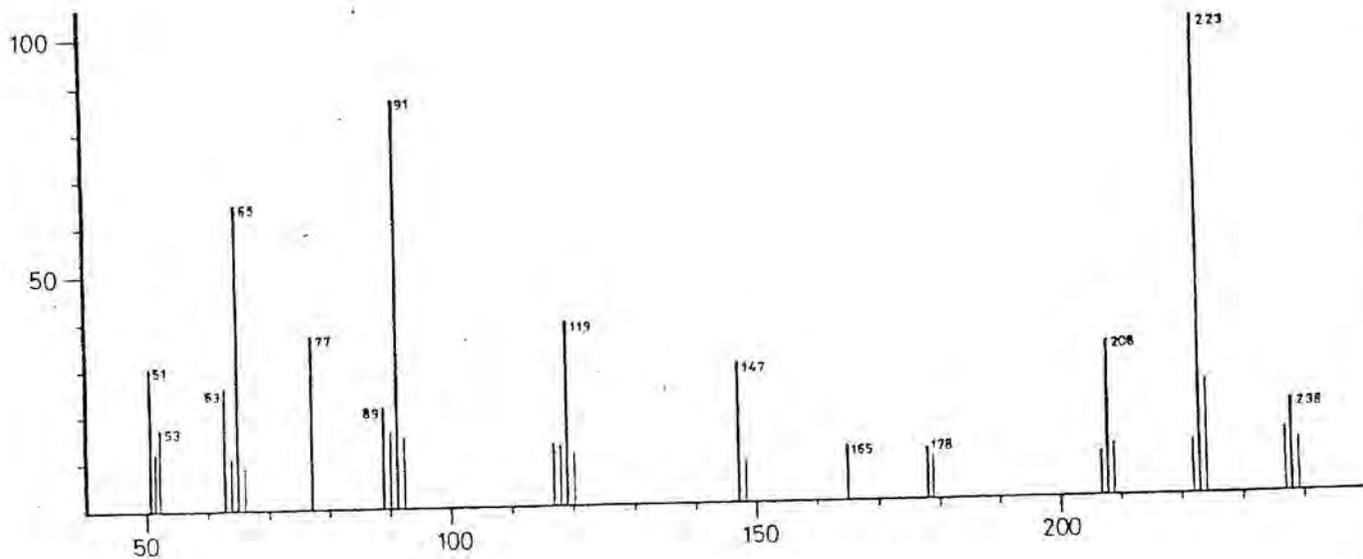
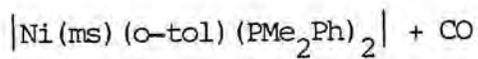


\*Producto de acoplamiento procedente de la descomposición del organometálico inicial en solución acetónica.

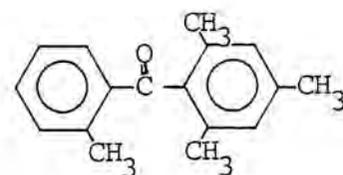


<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	65	$\text{C}_7\text{H}_7$
111/3	45	$\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}$
119	42	$\text{C}_9\text{H}_{11}$
139/41	40	$\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}$
147	48	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$
178	14	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}$
208	58	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$
223	100	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}$
243/5	22	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{ClO}$
257/9	30	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClO}$
258/60	32	$(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO})$





<u>m/e</u>	<u>intensidad</u>	<u>asignación(+)</u>
91	88	$\text{C}_7\text{H}_7$
119	40	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}$
147	30	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$
178	10	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}$
208	35	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$
223	100	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}$
238	20	$(\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O})$



CAPITULO 9

## 9 - PARTE EXPERIMENTAL

La preparación de reactivos de Grignard, derivados líticos, ligandos fosfina y la preparación de los organometálicos  $[\text{NiXRL}_2]$  y  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  se ha realizado en atmósfera de nitrógeno exento de oxígeno.

La desoxigenación se lleva a cabo haciendo burbujear el nitrógeno por un sistema de frascos lavadores que contengan una mezcla preparada al disolver 1 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en 100 ml de  $\text{HClO}_4$  1:1, y en la que se sumerge granalla de cinc, que se ha amalgamado con  $\text{Hg}^{2+}$  previamente.

A continuación el gas se seca por burbujeo en ácido sulfúrico concentrado y se pasa por gel de sílice.

Los disolventes empleados han sido destilados y secados con sodio metálico o con tamices moleculares de 4 Å, de la casa Merck. Antes de ser utilizados se purgaron previamente con  $\text{N}_2$ .

### 9.1 Preparación de ligandos fosfina

#### 9.1.1 Preparación de la trietilfosfina

Se ha utilizado trietilfosfina procedente de la casa Aldrich o bien preparada en el laboratorio.

Se han descrito numerosos procedimientos de obtención de la  $\text{PEt}_3$ , que se basan en la reacción de los compuestos de etilmagnesio o del etil.litio con un trihaluro de fósforo. Se ha seguido el método de R. Rabinowitz y colaboradores (80).

A 0° C y en corriente de  $\text{N}_2$ , se añaden gota a gota y con agitación constante 54,5 g (1/2 mol) de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  disueltos en 75 ml de éter seco sobre 12,2 g (1/2 mol) de virutas de magnesio, en 50 ml de éter también seco. Esta reacción se efectúa a 5° C, cuidando de que no haya pérdidas de disolvente y reponiéndolo en caso necesario. Completada la adición, se mantiene la temperatura y la agitación durante 2 horas, y a continuación, se hidroliza con 120 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  al 15%, a temperatura ambiente.

La solución etérea se separa por decantación, se seca con sulfato sódico anhidro y se destila el disolvente bajo corriente de  $N_2$  exenta de  $O_2$ . La trietilfosfina así obtenida se utiliza inmediatamente.

El rendimiento disminuye sensiblemente si hay un exceso de  $PCl_3$  respecto al  $EtMgBr$ , debido a un bajo rendimiento en la preparación del magnesiano. Rendimiento 40%.

### 9.1.2 Preparación de la 1,2-bis(difenilfosfina)etano

La preparación de la difosfina se ha realizado siguiendo métodos de la bibliografía (81).

A una disolución de 50 g de  $PPh_3$  (0,19 moles) en 250 ml de THF, calentada a 40-50°C, se añaden 2,5 g (0,36 moles) de litio metálico, con agitación constante, hasta lograr su total disolución.

A la mezcla enfriada con hielo se le añaden, lentamente, 15 ml de 1,2-dicloroetano. Finalizada la adición se mantiene la agitación durante una hora. La solución resultante se calienta a ebullición durante veinte minutos, se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden, primero, 375 ml de metanol y a continuación, agua hasta que empiece a precipitar la difosfina. Finalizada la precipitación se filtra, y se recristaliza en una mezcla de cloroformo-etanol (3:1). El rendimiento es de un 70%.

## 9.2 Preparación de los compuestos del tipo $|NiCl_2L_2|$ .

### 9.2.1 Preparación de los $|NiCl_2L_2|$ con $L = PEt_3$ y $PMe_2Ph$

Se obtienen estos compuestos siguiendo los métodos ya descritos en la bibliografía:  $|NiCl_2(PEt_3)_2|$  (78) y  $|NiCl_2(PMe_2Ph)_2|$  (17).

Se disuelven 0,01 mol (2,37 g) de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  en la mínima cantidad de etanol absoluto (5-10 ml). Sobre esta solución se añaden, a temperatura ambiente, la cantidad estequiométrica de ligando fosfina, 0,02 moles, (2,26 g de  $PEt_3$ , 2,76 g de  $PMe_2Ph$ ). Se deja a baja temperatura (-10°C) durante dos horas y se filtra el precipitado rojo formado. Rendimiento 85-90%.

### 9.2.2 Preparación del $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

La preparación de este compuesto se ha efectuado de acuerdo con la bibliografía (79). Se disuelven en caliente 2,37 g (0,01 mol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en 2 ml de agua y, por otro lado, igualmente en caliente, 5,25 g (0,02 moles) de trifenilfosfina en 75 ml de ácido acético glacial. Al mezclar ambas disoluciones previamente enfriadas, se forma un precipitado de color verde azulado, que se deja en el seno de la disolución, y se mantiene a 10° C durante 12 horas. Se separa el sólido por filtración, se lava con ácido acético y se seca a vacío. El rendimiento es de un 70%.

### 9.2.3 Preparación del $[\text{NiCl}_2\text{dpe}]$

Siguiendo el método descrito en la bibliografía (19) el  $[\text{NiCl}_2\text{dpe}]$  se obtiene a partir de una solución de 4 g de 1,2-bis(difenilfosfina)etano (0,01 mol) en 400 ml de etanol caliente, que se vierte sobre la solución formada por 2,37 g (0,01 mol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 20 ml de etanol. Se separa un producto de color naranja que se recoge por filtración. El rendimiento es de un 70%.

## 9.3 Preparación de las soluciones de reactivos de Grignard

Las soluciones de los reactivos de Grignard se prepararon siguiendo los métodos ya descritos en la bibliografía (82), utilizándose inmediatamente para la obtención de los correspondientes compuestos organometálicos.

### 9.3.1 Preparación del bromuro de orto-tolilmagnesio

A una suspensión de 0,48 g (20 mmol) de magnesio metálico en 30 ml de éter se añaden bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , 1,7 g (10 mmol) de orto-bromotolueno. Se calienta a reflujo hasta que se observa el inicio de la reacción y se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante una hora.

### 9.3.2 Preparación del bromuro de mesitilmagnesio

A una suspensión de 0,48 g (20 mmol) de magnesio metal en 20 ml de éter se añaden bajo atmósfera de  $N_2$ , 2,0 g (10 mmol) de 2-bromo-mesitileno. Se calienta a 30° C hasta que empieza a reaccionar y se deja agitando a temperatura ambiente durante dos horas.

### 9.3.3 Preparación del bromuro de orto-clorofenilmagnesio

A una mezcla de 0,48 g (20 mmol) de magnesio metálico en 10 ml de éter, se añaden, bajo atmósfera de  $N_2$ , 1,9 g (10 mmol) de orto-bromoclorobenceno. Se calienta a reflujo y sin agitación hasta que se observa el inicio de la reacción. Se mantiene a esta temperatura y con agitación durante 30 minutos y se lleva a temperatura ambiente durante 1 hora.

## 9.4 Preparación de los compuestos $[NiXRL_2]$

Los compuestos  $[NiCl(C_2Cl_3)(PMe_2Ph)_2]$  (37),  $[NiCl(o-tol)(PEt_3)_2]$  (4),  $[NiCl(ms)(PMe_2Ph)_2]$  (21), se prepararon según los métodos descritos en la bibliografía. Los organometálicos  $[NiCl(C_2Cl_3)(PEt_3)_2]$  (30),  $[NiCl(o-ClPh)(PEt_3)_2]$  (32),  $[NiCl(o-ClPh)(PPh_3)_2]$  (34), aunque ya está descrita en la bibliografía su preparación, se sintetizaron por métodos distintos.

### 9.4.1 Preparación de $[NiCl(C_2Cl_3)L_2]$ con $L = PEt_3$ y $PMe_2Ph$

Se disuelven 5,5 mmol de  $[NiCl(C_2Cl_3)L_2]$  (2,5 g si  $L = PEt_3$ , 2,75 g si  $L = PMe_2Ph$ ) en 20 ml de etanol/ $C_2Cl_4$  (1:1) en atmósfera de  $N_2$ . Se calienta a 60° C y se añade gota a gota una solución de 0,6 g (15 mmol) de  $NaBH_4$  en 40 ml de etanol. Finalizada la adición se enfría a temperatura ambiente, se evapora a sequedad y se extrae con éter y agua. Concentrando la capa etérea y por posterior adición de etanol, se precipita el complejo amarillo  $[NiCl(C_2Cl_3)L_2]$ . El rendimiento es del 75%. Se recristaliza en benceno/metanol.

#### 9.4.2 Preparación del $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2]$

A una solución de 2,56 g (7 mmol) de  $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  en 10 ml de benceno, se añade a 5º C y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , una solución de 10 mmol de bromuro de orto-tolilmagnesio preparada como se indica en el apartado 9.3.1. La solución adquiere color amarillo-marrón, manteniéndose a temperatura de 5º C durante 30 minutos. Se hidroliza a 5º C con HCl diluido (2%), se decanta y se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Se concentra la solución a presión reducida y por adición de etanol precipita un sólido amarillo-naranja. Se mantiene a -10º C durante dos horas y se filtra. El rendimiento es del 80%. Se recristaliza en benceno/etanol.

#### 9.4.3 Preparación del $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PEt}_3)_2]$

A una solución de 2,56 g (7 mmol) de  $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  en 10 ml de benceno, se añade a 5º C y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  una solución de 10 mmol de bromuro de orto-clorofenilmagnesio preparado como se indica en el apartado 9.3.3. Se deja alcanzar la temperatura ambiente, y se mantiene con agitación durante una hora. Se enfría a 5º C, se hidroliza con 20 ml de HCl diluido (2%). Se decanta, se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se concentra la solución a presión reducida. Por adición de etanol precipita un sólido amarillo-naranja. Se mantiene a -10º C durante 2 horas. El rendimiento es del 70%. Se recristaliza en benceno/etanol.

#### 9.4.4 Preparación del $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PPh}_3)_2]$

Se añade a 2 g de  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (3 mmol) disueltos en 20 ml de benceno, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , 10 mmol de una solución etérea de bromuro de orto-clorofenilmagnesio preparada según indica el apartado 9.3.3. Se deja una hora a temperatura ambiente y con agitación, se hidroliza con HCl diluido (2%) a 5º C, se decanta y se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Se concentra a presión reducida y por adición de metanol precipita un sólido amarillo-naranja. Se filtra después de mantenerlo dos horas a -10º C. Rendimiento 60%. Se recristaliza en benceno/etanol.

#### 9.4.5 Preparación del $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

##### Método A)

Se obtiene de la misma forma que el organometálico  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PET}_3)_2]$  descrito en el apartado 9.4.3. La solución obtenida, se hidroliza con HCl diluido (2%), se lava con  $\text{H}_2\text{O}$ , se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se concentra y mantiene a vacío durante dos horas para eliminar el exceso de ClPh y o-BrClPh que pueden permanecer en solución. Se obtiene una resina de  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  que se redissuelve en benceno.

##### Método B)

A una solución bencénica de 0,73 g (1 mmol) de  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PPh}_3)_2]$  en 20 ml benceno se le añade bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  0,30 g (2,2 mmol) de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  disueltos en 3 ml de benceno. Se mantiene a reflujo durante dos horas. Se enfría y se lava repetidas veces con HCl diluido (2%) y finalmente con  $\text{H}_2\text{O}$ .

Se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se concentra hasta obtener un aceite que se lava repetidas veces con 10 ml de hexano, disolviendo de esta manera la  $\text{PPh}_3$  libre.

La resina formada se disuelve en benceno y la solución se utiliza rápidamente.

#### 9.4.6 Preparación del $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

A una solución bencénica formada por 2,56 g de  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (7 mmol) y 15 ml de benceno, se le añaden a 50 C y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , 10 mmol de una solución etérea de bromuro de mesitilmagnesio preparada como se indica en el apartado 9.3.2. Se deja a esta temperatura durante 30 minutos y se hidroliza con HCl diluido (2%). Se decanta, se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se concentra. Por adición de etanol y dejando la solución dos horas a -100 C, precipita un sólido anaranjado que se recristaliza en benceno/etanol. Rendimiento 80%.

#### 9.4.7 Preparación del $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PPh}_3)_2]$

A 2 g (3 mmol) de  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en 20 ml de benceno, se añade a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, una solución etérea de 10 mmol de bromuro de mesitilmagnesio preparada como se indica en el apartado 9.3.2. Se deja durante una hora a temperatura ambiente, se hidroliza a 50 C con HCl diluido al 2%. Se decanta, se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se concentra a presión reducida. Por adición de etanol a baja temperatura (-100 C) precipita un sólido amarillo. Rendimiento 70%. Se recristaliza en benceno/etanol.

#### 9.4.8 Preparación del $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{bipy}]$

A una solución bencénica de 0,74 g (1 mmol) de  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PPh}_3)_2]$  se le añaden 0,17 g (1,1 mmol) de  $\alpha, \alpha'$ -bipiridilo; se mantienen a temperatura ambiente en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 2 horas. Se filtra el precipitado rojo que se obtiene. Se lava con HCl diluido al 1% y se seca a vacío. El rendimiento es del 70%.

#### 9.4.9 Preparación del $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{dpe}]$

A una solución bencénica de 3,7 g (7 mmol) de  $[\text{NiCl}_2\text{dpe}]$  se adiciona solución etérea de 10 mmol de bromuro de mesitilmagnesio preparada como se indica en el apartado 9.3.2. Se mantiene la solución a temperatura ambiente durante 1 hora. Se hidroliza con HCl diluido al 2%, se concentra la fase orgánica y por adición de etanol precipita un sólido anaranjado. Rendimiento 80%. Se recristaliza en benceno/etanol.

### 9.5 Preparación de soluciones de reactivos organolíticos

Método A - Preparación por reacción del haluro orgánico con litio metal.

#### 9.5.1 Obtención de las soluciones de $\text{RLi}$ con $\text{R} = \text{Ph}, \text{ms}$

A un erlenmeyer que contiene 10 ml de éter seco, se añade 0,2 g de litio metal (30 mmol) cortado en pequeños trozos con tijeras, en

atmósfera de  $N_2$  y a temperatura ambiente. Se adicionan 2 ó 3 gotas de solución etérea del bromuro de arilo correspondiente (BrPh ó Brms) y se espera a que se inicie la reacción. Una vez iniciada, se añade gota a gota una solución de 10 mmol de bromuro de arilo disueltos en 20 ml de éter seco (1,6 g BrPh ó 2 g de Brms). Una vez finalizada la adición se mantiene a reflujo durante 30 minutos.

#### 9.5.2 Obtención de las soluciones de RLi con R=p-tol, o-tol, p-anisol

Se opera de la misma manera y se utilizan las mismas relaciones estequiométricas que en el apartado 9.5.1. Una vez finalizada la adición del bromuro orgánico se mantiene la reacción a temperatura ambiente durante 30 minutos.

Método B - Preparación por reacción de intercambio metal-halógeno.

#### 9.5.3 Preparación de las soluciones etéreas de RLi con R = p-anisol, Ph, p-ClPh

A un erlenmeyer que contiene 10 ml de éter seco a temperatura ambiente, se añaden bajo atmósfera de nitrógeno, 3 ml de una solución comercial de n-Butil.lítio en n-hexano 1,6 M (4,8 mmol). Se deja agitando durante 10 minutos. Se enfría a  $0^\circ C$  y se añaden 4 mmol de bromuro de arilo correspondiente (0,77 g de p-BrClPh, 0,63 g de BrPh, 0,75 g de p-Branisol), en pequeñas porciones, durante 10 minutos. Se deja agitando la solución durante 60 minutos a esta temperatura.

#### 9.6 Preparación de los compuestos $[NiRR'L_2]$

En la preparación de los compuestos  $[NiRR'L_2]$  se utiliza la cantidad, que se indica en cada caso, de solución de organolítico de concentración conocida y preparada según se recoge en el apartado 9.5.

La concentración de los derivados líticos se controla hidrolizando una alícuota de solución de organolítico. La solución hidrolizada se

analiza por cromatografía de gases, considerando el rendimiento del derivado lítico como la relación  $RH/(RBr + RH)$  observada.

9.6.1 Preparación de compuestos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'(\text{PET}_3)_2]$  con  $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  
p-anisol, p-ClPh

A una solución etérea que contenga 4 mmol de  $\text{R}'\text{Li}$  preparada por el método B del apartado 9.5, se añade a  $-20^\circ\text{C}$  y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , una solución bencénica (20 ml) de 0,46 g (1 mmol) de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$  gota a gota. Una vez finalizada la adición se deja que la temperatura alcance los  $-10^\circ\text{C}$ , se mantiene con agitación durante 2 horas. Se vuelve a  $-20^\circ\text{C}$ , se hidroliza con  $\text{HCl}$  al 2%, se decanta, se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro la fase orgánica y al concentrar y añadir metanol precipita un sólido amarillo pálido. Se mantiene 2 horas a  $-10^\circ\text{C}$  y se filtra. Rendimiento 50%. Se recristaliza en benceno/metanol.

9.6.2 Preparación de compuestos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con  $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  
p-tol, p-anisol

A una solución de 0,5 g (1 mmol) de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en 15 ml de una mezcla de éter y benceno (1:1), se añade a  $-10^\circ\text{C}$  y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , una solución de  $\text{R}'\text{Li}$  (4 mmol) preparada por el método A del apartado 9.5. Se deja reaccionando a  $-10^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, se hidroliza a esta temperatura con  $\text{HCl}$  diluido (2%) se decanta, se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se concentra y por adición de metanol precipita un sólido amarillo pálido. Rendimiento 50%. Se recristaliza en benceno/metanol.

9.6.3 Preparación del  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PET}_3)_2]$

La preparación de este complejo se realiza según el método descrito en la bibliografía (22).

A una solución de 0,46 g (1 mmol) de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$  en 20 ml de éter, se añade gota a gota, a temperatura ambiente, y bajo atmósfera de nitrógeno una solución etérea de orto-tolil.lítio (4 mmol) preparada según el método descrito en el apartado 9.5.2. Se deja agitando durante 1 hora. Se enfría a  $0^\circ\text{C}$  y se hidroliza con  $\text{HCl}$  diluido al 2%. Se

decanta, se seca la fase orgánica con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y por concentración y posterior adición de metanol a baja temperatura precipita un sólido amarillo pálido. Rendimiento 50%. Se recristaliza en benceno/metanol.

9.6.4 Preparación de compuestos  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con  $\text{R}' = \text{o-tol, ms}$

A una solución de 0,5 g (1 mmol) de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en 10 ml de benceno se añade gota a gota a  $0^\circ\text{C}$  y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  una solución etérea de derivado lítico  $\text{R}'\text{Li}$  (4 mmol), con  $\text{R}' = \text{o-tol, ms}$ , preparado según el método descrito en el apartado 9.5.2. Se mantiene la solución a temperatura ambiente durante 60 minutos y se lleva hasta temperatura de reflujo durante 15 minutos. Se enfría a  $0^\circ\text{C}$  y se hidroliza con  $\text{HCl}$  diluido al 2%. Se decanta, se seca la fase orgánica con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentra. Por adición de metanol a  $-10^\circ\text{C}$  precipita un sólido amarillo pálido. Rendimiento 60%. Se recristaliza en benceno/metanol.

9.6.5 Preparación de compuestos  $[\text{Ni}(\text{o-tol})\text{R}'(\text{PEt}_3)_2]$  con  $\text{R}' = \text{Ph y p-tol}$

A una solución de 0,42 g de  $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2]$  (1 mmol) en 20 ml de éter, se añade solución etérea de organolítico  $\text{PhLi}$ , ó  $\text{p-tolLi}$  (4 mmol), preparado según el método A del apartado 9.5.1, a  $-10^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  y gota a gota. La solución obtenida se mantiene durante 10 minutos a esta temperatura. Se hidroliza con  $\text{HCl}$  diluido (2%) a  $-10^\circ\text{C}$ , se decanta, se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y al añadir 5 ml de metanol, después de concentrar, a baja temperatura precipita un sólido amarillo pálido. Rendimiento 50%. Se recristaliza en benceno/metanol.

9.6.6 Preparación de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})\text{R}'(\text{PEt}_3)_2]$  con  $\text{R}' = \text{Ph, p-tol, o-tol}$

A 0,44 g de  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PEt}_3)_2]$  (1 mmol) disueltos en 10 ml de benceno seco, se añaden gota a gota, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura de  $0^\circ\text{C}$  una solución etérea de fenil.lítio, para-tolil.lítio u orto-tolil.lítio (4 mmol) preparado según el método A del apartado

9.5.1. La reacción se lleva durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se hidroliza con HCl diluido (2%) a 0°C. Se decanta, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra a una tercera parte del volumen inicial. Se añade 5 ml de metanol y se deja durante 2 horas a -10°C. El rendimiento es del 60%. Se recristaliza en benceno/metanol.

#### 9.6.7 Preparación de $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

La resina formada al añadir bromuro de orto-clorofenilmagnesio a una solución bencénica de  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (apartado 9.4.5) se disuelve en 10 ml de benceno. Se enfría a -10°C y se añade gota a gota y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, solución etérea de orto-tolil.lítio (4 mmol) preparado según 9.5.2. Se deja elevar la temperatura a 0°C manteniéndose durante 30 minutos con agitación. Se hidroliza con HCl diluido (2%) a 0°C. Se decanta, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se concentra hasta un volumen de 2 ml y por adición de 5 ml de metanol a -10°C precipita un sólido amarillo pálido. El rendimiento es de un 25% calculado sobre el  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Se recristaliza en benceno/metanol.

#### 9.6.8 Preparación del $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

A una solución bencénica de  $[\text{NiCl}(\text{o-ClPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  obtenida como se indica en el apartado 9.4.5, se añade solución etérea de mesitil.lítio (4 mmol) preparado según 9.5.1 a 0°C. Se mantiene la reacción 1 hora a temperatura ambiente. Se hidroliza a 0°C con HCl diluido (2%). Se decanta, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se concentra y por adición de 5 ml de metanol precipita un sólido amarillo pálido. Se deja durante 2 horas a -10°C y se filtra el precipitado obtenido. El rendimiento es del 30% sobre  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Se recristaliza en benceno/metanol.

#### 9.6.9 Preparación de los compuestos $[\text{Ni}(\text{ms})\text{R}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con R' = Ph, o-tol

A una solución de 0,49 g de  $[\text{NiCl}(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (1 mmol) en 20 ml de éter, se añaden gota a gota y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, solución de fenil.lítio u orto-tolil.lítio (4 mmol) preparado como se indica en el apartado 9.5.1 y 9.5.2, manteniendo la temperatura a -10°C durante la

adición. Se eleva hasta 0°C la temperatura y se mantiene con agitación durante 1 hora a esta temperatura. Se hidroliza con HCl diluido al 2%. Se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro la fase orgánica y por adición de 5 ml de metanol, a baja temperatura, precipita un sólido amarillo pálido. El rendimiento es del 50%. Se recristaliza en benceno/metanol.

#### 9.6.10 Preparación del compuesto $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$

A una suspensión formada por 0,37 g ( 1 mmol) de  $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{bipy}]$  y 20 ml de éter, se le añaden bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, gota a gota y a temperatura de 5°C solución etérea de orto-tolil.lítio (4 mmol). Se deja a temperatura ambiente 30 minutos. Se filtra el precipitado violeta que aparece, se lava con HCl diluido (2%) y se recristaliza en benceno/éter. El rendimiento es del 40%.

### 9.7 Reacciones de sustitución

Las reacciones de sustitución se realizan disolviendo 0,2 mmol de organometálico en 20 ml de benceno bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo la solución a reflujo y agitación durante 15 horas y en las proporciones, organometálico/ligando L', que se indican en las tablas 5.1 y 5.4. Las soluciones resultantes se lavan con HCl diluido al 2%, se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se concentran hasta reducir el volumen al 10% del inicial y se añade 5 ml de metanol. Se mantiene 2 horas a -10°C y se filtra el precipitado obtenido.

#### 9.7.1 Preparación del $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PET}_3)_2]$

A 0,1 g de  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (0,2 mmol) disueltos en 20 ml de benceno se añaden en atmósfera de nitrógeno 0,7 mmol de PET<sub>3</sub> (0,08 g de PET<sub>3</sub>) se lleva la solución a reflujo durante 15 horas. Se lava repetidas veces con HCl diluido al 2%. Se decanta, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se concentra y se añade 5 ml de metanol. Después de 2 horas a -10°C se filtra el precipitado amarillo pálido obtenido. Rendimiento 30%. Se recristaliza en benceno/metanol.

### 9.7.2 Preparación del compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

A 0,1 g de  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PET}_3)_2]$  (0,2 mmol) disueltos en 20 ml de benceno se le añade 0,1 g de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  (0,7 mmol). Se mantiene la solución a reflujo durante 15 horas. Se lava repetidas veces en HCl diluido (2%), la fase orgánica se concentra hasta 1 ml y se añade 5 ml de metanol. La solución se mantiene a  $-10^\circ\text{C}$  durante 10 horas. El precipitado se filtra y se seca a vacío. El rendimiento es del 20%. Se recristaliza en benceno/metanol.

### 9.7.3 Preparación del compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

A 0,2 g de  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PET}_3)_2]$  (0,4 mmol) disuelto en 20 ml de benceno se le añade 0,14 g (1 mmol) de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  y se lleva a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 15 horas. Se lava con HCl diluido al 2%. La fase orgánica se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se concentra hasta 3 ml la solución resultante y se precipita por adición de 5 ml de metanol a  $-10^\circ\text{C}$ . El rendimiento es del 50%.

## 9.8 Reacciones de descomposición térmica

Las reacciones de descomposición térmica se han llevado bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  sobre 0,2 mmol de organometálico  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  disuelto en 20 ml de benceno y manteniendo la temperatura de reflujo durante 15 horas. Se lavan las soluciones obtenidas repetidas veces con HCl diluido al 2%. De la fase acuosa se precipita la sal de  $\text{Ni}^{2+}$  con dimetilglioxima al 1% en alcohol. De la fase orgánica se precipita con metanol el organometálico residual y se estudia por cromatografía de gases la solución resultante.

## 9.9 Reacciones de descomposición electrolítica

Las reacciones de descomposición electrolítica se han efectuado con 0,1 g de organometálico disuelto en 75 ml de solución de  $\text{LiClO}_4$  0,05 M en MeCN en un potenciostato Amel 555 A y un coulombímetro Amel 721, la

célula consiste en un electrodo de platino, rodeado de un contraelectrodo de Pt en espiral y un electrodo de referencia de Hg/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sat. Se ha trabajado siempre a potenciales superiores a 1 volt. (En la tabla 7.1 se indica el potencial empleado en cada caso).

La solución resultante se lava varias veces con HCl diluido al 2%, con H<sub>2</sub>O destilada, se concentra y se estudia por cromatografía de gases.

#### 9.10 Reacciones de descomposición en presencia de Br<sub>2</sub>

Las reacciones de descomposición en presencia de Br<sub>2</sub> se han realizado con 25 mg de organometálico disueltos en 10 ml de éter. Se añade, de una vez, solución etérea de Br<sub>2</sub> 0,5 M en las proporciones indicadas en la tabla 7.2. Las soluciones resultantes se lavan con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 5%, HCl diluido al 2% y agua. La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se estudia por cromatografía de gases.

##### 9.10.1 Preparación del $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Se disuelven 0,12 g de  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  (0,2 mmol) en 10 ml de éter. Se añaden 0,8 mmol de Br<sub>2</sub> disueltos en 2 ml de éter. Se deja a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se lava la solución repetidas veces con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> diluido (5%), después con solución de HCl (2%) y con agua. La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se concentra. Por adición de 5 ml de metanol a -10°C precipita un sólido amarillo-naranja. Rendimiento 40%. Se recristaliza en benceno/metanol.

#### 9.11 Reacciones en atmósfera de monóxido de carbono

Las reacciones se han realizado disolviendo 0,2 mmol de organometálico en la mínima cantidad de acetona posible (5-10 ml) previamente purgada con N<sub>2</sub>. La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante una hora bajo atmósfera CO (presión atmosférica). Las soluciones resultantes se concentran a presión reducida, se añade benceno y se lavan con HCl (2%) y H<sub>2</sub>O. Una vez seca, con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, la fase orgánica se estudia por cromatografía de

gases. Con el residuo de estas soluciones, se realiza el espectro de masas. El rendimiento de RCOR' es prácticamente cuantitativo.

#### 9.11.1 Preparación de los complejos $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COR}')(\text{PET}_3)_2]$ R' = Ph, p-anisol

Se disuelven 0,2 mmol de  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{R}'(\text{PET}_3)_2]$  en 10 ml de acetona purgada con  $\text{N}_2$ . La solución se enfría a  $0^\circ\text{C}$  y se mantiene bajo atmósfera de CO durante 45 minutos con agitación constante. Pasado este tiempo aparece un precipitado amarillo-pálido. La suspensión se mantiene con agitación y en atmósfera de  $\text{N}_2$ , 30 minutos, a  $-30^\circ\text{C}$  con lo que se consigue la precipitación total del complejo formado. El precipitado recogido se puede recrystalizar en benceno/metanol. Rendimiento 30%.

#### 9.12 Análisis de los productos obtenidos

Las determinaciones de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron realizados en el Instituto de Química Bio-Inorgánica del Centro de Investigación y Desarrollo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Barcelona. El contenido de estos elementos se determinó con un microanalizador elemental Carlo Erba, modelo 1106.

El contenido en halógeno se determinó mediante el método de Schöniger (158), quemando el compuesto en oxígeno, sobre solución diluida de disulfito sódico y valorando el haluro según el método de Volhard (159).

#### 9.13 Espectros I.R.

Los espectros infrarrojos se han realizado en un espectrofotómetro Beckmann IR-20A equipado de registro automático que permite el estudio de la zona comprendida entre  $4000$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ .

Se han realizado los espectros de las sustancias en estado sólido utilizando KBr ó Nujol como medio de dispersión.

#### 9.14 Espectros R.M.N. \*

El estudio de los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  se han realizado en solución al 10% en  $\text{C}_6\text{D}_6$  ó  $\text{CDCl}_3$ , con TMS como referencia interna.

Los espectros de R.M.N. de  $^{31}\text{P}$  se han realizado en soluciones al 10% de  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  según la sustancia de la que se trata. Se ha utilizado como referencia externa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% ó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  respecto a  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4 = -141$  ppm  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ).

Todos los espectros de resonancia magnética nuclear se han registrado en un equipo Varian-XL200, aplicando un campo de 200,06 MHz para el  $^1\text{H}$  y de 80,98 MHz para el  $^{31}\text{P}$ .

#### 9.15 Espectros electrónicos

Los espectros electrónicos se han realizado en un espectrofotómetro Beckman U.V-5230 y se ha estudiado la zona de 600-200 nm.

Los espectros se han realizado en disoluciones de metanol o de benceno, según la solubilidad de las sustancias estudiadas, de concentraciones  $10^{-4}$  M. En los casos necesarios se ha diluido hasta  $10^{-5}$  M para poder registrar la zona de 300-200 nm.

#### 9.16 Espectros de masas \*

Los espectros de masas se han realizado en un aparato Hewlett-Packard 5930A, aplicando 70 ev y a una temperatura D.I.P. de 50-60°C.

#### 9.17 Cromatografía de gases

Las cromatografías de gases se han realizado en un aparato Hewlett-Packard 5710A con detector de ionización de llama, conectado a un integrador Hewlett-Packard 3390A. Se ha utilizado una columna SE-30 al 2,5% sobre Cromosorb Q-80/100 y helio como gas portador.

### 9.18 Susceptibilidades magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética se han efectuado por el método de Faraday, utilizando un electroimán de la casa Oxford Instruments, alimentado con una fuente estabilizadora del tipo SCT-220-20, que proporciona una intensidad de corriente de 15 amperios y que da una intensidad de campo en la zona de muestra de 11 KGaus. Para medir las diferencias se ha utilizado una microbalanza Cahn 2000 con una sensibilidad de 0,001 mg.

Todas las medidas se han efectuado a 23°C y para la calibración de los aparatos se ha utilizado  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$  como patrón.

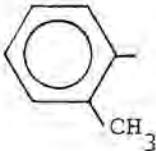
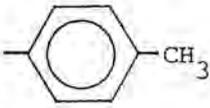
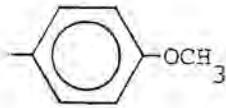
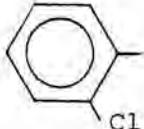
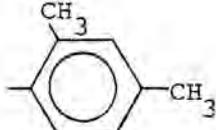
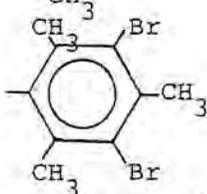
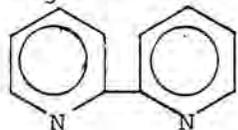
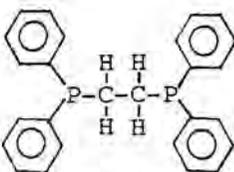
### 9.19 Conductividades

Para las medidas de conductividad se utilizó un puente de conductividades Radiometer CMD3 con una célula de inmersión CDC 304.

Las medidas se efectuaron disolviendo las sustancias en acetona anhidra, a 20°C y con concentraciones del orden  $10^{-4}$  M.

\* Agradezco al Departamento de Química Orgánica las facilidades dadas para la realización de los espectros de R.M.N. y de masas.

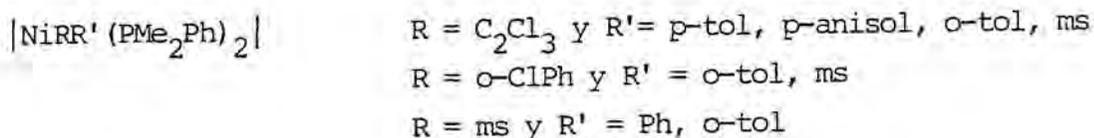
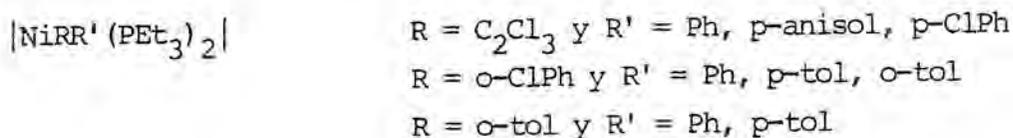
Abreviaturas

o-tol		2-metilfenilo (orto-tolilo)
p-tol		4-metilfenilo (para-tolilo)
p-anisol		4-metoxifenilo (para-anisol)
p-ClPh		4-clorofenilo (para-clorofenilo)
o-ClPh		2-clorofenilo (orto-clorofenilo)
Ph		fenilo
ms		2,4,6-trimetilfenilo (mesitilo)
msBr <sub>2</sub>		2,4,6-trimetil,3,5-dibromofenilo (3,5-dibromomesitilo)
bipy		2,2'-bipiridilo
dpe		1,2-bis(difenilfosfina)etano

CAPITULO 10

10 - C O N C L U S I O N E S

- 1.- Se han preparado los nuevos compuestos organometálicos de níquel(II) de fórmula  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  siguientes:



Los nuevos compuestos organometálicos obtenidos han sido preparados por adición del organolítico  $\text{R}'\text{Li}$  -obtenido por reacción directa del bromuro de arilo con litio metal, o por intercambio metal-halógeno con n-Butil.lítio- sobre soluciones de  $|\text{NiClRL}_2|$ .

La obtención de los  $|\text{NiClRL}_2|$  se ha realizado por acción de los reactivos de Grignard sobre los complejos metálicos  $|\text{NiCl}_2\text{L}_2|$  o por adición oxidante del haluro de arilo sobre compuestos de  $\text{Ni}(0)$ .

- 2.- La introducción de un segundo grupo orgánico  $\text{R}'$  en un complejo plano-cuadrado  $|\text{NiClRL}_2|$ , por adición del reactivo  $\text{R}'\text{Li}$ , depende del impedimento estérico creado por los ligandos  $\text{R}$  y  $\text{L}$ , ya enlazados al níquel, y el que origina el nuevo grupo entrante  $\text{R}'$ . Así, por adición de mesitil.lítio sobre complejos de fórmula  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{L}_2|$ , con  $\text{L} = \text{PEt}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , solo se ha conseguido preparar el organometálico  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2|$ . Ahora bien, al adicionar orto-tolil.lítio a una solución de  $|\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2|$  se consigue obtener el  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})(\text{PEt}_3)_2|$ .

- 3.- Se ha preparado el nuevo compuesto  $\text{cis-}|\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}|$  por adición de orto-tolil.lítio a una suspensión del  $\text{cis-}|\text{NiCl}(\text{ms})\text{bipy}|$  en éter. La adición del mismo organolítico sobre el complejo

cis- $[\text{NiCl}(\text{ms})\text{dpe}]$  no conduce a la obtención del organometálico disustituido. La mayor influencia trans de la dpe, debe facilitar la descomposición del posible organometálico cis- $[\text{NiRR}'\text{dpe}]$  vía un proceso de eliminación reductora.

- 4.- Todos los nuevos compuestos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  obtenidos han sido caracterizados por las técnicas habituales. Los análisis elementales están de acuerdo con los valores calculados a partir de la fórmula propuesta.

Los espectros I.R. muestran las bandas correspondientes a todos los ligandos coordinados.

Los espectros electrónicos, así como las susceptibilidades magnéticas encontradas, permiten asignar una geometría plano-cuadrada a los nuevos organometálicos.

Los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$  indican una configuración trans para los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ , con  $\text{L} = \text{PET}_3$  y  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ . Se asigna una configuración cis al complejo  $[\text{Ni}(\text{ms})(\text{o-tol})\text{bipy}]$  debido a la naturaleza bidentada del ligando estabilizador.

En el espectro de R.M.N. de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  se observa una sola señal para los dos grupos metilo en posición orto del ligando mesitilo, indicando que los dos átomos de cloro del grupo  $\text{C}_2\text{Cl}_3$ , en posiciones cis y gem respecto al níquel, ocupan posiciones muy parecidas. De esta forma los cuatro grupos voluminosos en posición orto existentes en el organometálico bloquean efectivamente al metal, haciendo que el compuesto resulte inerte frente al ataque de reactivos que deban coordinarse al átomo central.

- 5.- Los compuestos organometálicos con dos grupos R y R' asimétricos  $[\text{Ni}(\text{o-ClPh})(\text{o-tol})\text{L}_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{o-tol})\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$  y  $\text{PET}_3$ ), presentan isómeros syn y anti en solución como indican los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$ .

- 6.- Se han estudiado las reacciones de sustitución de ligando neutro en los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ .

Solo se produce sustitución de ligando fosfina en los compuestos organometálicos con un único grupo voluminoso en posición orto, por lo que se propone un mecanismo asociativo para la reacción de intercambio.

La naturaleza del producto final está controlada fundamentalmente por factores electrónicos cuando se trata de intercambio de ligandos de parecido volumen ( $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$ ) y relativamente pequeños. La  $\text{PEt}_3$ , fosfina más básica y más voluminosa sustituye totalmente a la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , mientras que la sustitución de la  $\text{PEt}_3$  por  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  sólo se produce parcialmente en los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  y  $[\text{NiClRL}_2]$ .

La  $\text{dpe}$  no se intercambia con la  $\text{PEt}_3$  pero debe sustituir a la  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  en complejos donde sólo existe un grupo voluminoso en posición orto. Los compuestos  $[\text{NiRR}'\text{dpe}]$  no se aislan en ningún caso, pero se obtienen los productos de descomposición  $\text{R-R}'$ .

- 7.- La reacción entre  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  en solución bencénica a reflujo, conduce a la formación de un nuevo complejo organometálico  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  por intercambio de fosfinas. Cuando en el compuesto organometálico los dos grupos  $\text{R}$  y  $\text{R}'$  tienen sustituyentes voluminosos en posición orto no hay intercambio. La reacción se inicia al liberarse ligando  $\text{PEt}_3$  por descomposición del organometálico.

- 8.- Se han obtenido los nuevos organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$  por adición de  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  sobre soluciones bencénicas de complejos  $[\text{NiCl}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{Ph})(\text{PEt}_3)_2]$  respectivamente. Por adición de  $\text{PEt}_3$  al complejo  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  se ha obtenido el nuevo compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{p-tol})(\text{PEt}_3)_2]$ . Todos ellos se han caracterizado por las técnicas habituales.

- 9.- Se han estudiado las reacciones de descomposición térmica en solución bencénica de los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$ . La descomposición es siempre parcial en las condiciones ensayadas (15 horas a reflujo en

benceno) y conduce principalmente a la formación de productos de acoplamiento R-R', acompañada en algunos casos de pequeñas cantidades de productos R-H y R'-H que proceden de la rotura homolítica del enlace M-C.

Se observa que la velocidad de descomposición disminuye al aumentar la electronegatividad de los grupos orgánicos enlazados al níquel.

Los compuestos  $[\text{NiRR}'(\text{PEt}_3)_2]$  descomponen más rápidamente que los  $[\text{NiRR}'(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

- 10.- Se propone para la reacción de descomposición térmica de los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  un mecanismo intramolecular disociativo. La eliminación reductora se produce en el intermedio tricoordinado formado, y la rotura homolítica del enlace M-C se puede producir en el complejo plano-cuadrado inicial, o en el intermedio tricoordinado. La menor electronegatividad y el mayor impedimento estereo de los grupos R y R' coordinados al átomo metálico favorecen el proceso de rotura homolítica. La configuración cis favorece la formación de productos de acoplamiento.
- 11.- Los compuestos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  en solución de acetonitrilo descomponen totalmente por oxidación electrolítica, con formación del producto de acoplamiento R-R'. El proceso de eliminación reductora tiene lugar en el intermedio  $[\text{NiRR}'\text{L}_2\text{S}]^+$  formado en la oxidación.
- 12.- La acción del bromo sobre soluciones etéreas de los complejos  $[\text{NiRR}'\text{L}_2]$  conduce a la descomposición del organometálico, siempre que el átomo de halógeno pueda coordinarse al metal central con su consecuente oxidación a Ni(III). Cuando la existencia de sustituyentes voluminosos enlazados al átomo de níquel imposibilitan la coordinación del bromo, sólo se observa la bromación del anillo aromático del ligando R. Ello ocurre en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{ms})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ , dando lugar a la formación del nuevo organometálico  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{msBr}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ . Este nuevo producto se ha podido caracterizar por su análisis elemental, espectro infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$ .

13.- La descomposición de los organometálicos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  por acción del bromo conduce a la formación de una serie de productos que tienen su origen en el proceso de eliminación reductora en el intermedio pentacoordinado de Ni(III) propuesto. La formación de productos de acoplamiento R-R', acoplamiento bromado RBr-R', está favorecida al disminuir la tensión estérea y al aumentar la electronegatividad de los ligandos R y R'.

La formación de los compuestos RBr, R'Br, o los correspondientes dibromados, pueden ir acompañados de sales de fosfonio y organometálicos del tipo  $|\text{NiBr}(\text{RBr})\text{L}_2|$ .

14.- Se ha estudiado la acción del monóxido de carbono sobre soluciones acetónicas de complejos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$ .

Se obtienen los dos nuevos compuestos organometálicos  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COPh})(\text{PEt}_3)_2|$  y  $|\text{Ni}(\text{C}_2\text{Cl}_3)(\text{COp-anisol})(\text{PEt}_3)_2|$  con enlace Ni-COAr, que se han caracterizado por análisis elemental, espectros I.R y de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$ .

Los espectros de R.M.N. de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$  de los nuevos complejos con ligando aroilo indican la existencia de dos isómeros en solución.

En todos los demás casos ensayados la acción de CO conduce a la formación de las cetonas RCOR'.

15.- Se propone que la reacción de inserción de CO se produce a través de un intermedio pentacoordinado, que por migración de un grupo orgánico, formará un complejo con ligando acilo. El exceso de monóxido de carbono produce la descomposición de este organometálico vía eliminación reductora con formación de la cetona correspondiente.

La velocidad de descomposición observada para complejos  $|\text{NiRR}'\text{L}_2|$  en presencia de CO, disminuye a medida que aumenta el impedimento estéreo de R y R', poniendo de manifiesto la activación asociativa del proceso.

La estabilización del ligando acilo dependerá de la velocidad relativa de los procesos de inserción y de eliminación reductora en presencia de CO. Las velocidades de estos procesos dependen de factores electrónicos y estéreos propios de todos los ligandos

enlazados al níquel. La presencia de sustituyentes dadores de electrones en posición para en los anillos aromáticos R aumentan relativamente la velocidad de inserción. Los sustituyentes voluminosos en posición orto, favorecen el proceso de eliminación reductora debido a las elevadas tensiones estéreas creadas.

CAPITULO 11

11 - BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Chatt, B. L. Shaw, *Chemistry and Industry* (1959)675.
- 2.- J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (A) (1959)705.
- 3.- J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (A) (1959)4020.
- 4.- J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (A) (1960)1718.
- 5.- J. M. Coronas, J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, 94(1975)107.
- 6.- J. M. Coronas, O. Rossell, J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, 97(1975)473.
- 7.- J. M. Coronas, O. Rossell, J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, 121(1976)265.
- 8.- J. M. Coronas, G. Muller, J. Sales, *Synt. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 6(3)(1976)217.
- 9.- M. Antón, J. M. Coronas, J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, 129(1977)249.
- 10.- M. Antón, J. M. Coronas, G. Muller, J. Sales, M. Seco, *Inorg. Chim. Acta*, 36(1977)173.
- 11.- O. Rossell, J. Sales, M. Seco, *J. Organometal. Chem.*, 236(1982)415.
- 12.- R. Ceder, J. Granell, G. Muller, O. Rossell, J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, 174(1979)115.
- 13.- G. Muller, J. Vinaixa, J. Tejada, *Inorg. Chim. Acta*, 60(1982)227.
- 14.- G. Muller, J. Sales, I. Torra, J. Vinaixa, *J. Organometal. Chem.*, 224(1982)189.
- 15.- M. Antón, G. Muller, J. Sales, J. Vinaixa, *J. Organometal. Chem.*, 239(1982)365.
- 16.- G. Booth, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, Vol. 6. Academic Press, 1964; "Organic Phosphorous Compounds", G. M. Kosolapoff, L. Maier, Vol. I, Wiley, 1972.
- 17.- E. C. Alyea, D. W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91(1969)5761.
- 18.- M. C. Browing, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. A. J. Pratt, L. E. Sutton, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1962)693.
- 19.- G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, (1965)3238.
- 20.- M. L. H. Green, H. J. Smith, *J. Chem. Soc.*, (A) (1971)639.

- 21.- J. R. Moss, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (A) (1966) 793.
- 22.- R. G. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey, D. R. Parnell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92(1970)1511.
- 23.- D. G. Morrell, J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.* 97(1975)7262.
- 24.- M. Wada, K. Oguro, Y. Kawasaki, *J. Organometal. Chem.*, 178(1979)261.
- 25.- M. D. Rausch, F. G. Tibbetts, *Inorg. Chem.*, 9(1970)512.
- 26.- J. R. Phillips, D. F. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Organometal. Chem.*, 2(1964)455.
- 27.- K. Mackinnon, B. O. West, *Aust. J. Chem.*, 21(1968)2801.
- 28.- M. Wada, *Inorg. Chem.*, 14(1975)1415.
- 29.- J. M. Coronas, C. Polo, J. Sales, *Inorg. Chim. Acta*, 48(1981)87.
- 30.- R. G. Miller, D. R. Fahey, D. P. Kuhlman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90(1968)6248.
- 31.- D. R. Fahey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92(1970)402.
- 32.- D. R. Fahey, J. E. Mahan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99(1977)2501.
- 33.- M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, *J. Organometal. Chem.*, 30(1971)279.
- 34.- L. Cassar, *J. Organometal. Chem.*, 54(1973)C57.
- 35.- J. Ashley-Smith, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (A) (1969)3019.
- 36.- G. W. Parshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96(1974)2360.
- 37.- K. Oguro, M. Wada, N. Sonoda, *J. Organometal. Chem.*, 165(1979)C10.
- 38.- M. Antón, G. Muller, J. Sales, *Transition Met. Chem.*, 8(1983)79.
- 39.- M. Uchino, K. Asagi, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organometal. Chem.*, 84(1975)93.
- 40.- P. W. Jolly, G. Wilke. "The Organic Chemistry of Nickel". Academic Press, 1974.
- 41.- "Comprehensive Organometallic Chemistry". Vol. 6. Cap. 37.4. Pergamon Press, 1982.
- 42.- C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (A) (1970)1647.
- 43.- C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92(1970)2956.
- 44.- D. R. Fahey, *Organometal. Chem. Rev.*, 7(1972)245.
- 45.- H. F. Klein, H. H. Karsh, *Chem. Ber.*, 105(1972)2628.
- 46.- K. Oguro, M. Wada, N. Sonoda, *J. Organometal. Chem.*, 165(1979)C13.

- 47.- H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, 26(1971)271.
- 48.- A. J. Rest, D. T. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (A) (1967)66.
- 49.- H. Gilman, M. Lichtenwalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61(1939)957.
- 50.- M. S. Karasch, E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63(1941)2316.
- 51.- G. Wilke, H. Schott, *Angew. Chem.*, 78(1966)592.
- 52.- V. K. Jacob, K. H. Thiele, C. Keilberg, R. Niebuhr, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 415(1975)109.
- 53.- M. Almemark, B. A. Akemark, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1978)66.
- 54.- G. Smith, J. K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 198(1980)199.
- 55.- D. R. Fahey, B. A. Baldwin, *Inorg. Chim. Acta*, 36(1979)269.
- 56.- A. Arcas, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta*, 30(1978)205.
- 57.- A. I. Borisova, L. P. Safronova, A. S. Medredeva, N. S. Vyazaukin, *J. Gen. Chem. USSR*, 48(1978)1857.
- 58.- K. Denten, A. Beyer, R. Nast, *Cryst. Struct. Commun.*, 8(1979)755.
- 59.- P. Royo, R. Serrano, *J. Organometal. Chem.*, 144(1978)33.
- 60.- T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88(1966) 5198.
- 61.- A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87(1965)4652.
- 62.- T. Kohara, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 192(1980)265.
- 63.- P. G. Cookson, G. B. Deacon, *Aust. J. Chem.*, 25(1972)2095.
- 64.- K. Jacob, R. Niebhur, *Z. Chem.*, 15(1975)32.
- 65.- J. Carvajal. Tesina licenciatura. Barcelona, 1982.
- 66.- R. G. Miller, D. P. Kuhlman, *J. Organometal. Chem.*, 26(1971)401.
- 67.- M. Wada, K. Kusabe, K. Oguro, *Inorg. Chem.*, 16(1977)446.
- 68.- M. Wada, N. Asada, K. Oguro, *Inorg. Chem.*, 17(1978)2353.
- 69.- K. Oguro, M. Wada, R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 159(1978)417.
- 70.- M. J. Doyle, J. McMeeking, P. Binger, *J. Chem. Comm.*, (1976)376.
- 71.- H. Hoberg, J. Korft, *J. Organometal. Chem.*, 152(1978)C39.
- 72.- M. R. Churchill, L. K. Kalra, M. V. Veidis, *Inorg. Chem.*, 12(1973)1656.

- 73.- G. R. Davies, R. H. B. Mais, G. P. Owston, J. Chem. Soc., (A) (1967)1750.
- 74.- W. A. Spofford, P. D. Carfagna, E. L. Amma, Inorg. Chem., 6 (1967)1553; W. A. Spofford, P. D. Carfagna, E. L. Amma, Inorg. Chem., 7 (1968)2677.
- 75.- M. R. Churchill, M. V. Veidis, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1972)670.
- 76.- M. R. Churchill, M. V. Veidis, Chem. Comm., (1970)1099.
- 77.- M. R. Churchill, M. V. Veidis, J. Chem. Soc., (A) (1971)3463.
- 78.- K. A. Jensen, Acta Chem. Scand., 3(1949)474; K. A. Jensen, Z. Anorg. Chem., 229(1936)265; K. A. Jensen, P. H. Nielsen, G. Th. Pedersen, Acta Chem. Scand., 17(1963)1115.
- 79.- F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc., 83(1961)344.
- 80.- R. Rabinowitz, Polym. Sci., (A) 3, (1965)2055.
- 81.- J. Chatt, F. A. Hart, J. Chem. Soc., (1960)2055.
- 82.- M. S. Kharasch, O. Reinmuth, "Grignard Reactions of Nonmetallic Substances". Constable and Company Ltd. 1954.
- 83.- Y. Nakamura, K. Maruya, T. Mizoroki, J. Organometal. Chem., 104(1976)C5.
- 84.- C. A. Tolman, Chem. Rev., 77(1977)313.
- 85.- M. J. S. Dewar, J. M. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 91(1969)3652.
- 86.- H. L. Hsieh, J. Organometal. Chem., 7(1967)1.
- 87.- H. Gilman, B. Gaj, J. Amer. Chem. Soc., 22(1957)1165.
- 88.- H. J. S. Winkler, H. Winkler, J. Amer. Chem. Soc., 88(1966)969.
- 89.- H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940)2328.
- 90.- L. S. Chen, G. J. Chen, C. Tamborski, J. Organometal. Chem., 193(1980)283.
- 91.- C. A. Langford, H. B. Gray, "Ligand Substitution Processes" W. A. Benjamin Inc., New York, 1966.
- 92.- F. Basolo, R. G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions" 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1967.
- 93.- H. Nakazawa, F. Ozawa, A Yamamoto, Organometallics, 2(1983)241.
- 94.- J. H. S. Green, Spectrochim. Acta, 24 A, (1968)137.
- 95.- H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, Spectrochim. Acta, 15(1959)360.
- 96.- Spectrochim. Acta, 23 A(1977)1121.

- 97.- H. G. Horn, K. Sommer, *Spectrochim. Acta*, 27 A(1971)1049.
- 98.- M. Bacci, *Spectrochim. Acta*, 28 A(1972)2286.
- 99.- J. H. Letcher, J. A. Van Wazer, *J. Chem. Phys.*, 45(1966)2916; J. H. Letcher, J. A. Van Wazer, *J. Chem. Phys.*, 44(1966)815; J. H. Letcher, J. A. Van Wazer, *J. Chem. Phys.*, 45(1966)2926.
- 100.- J. Purdella, *J. Magn. Res.*, 5(1971)23.
- 101.- P. S. Pregosin, R. W. Kunz, "<sup>31</sup>P y <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes" Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg 1979.
- 102.- J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Sims, H. D. Kaesz, *Tetrahedron*, 20(1964)44.
- 103.- F. J. Hopton, A. J. Rest, O. T. Rosevear, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (A) (1966)1326.
- 104.- S. W. Parshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86(1964)5367.
- 105.- a) J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (A) (1966)770.  
b) J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, (1963)279.
- 106.- G. H. H. Jaffé, M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy" Wiley, 1970.
- 107.- W. R. Mason, H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90(1968)5721.
- 108.- J. Sales. Tesis Doctoral. Barcelona 1973.
- 109.- G. Faraone, V. Ricevuto, R. Romeo, M. Trozzi, *Inorg. Chem.*, 9(1969)2207.
- 110.- G. Faraone, V. Ricevuto, R. Romeo, M. Trozzi, *Inorg. Chem.*, 9(1970)1525.
- 111.- G. Faraone, V. Ricevuto, R. Romeo, M. Trozzi, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1974)1377.
- 112.- R. Van Eldik, D. A. Palmer, H. Kelm, *Inorg. Chem.*, 18(1979)572.
- 113.- G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.*, (1980)185.
- 114.- Y. Nakamura, K. Maruya, T. Mizoroki, *J. Organometal. Chem.*, 104(1976)C5.
- 115.- F. Ozawa, T. Ito, A. Yamamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102(1980)6457.
- 116.- M. Wada. K. Nishiwaki, Y. Kawasaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982)1443.
- 117.- A. W. Verstuyft, D. A. Redfield, L. W. Cary, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.*, 15(1976)1128.
- 118.- W. Louch, D. R. Eaton, *Inorg. Chim. Acta*, 30(1978)243.
- 119.- G. Muller. Tesis Doctoral. Barcelona 1977.

- 120.- J. M. Coronas, G. Muller, M. Rocamora, J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, 184(1980)263.
- 121.- J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.*, 9(1972/73)1.
- 122.- P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.*, 76(1976)219.
- 123.- P. S. Braterman, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.*, 2(1973)271.
- 124.- P. S. Braterman, R. J. Cross, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972)657.
- 125.- W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972)533.
- 126.- M. R. Collier, M. F. Lappert, M. M. Truelock, *J. Organometal. Chem.*, 25(1970)C36.
- 127.- G. M. Whitesides, E. R. Stredonsky, C. P. Casey, J. San Filippo jun., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92(1970)1426.
- 128.- A. Tamaki, S. A. Magennis, J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96(1974)6140.
- 129.- K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94(1972)4374.
- 130.- M. Kumada, *Pure and Applied Chem.*, 52(1980)669.
- 131.- K. Kikukawa, T. Yamane, Y. Ohbe, M. Takagi, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52(1979)1187.
- 132.- T. J. McCarthy, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103(1981)3396.
- 133.- G. M. Whitesides, *Pure and Applied Chem.*, 53(1981)287.
- 134.- A. Gillie, J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102(1980)4933.
- 135.- M. K. Loar, J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103(1981)4174.
- 136.- P. S. Braterman, R. J. Cross, G. B. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976)1306.
- 137.- P. S. Braterman, R. J. Cross, G. B. Young, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977)1892.
- 138.- C. A. Tolman, D. M. Gerlach, J. P. Jesson, R. A. Schum, *J. Organometal. Chem.*, 65(1974)C23.
- 139.- T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101(1979)7547.
- 140.- S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffman, J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98(1976)7855.
- 141.- B. Akemark, A. Ljungquist, *J. Organometal. Chem.*, 182(1979)59.
- 142.- T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, 45(1980)1930.
- 143.- T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100(1978)1634.

- 144.- "Organic Phosphorous Compounds", G. M. Kosolapoff, L. Maier, Vol. II, Wiley, New York, 1972.
- 145.- G. W. Wood, J. M. McIntosh, P. Lau, *J. Org. Chem.*, 40(1975)636.
- 146.- "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Ed. Alhambra, 1980.
- 147.- S. Ikuta, P. Kebarle, G. M. Bancroft, T. Chan, R. J. Puddephatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104(1982)5899.
- 148.- T. Ikariya, A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 120(1976)257.
- 149.- P. E. Garrou, R. F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98(1976)4115.
- 150.- F. Calderazzo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16(1977)299.
- 151.- P. M. Maitlis, "The Organic Chemistry of Palladium" Vol. II, Academic Press. New York, 1971.
- 152.- B. Corain, G. Favero, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975)283.
- 153.- G. Favero, *J. Organometal. Chem.*, 202(1980)225.
- 154.- G. K. Anderson, R. J. Cross, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1980)1435.
- 155.- G. K. Anderson, R. J. Cross, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1978)819.
- 156.- R. J. Cross, J. Gemmill, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1981)2317.
- 157.- T. Yamamoto, T. Kohara, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54(1981)2161.
- 158.- W. Schöniger, *Microchim. Acta*, (1956)859.
- 159.- A. Vogel, "A text-Book of Quantitative Inorganic Analysis" Longmans. London, 1961.