



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**“ACTIVACIÓN Y REDUCCIÓN DE CETONAS Y DICETONAS
CON COMPLEJOS DE Ni(0)”**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Areli Flores Gaspar



TUTOR: Dr. Juventino J. García Alejandre

AÑO: 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Hugo Torrens Miquel	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. María de Jesús Rosales Hoz	CINVESTAV, IPN
Secretario	Dr. José Manuel Saniger Blesa	CCADET, UNAM
Primer Suplente	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Segundo Suplente	Dra. Virginia Montiel Palma	UAEM, Morelos

Sitio donde se desarrollo el trabajo de tesis:

Laboratorio 304, 3er. piso, edificio B. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
Facultad de Química, UNAM

Asesor: Dr. Juventino J. García Alejandre

Sustentante: Q. Areli Flores Gaspar

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por todo lo invertido en mi formación como estudiante.

Al Dr. Juventino García Alejandro por la asesoría y apoyo en la realización de este trabajo de tesis para la obtención del grado de Maestro en Ciencias.

A CONACYT (No. 204852) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado y a los proyectos DGAPA-UNAM (IN-202907-3) y CONACYT (80606).

A los miembros del jurado por los comentarios vertidos para que este trabajo fuera mejor.

A la USAI por las facilidades otorgadas a este proyecto.

Al posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo otorgado para que este trabajo se presentará en el Congreso Internacional “Zing Organometallics at the Centre Conferences”, Cancún, México.

A mis padres Juanita Gaspar Llandez y Rafael Flores Navarro por que este es un logro compartido y por el apoyo incondicional que siempre me han mostrado. A mi hermano Rafael Flores Gaspar por suplir el tiempo que yo no he estado en casa.

A todos mis compañeros del laboratorio 304 del edificio B, Facultad de Química por la ayuda siempre brindada.

A mis amigos: Laura Caballero, Alejandra Castillo, Ángel Sánchez, Carmela Crisóstomo, Jorge Torres, Paul E. Reyes, Alberto Acosta, Isaí Jiménez, Paulina Zerecero, Alberto Oviedo, Oscar Galicia, Daniel Maldonado, Norma Castillo, Salomón Santamaría y Maria Eugenia Lugo.

*Dedicada a mis padres Juanita Gaspar Llandez
y Rafael Flores Navarro
y a mi hermano Rafael Flores Gaspar
como muestra de mi agradecimiento por todo su apoyo y cariño*

Índice

Abreviaturas

1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1 Concepto de hidrogenación.....	4
2.2 Hidrogenación del grupo C=O	5
2.3 Obtención de alcoholes a partir de cetonas por métodos convencionales	6
2.4 Obtención de alcanos a partir de cetonas por métodos convencionales.....	8
2.5 Modos de coordinación del grupo C=O a un fragmento metálico.....	10
2.6 Hidrogenación de cetonas a alcoholes empleando complejos metálicos	16
2.7 Obtención de alcanos a partir de cetonas empleando complejos metálicos	21
2.8 Activación de enlaces utilizando $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$	23
3. Objetivo general	27
3.1 Objetivos particulares.....	27
4. Hipótesis.....	28
5. Resultados y discusión	
5.1 Reactividad del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ con di-2-piridil cetona	29
5.1.1 Termólisis de la reacción de di-2-piridil cetona más $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$	35
5.2 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ con 2,2'-piridil cetona.....	37
5.3 Reactividad de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ con benzil.....	42
5.3.1 Caracterización de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O, O, benzil})]$	44
5.3.2 Evaluación térmica de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O, O, benzil})]$	50
5.3.3 Caracterización de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C, O, benzil})]$	51
5.3.4 Termólisis del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C, O, benzil})]$	56

5.4 Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona	
5.4.1 Condiciones estequiométricas.....	59
5.4.2 Condiciones catalíticas.....	61
5.5 Reacción de hidrogenación de benzil	
5.5.1 Condiciones estequiométricas.....	67
5.5.2 Condiciones catalíticas.....	70
6. Conclusiones	81
7. Sección experimental	
7.1 Metodología e instrumentación	85
7.2 Síntesis de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$	87
7.3 Reactividad del dímero de níquel con cetonas y dicetonas: consideraciones generales	
7.3.1 Reactividad del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ con di-2-piridil cetona	87
7.3.2 Reactividad del dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ con 2,2'-piridil y benzil	88
7.4 Reacción de hidrogenación y consideraciones generales	
7.4.1 Hidrogenación de di-2-piridil cetona	90
7.4.2 Hidrogenación de benzil	90
8. Anexo	91
9. Bibliografía.....	121

ABREVIATURAS

benceno- d_6	Benceno deutereado
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil
bpy	Bipiridina
°C	Grados Celsius
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
CG	Cromatografía de gases
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
CHIRAPHOS	(2S,3S)-(-)-2,3-Bis(difenilfosfino)butano
DIOP	(+)-2,3-O-Isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino) butano
dippe	Bis-diisopropilfosfinoetano
DMF	Dimetilformamida
DPEN	Difeniletilendiamina
hrs.	horas
HOMO	Orbital ocupado más alto en energía
Hz	Hertz
$^nJ_{X-Y}$	Constante de acoplamiento a n enlaces entre los núcleos X-Y
η	Hapticidad
i-Pr	isopropilo
LUMO	Orbital desocupado más bajo en energía
Me	Metilo
Polim	Polímero
PPh_3	Trifenilfosfina
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF- d_8	Tetrahidrofurano deuterado
ToIBINAP	2,2'-bis(ditolilfosfino)-1,1'-binaftil
XyIBINAP	2,2'-bis(dixililfosfino)-1,1'-binaftil

1. INTRODUCCIÓN.

La activación y funcionalización de enlaces relativamente inertes es un campo muy amplio de investigación que tiene como objetivo facilitar la obtención de productos que, por métodos convencionales tienen una difícil preparación. En el presente trabajo de tesis, se estudia la activación del enlace C=O en cetonas tomando como referencia la experiencia previa del grupo de investigación, lo cual se menciona más adelante.

Los compuestos orgánicos que contienen el grupo carbonilo C=O son sintéticamente importantes por que pueden ser convertidos en una gran variedad de grupos funcionales, tales como cianohidrinias, iminas, enaminas, acetales, alquenos, alcoholes y alcanos, Fig 1.

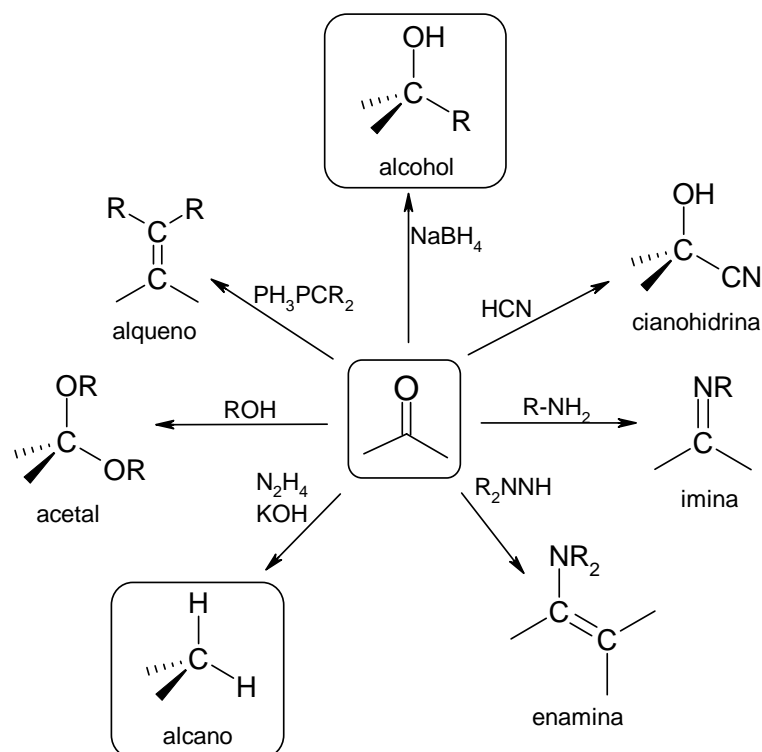


Fig. 1 Reacciones del grupo C=O en cetonas.

En la actualidad, los compuestos carbonílicos y sus derivados son de gran valor ya que la mayoría de las moléculas de importancia biológica, al igual que muchos agentes farmacéuticos y sustancias químicas sintéticas contienen estos grupos funcionales. De ahí, la importancia del desarrollo de nuevas y mejores técnicas que lleven a cabo la funcionalización del enlace C=O.

Con el propósito de contribuir al estudio de la funcionalización del grupo carbonilo, específicamente a la obtención de alcoholes y alcanos partiendo de cetonas, éste trabajo de tesis presenta un panorama general de la reacción reducción del enlace C=O por métodos convencionales, nuevas técnicas desarrolladas en las que intervienen complejos metálicos y se describe el desarrollo de un proceso de hidrogenación homogéneo utilizando un complejo de Ni(0) con ligantes difosfina.

De manera inicial, se presenta la reactividad del enlace C=O presente en los sustratos: di-2-piriril cetona, 2,2'-piridil y benzil con el dímero de Ni(I) $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, para posteriormente evaluar la reacción de hidrogenación empleando H_2 sobre los mismos sustratos. La finalidad, es establecer las condiciones óptimas de reacción de modo que, de ser posible, se favorezca la formación de cada uno de los productos de reducción, siguiendo la ruta general mostrada en la Fig 2.

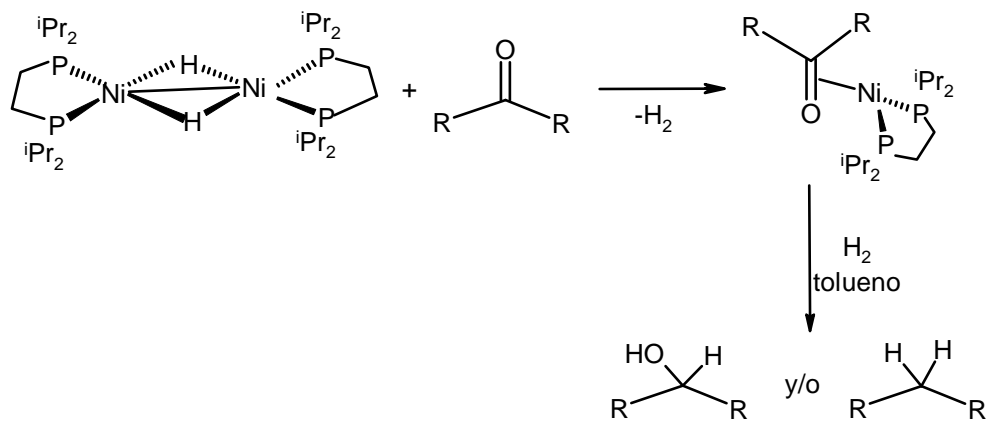


Fig. 2 Reducción del grupo C=O en cetonas empleando un complejo de Ni(0).

2. ANTECEDENTES

2.1 CONCEPTO DE HIDROGENACIÓN

La hidrogenación es un tipo de reacción química en la cual hay una adición de hidrogeno (H_2) a otro compuesto. Los sustratos habituales de esta reacción son compuestos orgánicos insaturados, como alquenos, alquinos, cetonas, nitrilos y aminas. Un ejemplo típico de hidrogenación es la adición de hidrógeno en dobles enlaces, convirtiendo alquenos en alcanos.

La mayoría de las hidrogenaciones se producen mediante la adición directa de hidrógeno gas bajo presión en presencia de un catalizador, por lo que se puede decir que el proceso de hidrogenación consta de los siguientes componentes:

1. El sustrato insaturado.
2. Hidrogeno o fuente de hidrógeno. La fuente obvia de H_2 es el gas por si mismo, sin embargo éste puede ser transferido de moléculas denominadas donadoras de hidrogeno tales como hidracina,¹ dihidronaftaleno, dihidroantraceno, isopropanol y acido fórmico.²
3. Catalizador. Un catalizador es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, permaneciendo inalterado, es decir, sin consumirse durante la reacción. La función del catalizador es permitir que el equilibrio se alcance con mayor o menor velocidad, de modo que éstos no alteran el balance energético

termodinámico final de la reacción. La catálisis puede ser de dos tipos: homogénea, cuando el catalizador y el reactivo están en una misma fase o heterogénea, cuando el catalizador y reactivo se encuentran en distintas fases.

Dentro del tema de reducción del grupo C=O, se han empleado diferentes complejos metálicos como catalizadores, los cuales serán presentados mas adelante, ésta misma reacción también se ha llevado a cabo en algunos casos en ausencia de catalizador.

2.2 HIDROGENACIÓN DEL GRUPO C=O

La reducción del grupo carbonilo de aldehídos y cetonas al correspondiente alcohol es una reacción importante en el campo de la química orgánica y recientemente es de gran interés en el ámbito de la industria farmacéutica y agroquímica debido a la necesidad de obtener compuestos estereoquímicamente definidos, sin embargo el grupo C=O no sólo puede sufrir reducción parcial para obtener el producto alcohol sino que también puede sufrir una reducción total para dar el producto totalmente saturado, alcano.

Se sabe que los hidruros metálicos han sido reactivos importantes en esta transformación sintética, debido a que presentan la oportunidad para variar la naturaleza del metal, los ligantes y las condiciones de reacción de modo que esto ha permitido el estudio de la estereo-, regio- y quimioselectividad de esta síntesis. En las reacciones de reducción del enlace C=O también se han empleado metales alcalinoterreos, boranos y sus derivados, aleno y derivados, borohidruros,³

aluminohidruros,⁴ silanos,⁵ estannatos⁶ e hidruros de metales de transición,⁷ teniendo la desventaja en algunas de requerir un exceso del reactivo hidruro correspondiente, además de disoluciones ácidas o básicas ya que en ausencia de estas la reacción no se lleva a cabo.

A continuación se mencionaran algunos estudios relevantes acerca del tema, refiriéndose primero a la obtención de alcoholes y alcanos por métodos convencionales y posteriormente a la obtención de los mismos, empleando complejos metálicos con una explicación de la coordinación de éstos al fragmento C=O.

2.3 OBTENCIÓN DE ALCOHOLES A PARTIR DE CETONAS POR MÉTODOS CONVENCIONALES.

Las cetonas pueden ser reducidas a alcoholes secundarios empleando LiAlH_4 ó NaBH_4 , Fig 3, estos reactivos tienen la ventaja de no reducir enlaces C-C dobles o triples dentro de la misma molécula además de poder aportar gran cantidad de hidrogeno en poca cantidad de reactivo (con LiAlH_4 , hay cuatro hidrógenos que potencialmente pueden ser empleados). Sin embargo presentan la desventaja de emplearse en cantidades estequiométricas y de la baja tolerancia a otros grupos funcionales como NR_3 , NO_2 , CN , COOR , etc.⁸

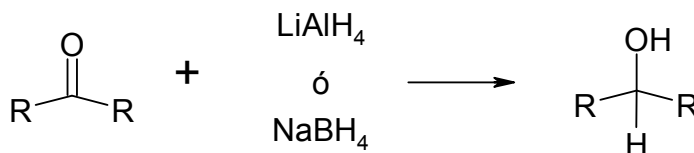


Fig. 3 Reducción de cetonas empleando LiAlH_4 ó NaBH_4 .

El procedimiento Bouveault-Blanc fue empleado principalmente en la reducción de ésteres carboxílicos, más que su aplicación para aldehídos y cetonas. Consiste en el uso de sodio metálico en etanol-amoniaco⁹ siguiendo la ruta mostrada en la Fig. 4, en donde los intermediarios son radicales aniones. Este método tiene la desventaja del uso de un gran exceso de sodio elemental y del procedimiento de purificación del producto¹⁰.

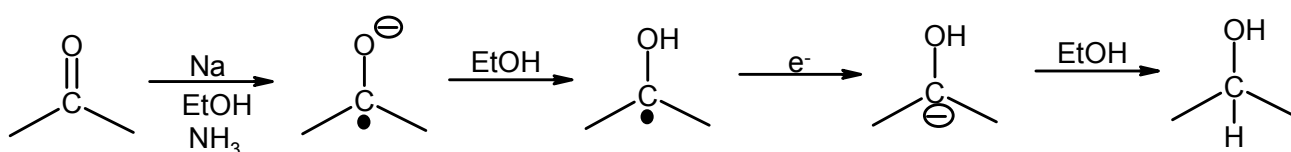


Fig. 4 Reducción de cetonas empleando sodio y etanol-amoniaco.

La reducción Meerwein-Ponndorf-Verley¹¹ emplea isopropil alcohol e isopropóxido de aluminio para la obtención del alcohol secundario a partir de la cetona de partida, Fig 5, debido a que la reacción es reversible, el equilibrio se puede desplazar hacia los productos por la destilación de la acetona obtenida. La reacción se lleva a cabo bajo condiciones estequiométricas y condiciones suaves (temperatura ambiente) pero en algunos sistemas requiere de 2 equivalentes de alcóxido de aluminio.

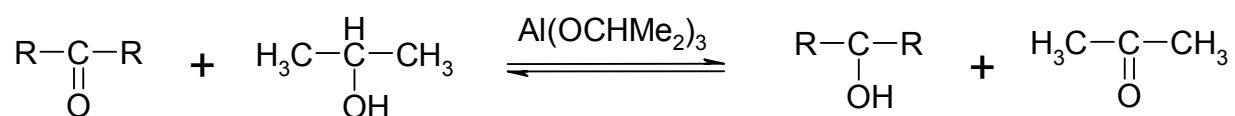


Fig. 5 Reducción de cetonas con isopropóxido de aluminio e isopropanol.

Así como se utiliza borano para reducir dobles ligaduras C=C, éste también ha sido empleado para reducir cetonas, en este caso, el boro se adiciona al oxígeno y el hidrógeno al carbono, Fig 6, formando un borato que, al ser hidrolizado, produce el alcohol correspondiente más ácido bórico. Esta reacción emplea cantidades estequiométricas de borano y sustrato y dependiendo de los sustituyentes en los grupos R de la cetona, esta puede o no dar buenos rendimientos.

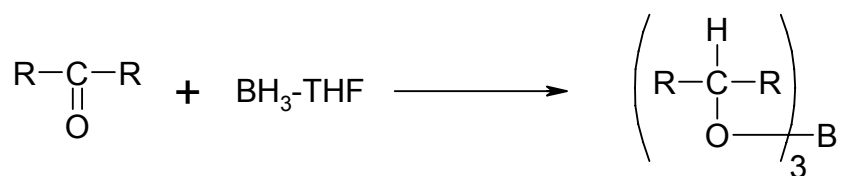


Fig. 6 Reducción de cetonas empleando borano.

2.4 OBTENCIÓN DE ALCANOS A PARTIR DE CETONAS POR MÉTODOS CONVENCIONALES.

La reducción de Clemmensen es una reacción química en la que se lleva a cabo la reducción de cetonas o aldehídos al correspondiente alcano empleando una amalgama de Zg(Hg) y ácido clorhídrico, Fig 7. Ésta reducción es particularmente efectiva para aril-alquil cetonas, sin embargo presenta la desventaja que el sustrato debe ser estable bajo condiciones fuertemente ácidas.

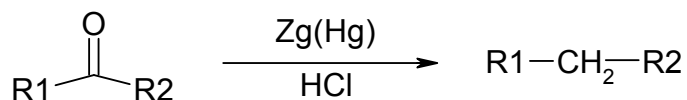


Fig. 7 Reducción de cetonas a alcanos mediante la reducción de Clemmensen.

La contraparte de la reacción anterior es la reducción de Wolf- Kishner, la cual emplea condiciones básicas e hidracina, Fig 8. La reacción de hidracina con aldehídos y cetonas genera hidrazonas que sufren descomposición por pérdida de nitrógeno cuando se tratan con bases a temperaturas elevadas, dando como producto el hidrocarburo correspondiente.

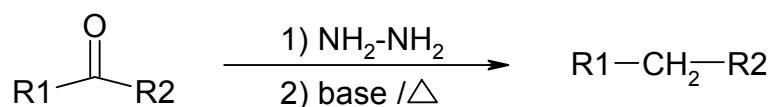


Fig. 8 Reducción de cetonas a alcanos mediante la reducción de Wolf-Kishner.

El níquel Raney es un catalizador heterogéneo compuesto por granos muy finos de una aleación de níquel-aluminio, la cual se produce tratando un bloque de aleación Ni-Al al 50% de cada metal con una disolución concentrada de hidróxido de sodio (5 M). Este tratamiento, llamado "activación", disuelve la mayor parte del aluminio presente en el bloque, dejando una estructura de níquel porosa con una gran área superficial, lo que le confiere su gran actividad catalítica y se emplea en una gran variedad de síntesis orgánicas, generalmente en hidrogenaciones, siendo de nuestro interés la reducción de cetonas, Fig 9.

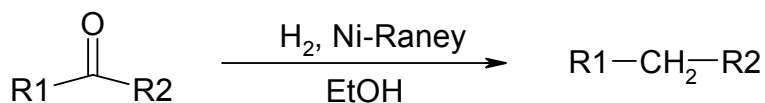


Fig. 9 Reducción de cetonas a alcanos empleando Ni-Raney.

Además de Ni-Raney, existen otros catalizadores heterogéneos como Pd/SiO₂¹² y Pd/C¹³ no obstante presentan la desventaja de condiciones drásticas de reacción, baja selectividad y baja tolerancia a otros grupos funcionales.

A pesar de los esfuerzos realizados enfocados en la obtención de mejores resultados, en términos de regio- y estereoselectividad, en la hidrogenación de cetonas de mayor tamaño y con diversos sustituyentes, se ha implementado el uso de complejos de metales de transición. Dentro de este campo en particular se sabe que los compuestos de Rh y Ru han mostrado los mejores resultados. Por lo que se puede decir que la reacción de hidrogenación de cetonas empleando complejos metálicos se reduce a un limitado número de metales.

2.5 MODOS DE COORDINACIÓN DEL GRUPO C=O A UN FRAGMENTO METÁLICO.

La coordinación del grupo C=O a fragmentos metálicos se describe de acuerdo a la interacción entre el ligante orgánico y la parte metálica, mostrando las dos siguientes coordinaciones posibles, Fig 10:

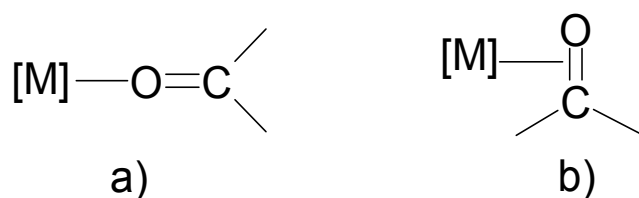


Fig. 10 Tipos de coordinación del grupo C=O a un fragmento metálico.

a) coordinación κ^1 , b) coordinación η^2 .

a) El par libre del oxígeno interactúa mediante un enlace dativo con el fragmento metálico para una coordinación κ^1 y

b) El orbital π_{CO} interactúa mediante un enlace σ con un orbital d lleno del metal mediante un enlace dativo y el orbital π^*_{CO} interactúa un orbital d vacío del metal mediante retrodonación, dando una coordinación η^2 del enlace C=O al fragmento metálico.

Delbecq y Sautet,¹⁴ realizaron un estudio teórico de tipo semiempírico de los factores que favorecen cada una de las coordinaciones, tomando como referencia la molécula más simple con grupo C=O, H_2CO , y el fragmento metálico $[Ni(PH_3)_2]$ bajo las siguientes consideraciones:

1. Interacción de los orbitales frontera del metal con el fragmento C=O.

En la coordinación κ^1 el fragmento OCR_2 actúa como un ligante electrodonador a través del par libre del oxígeno (σ_O), esta forma de coordinación requiere de un fragmento metálico electroattractor que sea capaz de estabilizarla. Como se muestra en el diagrama de orbitales moleculares, Fig 11, la interacción con el orbital π^*_{CO} , es mucho más débil ya que el traslape no es tan efectivo debido a que la mayor componente se encuentra sobre el átomo de carbono. Por el contrario, el par libre del oxígeno p_x se encuentra en una buena posición desde el punto de vista de traslape para una interacción dativa al LUMO del fragmento metálico.

La coordinación η^2 es principalmente estabilizada por la interacción entre el orbital vacante π^*_{CO} y el HOMO del fragmento metálico, existiendo una importante transferencia electrónica por retrodonación. Además de una interacción del LUMO con el orbital π_{CO} , por lo que este tipo de coordinación se ve favorecida cuando el fragmento metálico es rico en densidad electrónica, haciendo que la coordinación η^2 se vea dominada por una interacción de retrodonación.

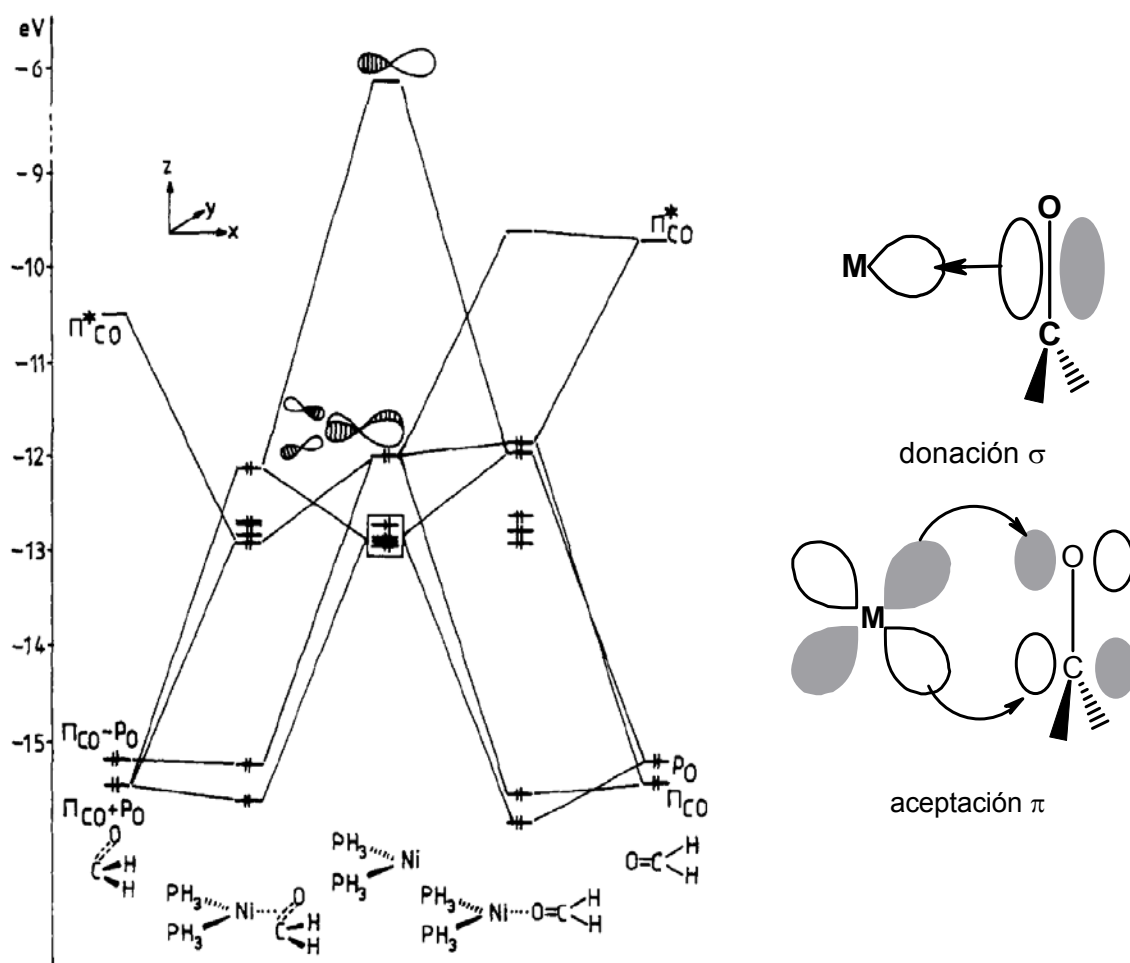


Fig. 11 Diagrama de interacción de orbitales del fragmento d^{10} Ni(PH₃)₂ con H₂CO en la forma κ^1 (a la derecha) y la forma η^2 (a la izquierda).

2. Efecto de los sustituyentes en el carbono del C=O.

La sustitución en el carbono del enlace C=O con grupos CH₃ y CF₃, se muestra en la tabla 1, indicando que la coordinación η^2 es la más estable frente a la κ^1 en todos los casos. Es de notar que los valores para acetona son menores comparados con el formaldehído y hexafluoroacetona debido a que los orbitales de los metilos se encuentran un tanto deslocalizados y el traslape con el fragmento metálico se reduce.

Tabla 1^a.

Diferencia de energía (Δ , Kcal/mol) entre las formas κ^1 y η^2 del complejo M(PH₃)₂R₂CO

	Ni	Pd	Pt
H ₂ CO	15.6	19.6	16.1
(CH ₃) ₂ CO	3.9	9.6	5.7
(CF ₃) ₂ CO	11.0	17.1	11

^a Un valor positivo significa que la forma η^2 es más estable.

3. Influencia de la naturaleza del metal.

En la tabla 1 también se muestran los resultados obtenidos al variar el metal sobre la serie Ni, Pd y Pt. La coordinación η^2 más favorecida se da con Pd, debido a que la energía de los niveles de los orbitales d es mayor para Pd en comparación con Ni, favoreciendo la interacción con el orbital π^*_{CO} mediante retrodonación. La diferencia entre Pd y Pt es mucho menor ya que los orbitales del Pt son ligeramente más bajos en energía, disminuyendo la interacción con π^*_{CO} y favoreciendo la interacción de π_{CO} con el LUMO del fragmento metálico. La coordinación η^2 es una característica de los fragmentos metálicos donadores $d^{10} ML_2$, pero una coordinación puede preferirse sobre la otra al variar los ligantes alrededor del metal para disminuir la capacidad donadora o

aceptora del fragmento. Por ejemplo, al emplear el un complejo d^8 ML_3 como $[NiCl_2(PH_3)]$, la coordinación κ^1 del ligante H_2CO es la dominante al disminuir en energía el orbital LUMO del fragmento metálico.

Un ejemplo relevante de coordinación κ^1 y η^2 al grupo $C=O$ con el mismo fragmento metálico se muestra en el trabajo de Gladysz y colaboradores.¹⁵ El uso de aldehídos como ligantes dan preferentemente una coordinación η^2 al centro de Re, Fig 12 (A) y al incrementar el impedimento estérico de los sustituyentes como en las cetonas, la coordinación observada es κ^1 , Fig 12 (B).

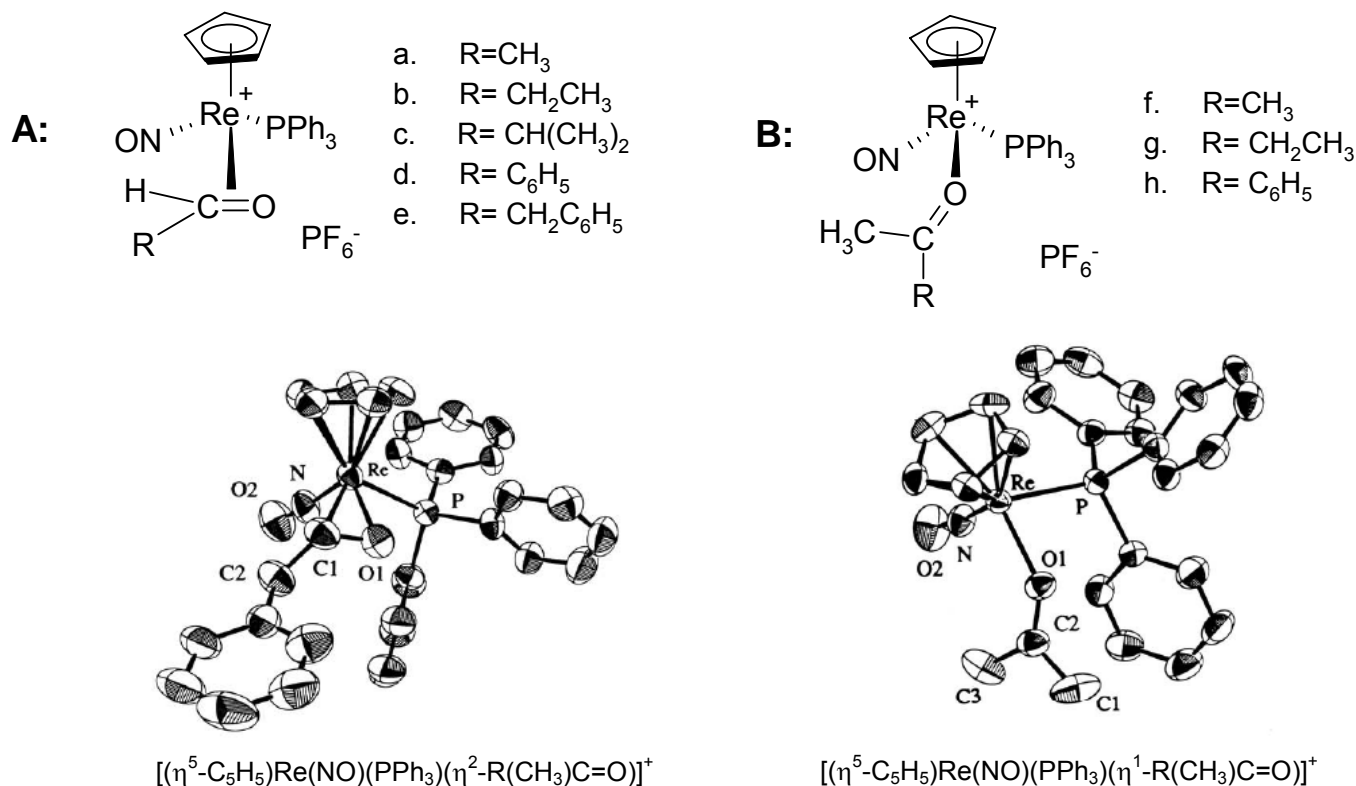


Fig. 12 Coordinación κ^1 de aldehidos (A) y Coordinación η^2 de cetonas (B) al fragmento $[(\eta^5-C_5H_5)Re(NO)(PPh_3)]$

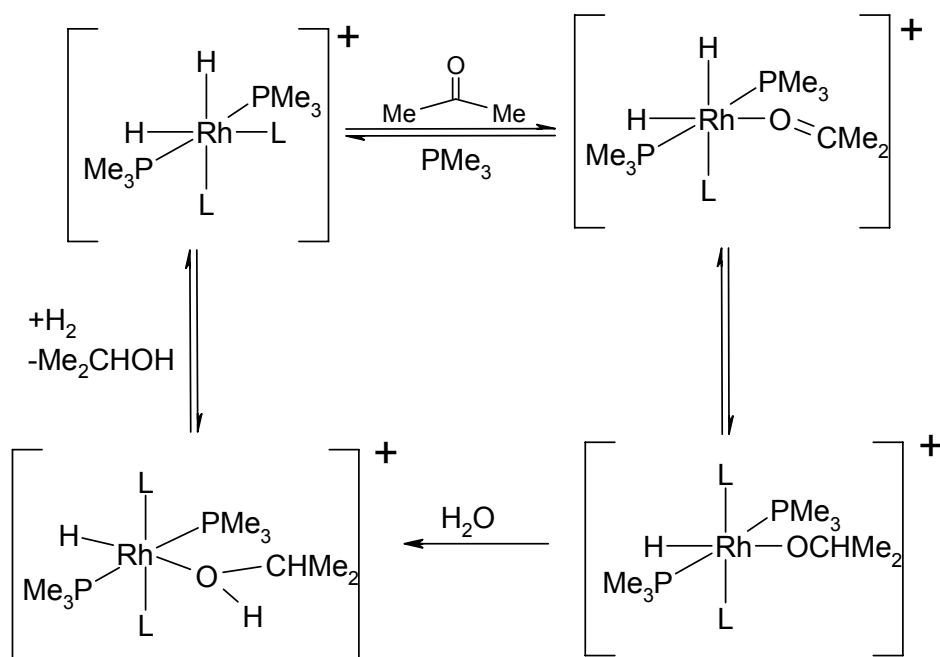
Las distancias de enlace del grupo C=O en las estructuras de rayos X de monocristal de la Fig 12 ¹⁵ muestran, para el caso de la coordinación η^2 de fenilacetofenona, un valor de 1.37 Å, el cual es mayor comparado con el valor promedio encontrado para el enlace C=O en aldehídos que es de 1.22 Å ¹⁶. La distancia del enlace C=O de acetona bajo la coordinación κ^1 es de 1.245 Å, la cual es ligeramente mayor al valor promedio para cetonas que es de 1.23 Å.

De acuerdo a Huand Y., y Gladysz J. A., ¹⁷ un estudio espectroscópico de diversos complejos con ambos tipos de coordinación muestra, de forma general, que la banda característica del grupo C=O en IR aparece a menores valores comparada con las señales de los ligantes libres. En la coordinación κ^1 la señal aparece corrida 100cm⁻¹ a menor energía y en la coordinación η^2 la banda C=O se encuentre entre 1017-1220 cm⁻¹ indicando una fuerte disminución del orden de enlace. Lo anterior se corrobora por RMN de ¹³C{¹H} en donde para el caso de la coordinación κ^1 la señal del grupo C=O aparece dentro del rango normal (190-210 ppm), sin embargo, para coordinaciones η^2 la señal aparece a alto campo en el intervalo de 45-111 ppm.

En conclusión, una coordinación se ve favorecida sobre la otra dependiendo principalmente de las interacciones entre el HOMO-LUMO del fragmento metálico y los orbitales p_x , $\pi^*_{CO}-\pi_{CO}$ del ligante orgánico comprobándose principalmente por los cambios en la banda C=O en la frecuencia de vibración de la banda C=O en el IR y en el desplazamiento químico de la misma señal en RMN de ¹³C{¹H}.

2.6 HIDROGENACIÓN DE CETONAS A ALCOHOLES EMPLEANDO COMPLEJOS METÁLICOS.

Schrock y Osborn¹⁸ encontraron que el complejo de $[\text{RhH}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\}_2\text{L}_2]\text{X}$ ($\text{L}=\text{disolvente}$, $\text{X}=\text{PF}_6$ ó ClO_4) reduce eficientemente la acetona para formar 2-propanol a 1 atm de H_2 en la presencia de una pequeña cantidad de agua (1%), siguiendo la ruta mostrada en la Fig 13.



**Fig. 13 Reducción de acetona empleando el complejo $[\text{RhH}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\}_2\text{L}_2]\text{X}$
($\text{L}=\text{disolvente}$, $\text{X}=\text{PF}_6$ ó ClO_4)**

Otsuka y colaboradores¹⁹ llevaron a cabo la hidrogenación de sustratos con el grupo $\text{C}=\text{O}$ utilizando complejos catiónicos de Rh, Fig 14, encontrando que al aumentar la densidad electrónica del centro metálico, la adición oxidativa de hidrógeno sobre éste se acelera.

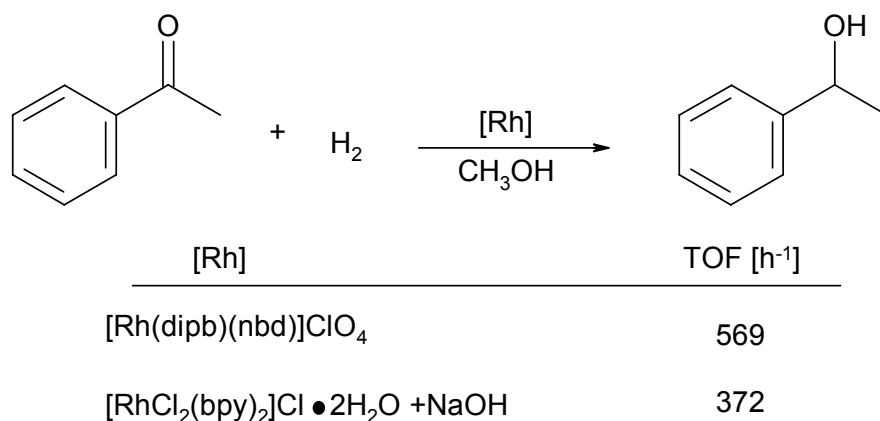


Fig. 14 Reducción de acetofenona empleando complejos de Rh con fosfinas bidentadas.

Los complejos de Ru se han empleado en reacciones de hidrogenación de alquinos²⁰, alquenos, aldehídos,²¹ cetonas α,β -insaturadas.²² Dentro de los ejemplos de reducción de cetonas se encuentran las siguientes:

Grey, Pez y Wallo²³ utilizaron un complejo aniónico de Ru acoplado a [18]crown-6 para llevar a cabo la reducción de acetona en tolueno a 7 atm de presión de H₂ y 85°C, Fig 15 (A), sin embargo un estudio posterior realizado por Halpern y Linn²⁴ indicó que la especie catalítica corresponde al complejo neutro [RuH₄{P(C₆H₅)₃}₃], Fig 15 (B).

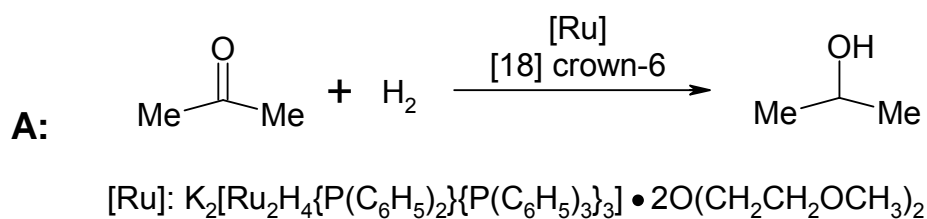


Fig. 15 A Reducción de acetona empleando un complejo de Ru.

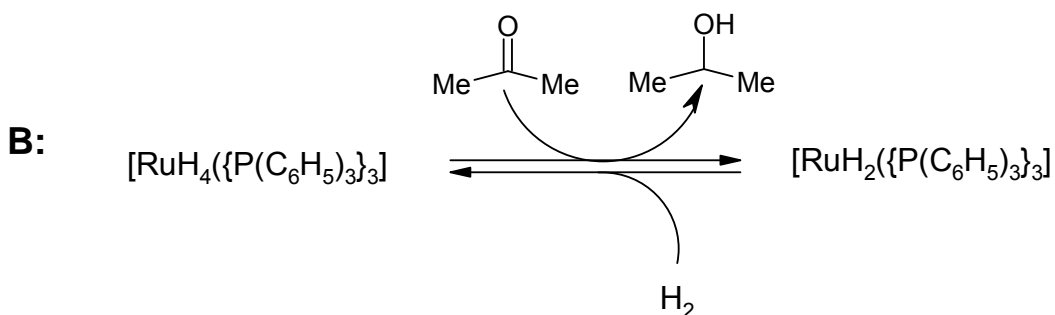


Fig. 15 B Reducción de acetona empleando un complejo de Ru.

El complejo $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2]$ mostró actividad en la reducción de acetofenona a 1-feniletanol en las condiciones mostradas en la Fig 16.²⁵

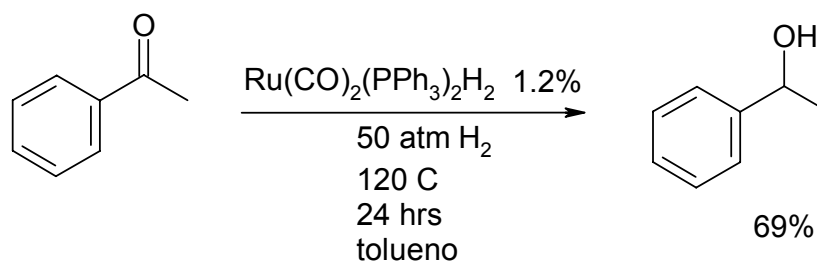


Fig. 16 Reducción de acetofenona empleando el complejo $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Dentro del ámbito de reducción asimétrica de cetonas para obtener compuestos quirales, Noyori y colaboradores ha desarrollado un amplio número de complejos de Ru dentro de los cuales se encuentran los del tipo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{fosfina})_2(1,2\text{-diamina})]$ y *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{difosfina})(1,2\text{-diamina})]$,²⁶ los cuales se ilustran en la Fig 17. Recientemente también se han empleado ligantes difosfina, diamina, diimina, 2-(aminometil) piridina, dienos, dppf, Cp^* y ligantes tipo éter.²⁷

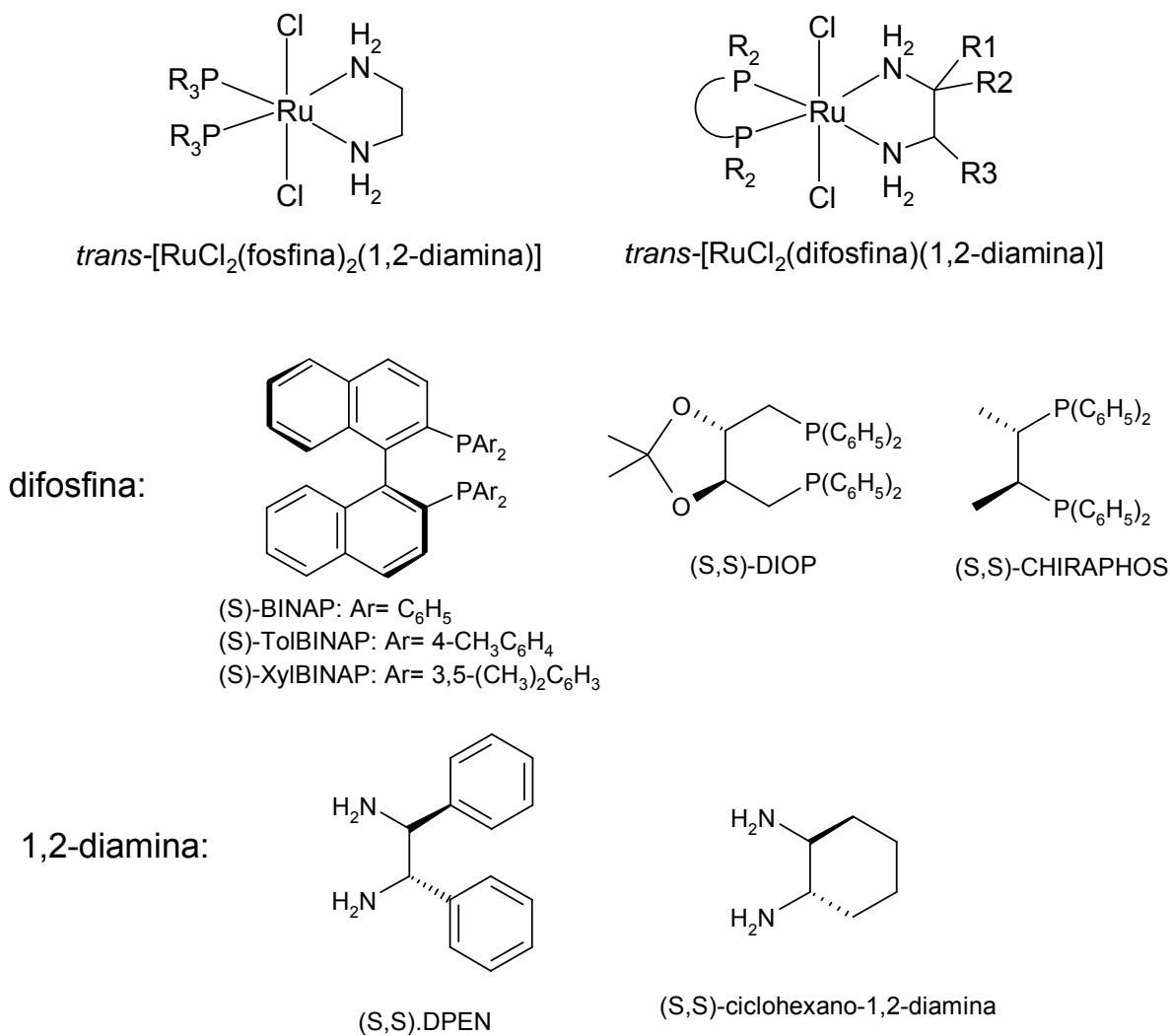


Fig. 17 Ligantes empleados en los complejos de Ru para reducción asimétrica de cetonas.

Un ejemplo del uso de los complejos anteriores es la reducción de 1-acetonaftona para obtener (1-naftil)etanol, obteniendo en todos los casos rendimientos $\geq 90\%$ y dependiendo del ligante quiral empleado, se obtienen ee $\geq 80\%$ para la configuración R y $\geq 90\%$ para la configuración S, en un tiempo de 48 hrs, sin embargo se requiere el uso de una base en relación sustrato/base=250, y de 2-propanol, Fig 18.

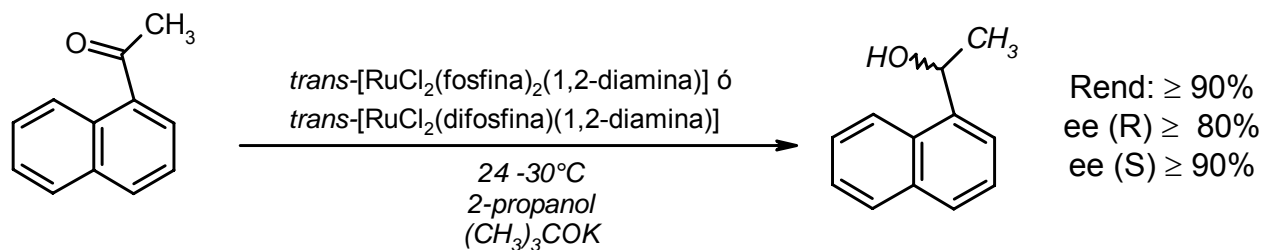


Fig. 18 Reducción de 1-acetonaftona a (1-naftil)etanol.

Complejos tipo pincer de iridio di-hidruro²⁸ y complejos de Os²⁹ también han sido probados en la reacción de reducción de cetonas, sin embargo, con el propósito de encontrar catalizadores con la cualidad de tener menor costo, que sean ambientalmente aceptables y menos tóxicos al ser utilizados en procesos industriales comparados con los llamados metales preciosos (Ru, Rh), recientemente, se han estudiado nuevas alternativas, tales como Fe. Por ejemplo el complejo mostrado en la Fig 19, ha sido empleado en la reacción de hidrogenación de cetonas³⁰ dando resultados favorables hacia la obtención de alcoholes.

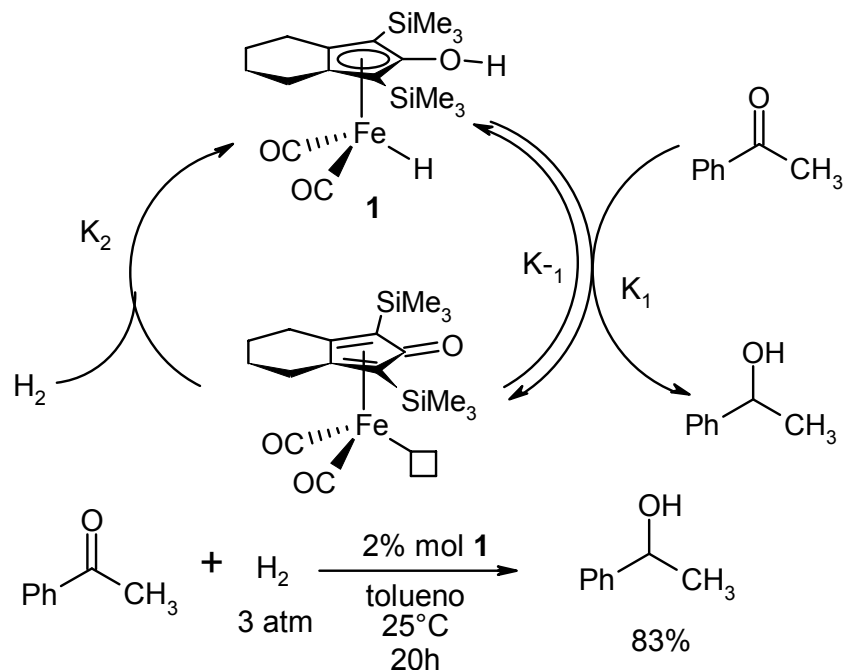


Fig. 19 Reducción de acetofenona a 1-feniletanol.

La reducción parcial del grupo C=O para dar el alcohol correspondiente, también se ha llevado a cabo empleando catalizadores heterogéneos, con el objetivo de conferir estabilidad térmica y química a los complejos metálicos. Éstos complejos se encuentran sobre una matriz polimérica la cual facilita la separación del producto obtenido.

Se han empleado complejos de Ru en este tipo de catálisis,³¹ un ejemplo de ello es el compuesto $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (phpy= fenilpiridina),³² el cual se encuentra anclado a poliestireno mediante el fragmento fenilpiridina, el cual ha sido probado en reacciones de reducción de diferentes grupos funcionales tales como $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ y en sustratos con el grupo funcional C=O como benzofenona y acetofenona obteniendo 85% y 86% de rendimiento respectivamente del alcohol correspondiente, Fig 20.

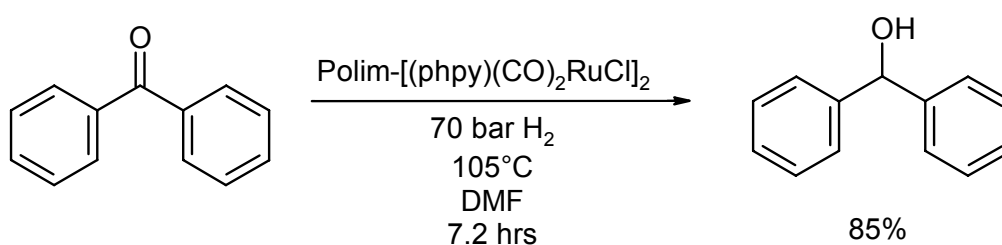


Fig. 20 Reducción de acetofenona a 1-feniletanol.

2.7 OBTENCIÓN DE ALCANOS A PARTIR DE CETONAS EMPLEANDO COMPLEJOS METÁLICOS.

Los hidruros derivados del grupo 13 (Al, B) han sido empleados en reacciones de reducción de compuestos orgánicos, también se ha reportado el uso de GaCl_3 ³³ como reductor y a pesar de que la síntesis del compuesto trihidruro de indio (InH_3) se conoce desde hace algunas décadas, no ha sido de mucho interés debido a la baja reactividad

que ha mostrado y su inestabilidad térmica.³⁴ Baba y colaboradores³⁵ realizaron la síntesis de un compuesto hidruro monometálico de indio mediante una reacción de transmetalación entre tricloruro de indio (InCl_3) y tributil estano (Bu_3SnH) obteniendo el compuesto (Cl_2InH), el cual es capaz de llevar a cabo la reducción parcial del grupo $\text{C}=\text{O}$ al alcohol correspondiente, posteriormente se informó que la deoxigenación de aril cetonas al correspondiente metileno podía llevarse a cabo al emplear una combinación de InCl_3 (5%) con cantidades estequiométricas de Me_2SiClH en CH_2Cl_2 como disolvente,³⁶ Fig 21.

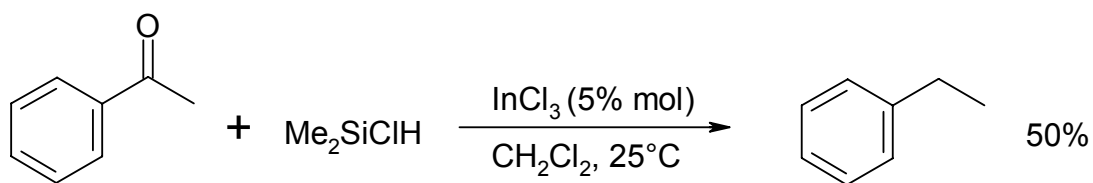


Fig. 21 Reducción de acetofenona a 1-feniletanol.

Otro compuesto de indio empleado es el InBr_3 en conjunción con LiAlH_4 , encontrándose que bajo condiciones estequiométricas la reducción de acetofenona a 1-feniletanol se obtiene con un 56% de rendimiento.³⁷

La reducción de cetonas a alcanos también ha sido estudiada por Ephritikhine et al,³⁸ al hacer reaccionar ditertiobutilcetona con TiCl_4 y una amalgama de Li-Hg al 1.05% en la proporción molar 1:1:4 para dar, después de una hidrogenólisis, se obtiene una mezcla del correspondiente alcohol (25%), y alcano (40%) como productos principales y pequeñas cantidades de los alquenos y el derivado ciclopropil, Fig 22.

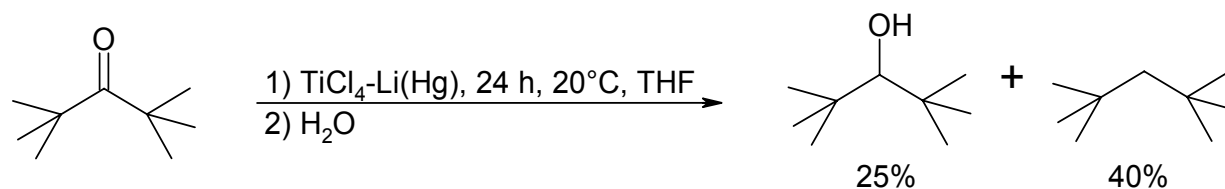


Fig. 22 Reducción de dierbutilcetona.

Las reacciones antes mencionadas se llevan a cabo bajo condiciones estequiométricas y requieren de un tratamiento posterior para el aislamiento de los productos, además no han sido probadas en una amplia variedad de cetonas con diferentes grupos funcionales.

También se han llevado a cabo estudios de reducción de cetonas al compuesto totalmente saturado empleando catálisis heterogénea, los metales que se han empleado en este tipo de síntesis son: Rh,³⁹ Pd,⁴⁰ Pt,⁴¹ Cu,⁴² sin embargo, existe interés en el estudio de nuevos complejos metálicos que ofrezcan mejores ventajas, como el uso de condiciones catalíticas y tolerancia a otros grupos funcionales.

2.8 ACTIVACIÓN DE ENLACES UTILIZANDO $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$.

El término activación ha sido empleado para describir la condición en la cual un enlace estable es roto y/o puede ser funcionalizado. La activación de enlaces fuertes y poco reactivos tales como C-H, C-C, C-O, C-F, C-Cl, C-Si, Si-Si e incluso N-N, ha sido estudiada y se ha observado que puede ser lograda mediante el uso de metales de transición.⁴³

Un ejemplo de lo anterior es el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, el cual es capaz de activar el enlace C-S en tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos,⁴⁴ el enlace C-C en bifenilenos,⁴⁵ acetilenos⁴⁶ y el enlace C-CN en arilnitrilos,⁴⁷ alquilnitrilos⁴⁸ y nitrilos heterocíclicos.⁴⁹

En el caso específico de la activación del enlace C-CN, y $\text{C}\equiv\text{N}$ Fig 23, el dímero de níquel actúa como una fuente de Ni(0), coordinándose η^2 al triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ vía el fragmento “[Ni(dippe)]”, y posteriormente bajo condiciones térmicas o fotoquímicas forma los productos de adición oxidativa de Ni(II). Cuando el enlace C-CN se encuentra en arilnitrilos, el proceso de adición oxidativa puede llegar a ser reversible.

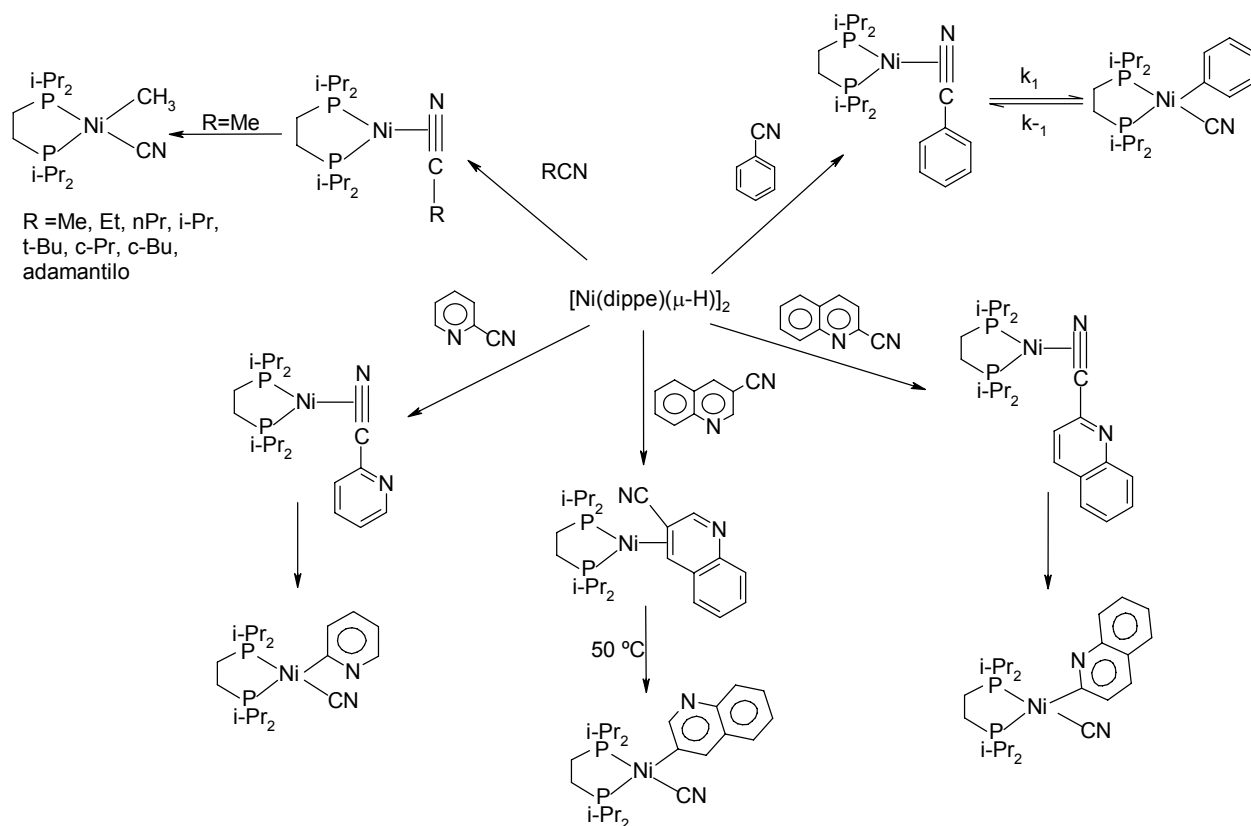


Figura 23. Activación del enlace C-CN en arilnitrilos, alquilnitrilos y nitrilos heterocíclicos empleado el catalizador $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$.^{47,48,49}

Una vez coordinado al centro de níquel, el fragmento $C\equiv N$, éste puede ser funcionalizado. Por ejemplo, puede someterse a una reacción de hidrogenación para formar los correspondientes productos de reducción,⁵⁰ Fig. 24.

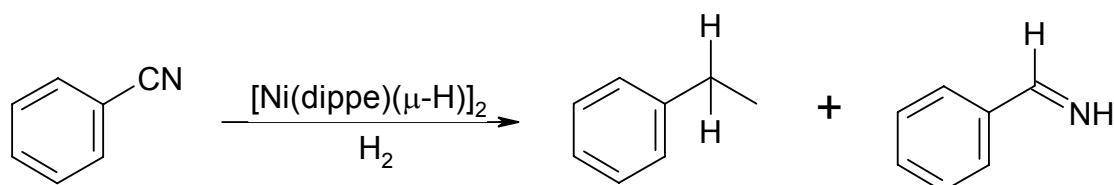


Figura 24. Reducción de nitrilos empleando en complejo $[Ni(dippe)(\mu-H)_2]$

De manera análoga, dentro del grupo de investigación, se tiene el antecedente de la coordinación y reducción del enlace $C=O$ en cetonas.⁵¹ La reacción del dímero de Ni(I) con benzofenona da como producto al complejo $[Ni(dippe)(\eta^2-C,O\text{-benzofenona})]$, el cual muestra en RMN de $^{31}P\{^1H\}$ dos dobletes, indicativos de la no equivalencia de los fósforos, en 71.9 y 61.4 ppm con una $^2J_{P-P}$ de 66 Hz típica para complejos de Ni(0).⁴⁶

En RMN de $^{13}C\{^1H\}$, la señal correspondiente al carbono del carbonilo se desplaza de 195.6 (benzofenona libre) a 82.2 ppm (benzofenona coordinada) indicando que, debido a la coordinación η^2 al centro de Ni, el enlace $C=O$ se debilita perdiendo carácter de doble ligadura, lo cual se corrobora en la estructura de rayos X de monocristal, la cual muestra una geometría pseudotetraédrica alrededor del Ni y el enlace $C=O$ en la benzofenona coordinada al fragmento $[Ni(dippe)]$ es más largo (1.336 Å) que este mismo enlace en la benzofenona libre (1.2 Å), debido a la disminución del orden de enlace por retrodonación del Ni al orbital π^* del $C=O$, Fig 25.

-
-
- ¹ Kuhn, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1510.
- ² Davies, R. R., Hodgson, H. H., *J. Chem. Soc.*, **1943**, 281.
- ³ Brown, H. C., Wang, K. K., Chandrasekharan, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2340.
- ⁴ Sato, T., Goto, Y., Fujisawa, T., *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 4111.
- ⁵ Fujita, M., Hiyama, T., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 5405.
- ⁶ Neumann, W. P., *Synthesis*, **1987**, 665.
- ⁷ Gaus, P. L., Kao, S. C., Youngdahl, K., Darensbourg, M. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2428.
- ⁸ March, J., Smith, M. B., March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure., 2001, fifth edition, A Wiler-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc, pag. 1197.
- ⁹ Adkins, H., Gillespie, R. H. *Org. Syn.*, **1955**, Coll. Vol. 3, 671.
- ¹⁰ Perdodin, G., Castaldi, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 499. Pradhan, S. K., *Tetrahedron*, **1986**, 42, 6351.
- ¹¹ Noorani, V. R., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 5085.
- ¹² Chen, C. S., Chen, H. W., *Applied Catalysis A. General*, **2004**, 260, 207.
- ¹³ Ram, S., Spicer, L. D., *Tetrahedron Letters*, **1982**, 23, 2415.
- ¹⁴ Sauset, P., Delbecq, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2446.
- ¹⁵ Fernández, J. M., Emerson, K., Larsen, R. D., Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1886**, 108, 8268. Fernández, J. M., Emerson, K., Larsen, R. D., Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc. Chem. Común.*, **1888**, 37.
- ¹⁶ REFERENCIA MCMURRY
- ¹⁷ Huang, Y., Gladysz, J. A., *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 298.
- ¹⁸ Schrock, R. R., Osborn, J. A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 567.
- ¹⁹ Tani, K., Suwa, K., Tanigawa, E., Yoshida, T., Okano, T., Otsuka, S., *Chem Lett.*, **1982**, 261. Tani, K., Tanigawa, Tatsuno, Y., Otsuka, S., *J. Organom. Chem.*, **1985**, 279, 87.
- ²⁰ Bianchini, C., Frediani, P., Masi, D., Peruzzini, M., Zanobini, F., *Organometallics*, **1994**, 13, 4616.
- ²¹ Sanchez-Delgado, R. A., Bradley, J., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 399. Ohkuma, T., Ooka, H., Ikariya, T., Noyori R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10417.
- ²² Bianchini, C., Farnetti, E., Graziani, M., Peruzzini, M., Polo, A., *Organometallics*, **1993**, 12, 3753.
- ²³ Grey, R. A., Pez, G. P., Wallo, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7536.
- ²⁴ Linn, D. E., Halpern, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 59, 173.
- ²⁵ Salvini, A., Frediani, P., Gallerini S., *Applied Organometallic Chemistry*, **2000**, 14, 570.
- ²⁶ Ohkuma, T., Ooka, H., Ikariya, T., Noyori, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10417. Doucet, H., Ohkuma, T., Murata, K., Yokozawa, T., Kozawa, M., Katayama, E., England A. F., Ikariya, T., Noyori, R., *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1792. Doucet, H., Ohkuma, T., Murata, K., Yokozawa, T., Kozawa, M., Katayama, E., England A. F., Ikariya, T., Noyori, R., *Angew. Chem Int Ed.*, **1998**, 37, 1703. Ohkuma, T., Noyori, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 40.
- ²⁷ Morilla, M. E., Rodríguez, P., Belderrain, T. R., Graiff, C., Tripicchio, A., Nicasio, M. C., Pérez, P. J., *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 9405. Guibin, M., McDonald, R., Ferguson, M., Cavell, R. G., Patrick, B. O., James, B. R., Hu, T. Q., *Organometallics*, **2007**, 26, 846. Cadierno, V., Crochet, P., Díez, J., García-Garrido, S. E., Gimeno, J., *Organometallics*, **2004**, 23, 4836. Hedberg, C., Kallstrom, K., Arvidsson, P., Brandt, P., Andersson, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15083.
- ²⁸ Choualeb, A., Lough, A. J., Gusev, D. G., *Organometallics*, **2007**, 26, 5224.
- ²⁹ Baratta, W., Ballico, M., Del Zotto, A., Siega, K., Magnolia, S., Rigo, P., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 2557.
- ³⁰ Casey, C. P., Guan, H., *J. Am Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5816. Bullock, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7360.
- ³¹ Liang, Y., Wang, Z., Ding, K., *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1533. Debono, N., Pinel, C., Jahjah, R., Alaaeddine, A., Delichere, P., Lefebvre, F., Djakovitch, L., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2008**, 287, 140.
- ³² Islam, S. M., Saha, C. R., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2004**, 212, 131.
- ³³ Choi, J., Kang, Y., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, 26, 343.
- ³⁴ Wiberg, E., Dittmann, O., Schmidt, M., *Zeitschrift fuer Naturforschung*, **1957**, 12b 57. Wiberg, E., Dittmann, O., Noth, H., Schmidt, M., *Zeitschrift fuer Naturforschung*, **1957**, 12b 56. Wiberg, E., Schmidt, M., *Zeitschrift fuer Naturforschung*, **1957**, 12b 54
- ³⁵ Miyai, T., Inoue, K., Yasuda M., Shibata, I., Baba, A., *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 1929.
- ³⁶ Miyai, T., Ueba, M., Baba, A., *Synlett*, **1999**, 2, 182
- ³⁷ Fu, N. Y., Zhao, X. M., Yuan, Y. F., Wang, J. T., *Chinese Chemical Letters*, **2003**, 14, 1018.
- ³⁸ Villiers, C., Vandais, A., Ephritikhine, M., *J. Organom. Chem.*, **2001**, 617-618, 744.
- ³⁹ Zahalka, H. A., Alper, H., *Organometallics*, **1986**, 5, 1909.

-
-
- ⁴⁰ Satoh, T., Mitsuo, N., Nishiki, M., Nanba, K., Suzuki, S., *Chemistry Letters*, **1981**, 1029. Arcadi, A., Cericheli, G., Chiarini, M., Vico, R., Zorzan, D., *Eur. J. Org. Chem*, **2004**, 3404. Chen, C. S., Chen, H. W., *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 260, 207.
- ⁴¹ Tundo, P., Perosa, A., Zinovyev, S., *J. Mol. Cat. A: Chem*, **2003**, 204-205, 747. Basu, B., Das, S., Das, P., Nanda, A. K., *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46, 8591.
- ⁴² Zaccheria, F., Ravasio, N., Ercoli, M., Alledrini, P., *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46, 7743.
- ⁴³ Topics in Organometallic Chemistry. Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis; Murai, S., Ed.; Springer-Verlag, **1999**, Belin.
- ⁴⁴ a) Vicic, D. A., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10855. b) Vicic, D. A.; Jones, W. D.; *Organometallics*, **1998**, 17, 3411. c) Edelbach, B. L., Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D., *Organometallics*, **1998**, 17, 4784.
- ⁴⁵ a) Edelbach, B. L.; Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D., *Organometallics*, **1998**, 17, 4784. b) Edelbach, B. L.; Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D. *Organometallics*, **1999**, 18, 4040.
- ⁴⁶ Muller, C., Iverson, C., Lachiotte, R. J., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9718.
- ⁴⁷ Garcia, J. J., Jones, W. D.; *Organometallics*, **2000**, 19, 5544.
- ⁴⁸ Garcia, J. J., Arévalo, A., Brunkan, N. M., Jones, W. D.; *Organometallics*, **2004**, 23, 3997.
- ⁴⁹ Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9547.
- ⁵⁰ Zerecero Silva, E. P., “Evaluación del precursor catalítico de Ni(I) [(dippe)Ni(μ -H)]₂ en reacciones de hidrogenación de benzonitrilo”, Tesis, UNAM, Facultad de Química, México, **2008**.
- ⁵¹ Pinedo González, P., “Síntesis y reactividad de compuestos de Ni(0) en cetonas simétricas y asimétricas”, Tesis, UNAM, Facultad de Química, México, **2006**.

3. OBJETIVO GENERAL

El presente trabajo de tesis busca emplear la experiencia del grupo de investigación en el campo de la activación de enlaces relativamente inertes y extenderla a la activación del enlace C=O, contribuyendo así a la formación de alcoholes y alcanos a partir de la cetona y/o dicetona correspondiente.

Lo anterior prevé su uso potencial en la síntesis y funcionalización de moléculas orgánicas de difícil preparación por métodos convencionales.

3.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Activación del enlace C=O presente en di-2-piridil cetona, 2,2'-piridil cetona y benzil mediante la reacción con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ para la formación de los correspondientes complejos $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C, O-cetona})]$.
- Caracterización de los complejos $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C, O-cetona})]$.
- Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona, 2,2'-piridil y benzil empleando como precursores los complejos $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C, O-cetona})]$ e H_2 para formar el alcohol y alcano correspondiente, bajo condiciones estequiométricas y catalíticas.
- Optimización de las reacciones de hidrogenación variando tiempo de reacción, temperatura y presión de H_2 .
- Caracterización de los productos de reducción.

4. HIPÓTESIS

Sí la coordinación del enlace C=O de cetonas y dicetonas a Ni(0), generado a partir de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, se lleva a cabo, entonces se favorecerá la reacción de hidrogenación de las mismas, dando lugar a los productos de reducción parcial (alcoholes) y/o de reducción total (alcanos), Fig 27.

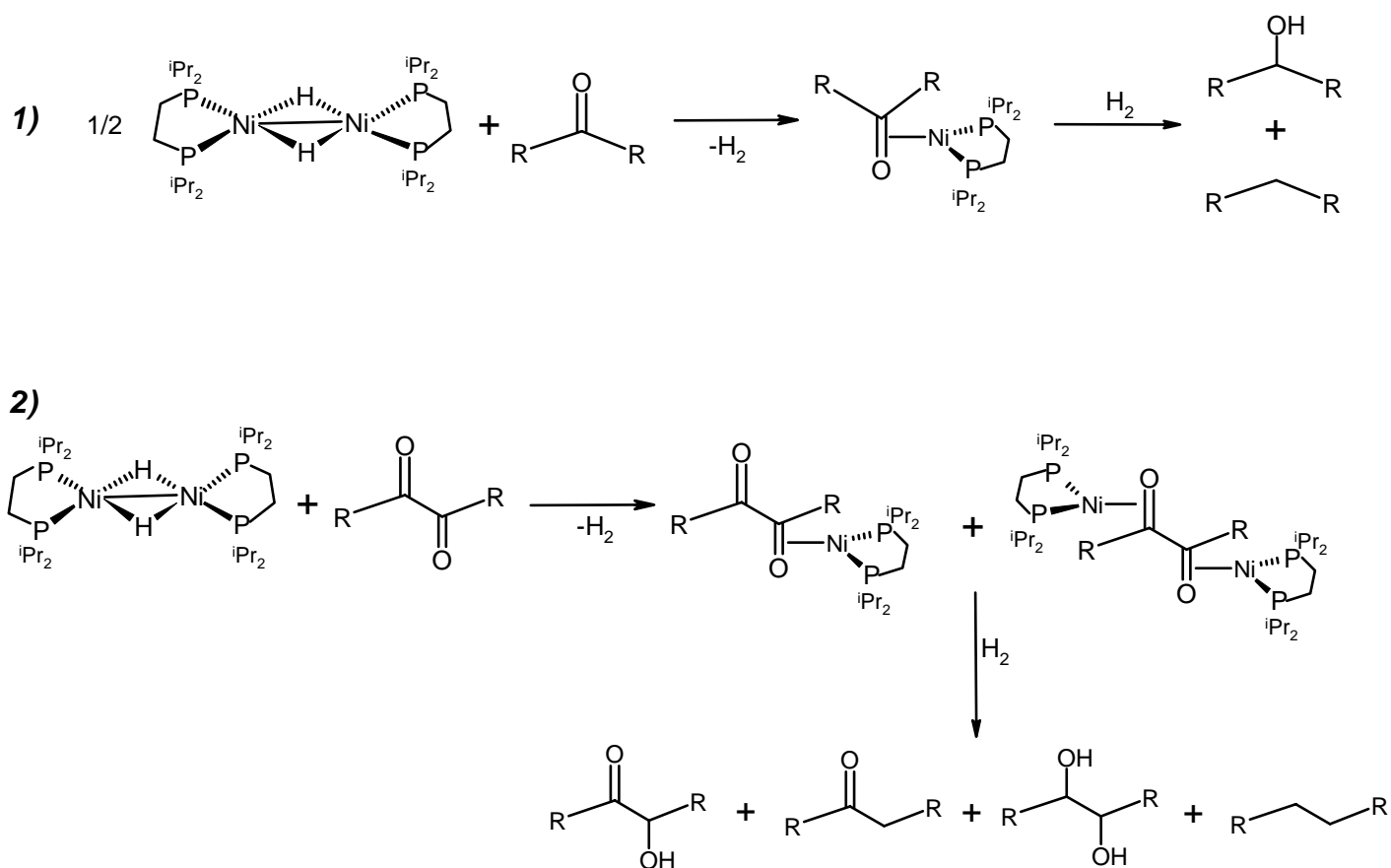


Fig. 27 Activación y funcionalización del enlace C=O en 1) monocetonas y 2) dicetonas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 REACCION DE [(dippe)Ni(μ -H)]₂ CON DI-2-PIRIDIL CETONA

La reacción de 2 equivalentes de di-2-piridil cetona frente a un equivalente del dímero de Ni(I) en benceno-*d*₆ es inmediata, mostrando un cambio de coloración de rojo-vino a verde olivo con desprendimiento de H₂, Fig. 28.

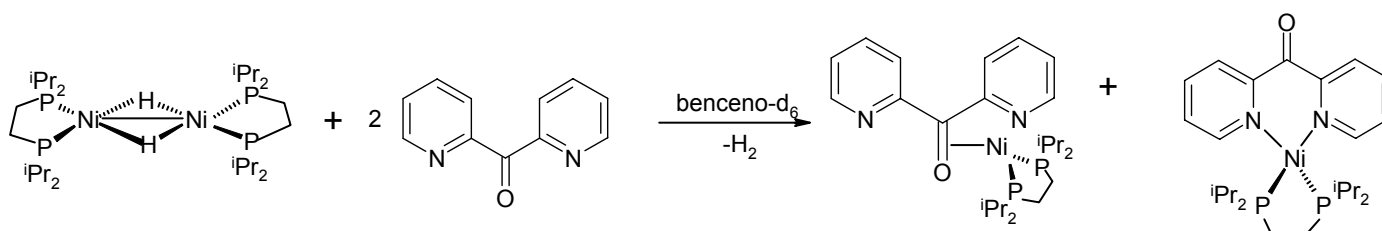


Fig. 28 Reactividad de di-2-piridil cetona con [(dippe)Ni(μ -H)]₂

El seguimiento de la reacción por RMN de ¹H y ³¹P{¹H}, permite la observación de la formación de dos productos. El primer compuesto es resultado de la coordinación η^2 del enlace C=O presente en la cetona al centro metálico, corroborándose mediante RMN ³¹P{¹H} en THF-*d*₈ por la presencia de dos dobletes en 72.4 ppm y 63.9 ppm con constante de acoplamiento de ²J_{P-P} = 57.6 Hz característicos de un complejo de Ni(0) con sustituyentes fosfina,⁴⁶ Fig 29.

El segundo complejo formado, también de Ni(0), es el producto de la coordinación vía ambos nitrógenos presentes en los sustituyentes de la cetona al Ni. Es decir, el sustrato actúa como un ligante bidentado formando un quelato, que genera en RMN ³¹P{¹H} un singulete ancho en 116.5 ppm, Fig 29

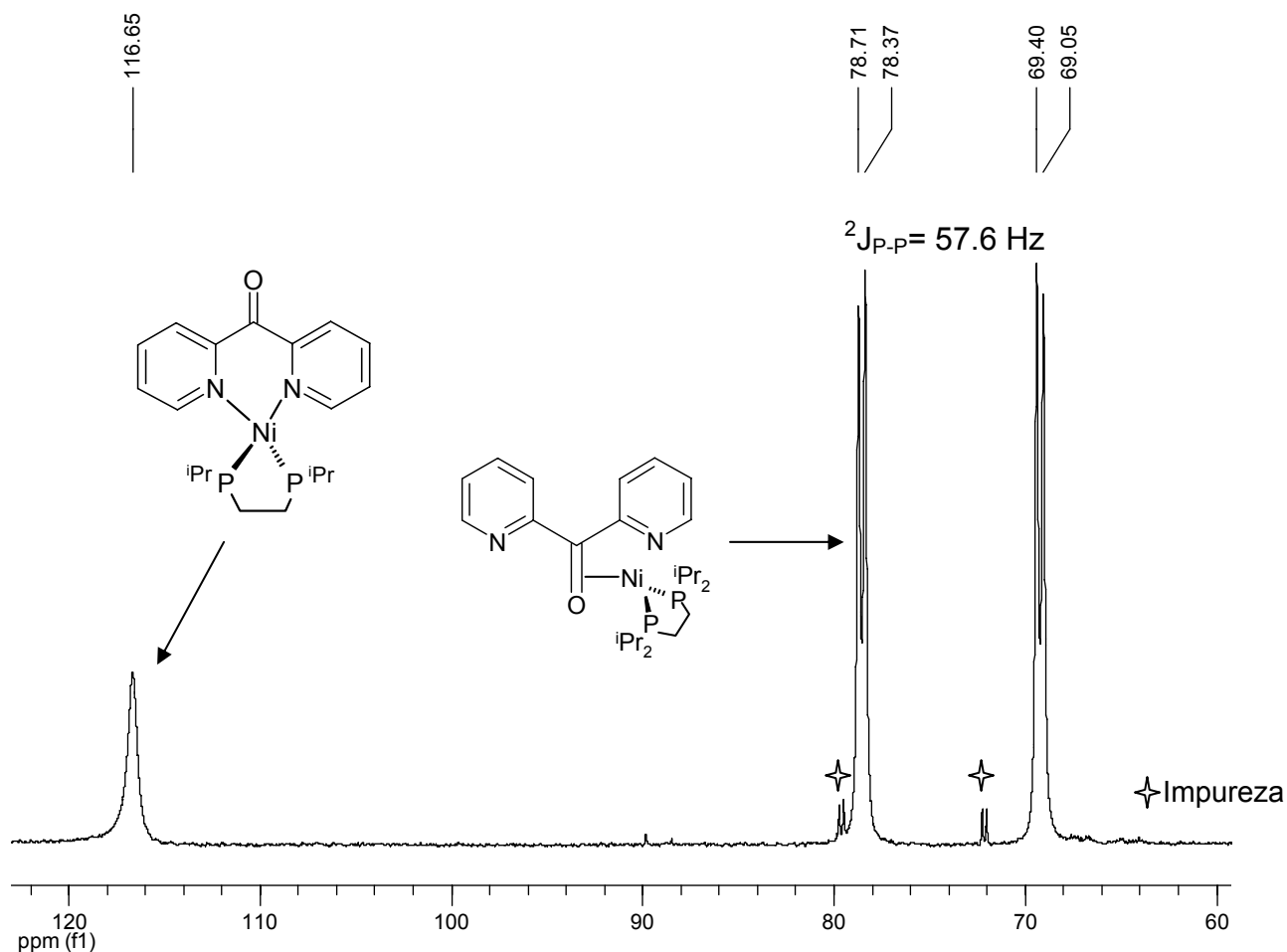


Fig.29 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (T ambiente en THF- d_8) de la reacción de di-2-piridil cetona con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$.

En el espectro de RMN de ^1H , Fig 30, se observan las señales aromáticas de los complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-di-2-piridil cetona})]$ y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}O,C\text{-di-2-piridil cetona})]$ en el intervalo de 6.6 ppm a 10 ppm como señales anchas, debido a la fluxionalidad que presentan las moléculas, habiéndose asignando a temperatura ambiente únicamente las señales correspondientes al complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}O,C\text{-di-2-piridil cetona})]$.

SEÑAL	MULTIPLICIDAD	δ (PPM)	INTEGRAL
A	Multiplete	8.31	2
B	Multiplete	7.98	2
C	Multiplete	7.35	2
D	Multiplete	6.85	2
E	Multiplete	2.07	4
F	Multiplete	0.4-1.4	28

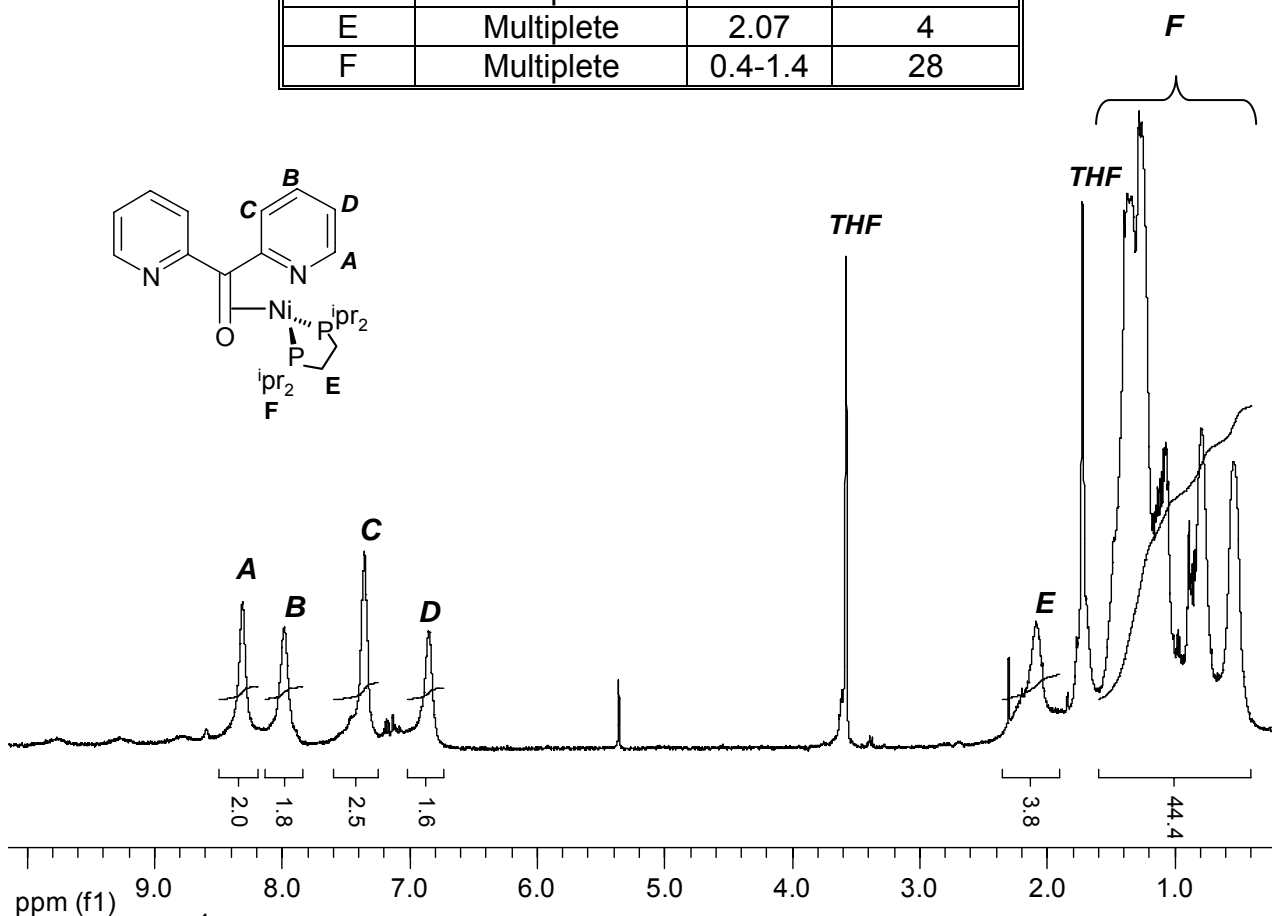


Fig. 30 RMN ^1H (T amb., THF- d_8) de la reacción de di-2-piridil cetona con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$.

Debido a lo anterior, se realizó un experimento a baja temperatura (-90°C), observándose en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Fig 31, dos dobletes en 68.6 ppm y 80.1 ppm con $^2J_{\text{P-P}}$ de 57.6 Hz correspondientes al complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-O,C-di-2-piridil cetona})]$ y un singulete en 100 ppm correspondiente al complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-N,N-di-2-piridil cetona})]$. Cabe señalar que las asignaciones de todas las señales en RMN de los complejos se realizaron tomando como referencia el ligante libre.

Los valores aproximados de las integrales indican que en disolución la proporción de cada uno de los complejos a -90°C es: $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-O,C-di-2-piridil cetona})]$ 70% y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-N,N-di-2-piridil cetona})]$ 30%.

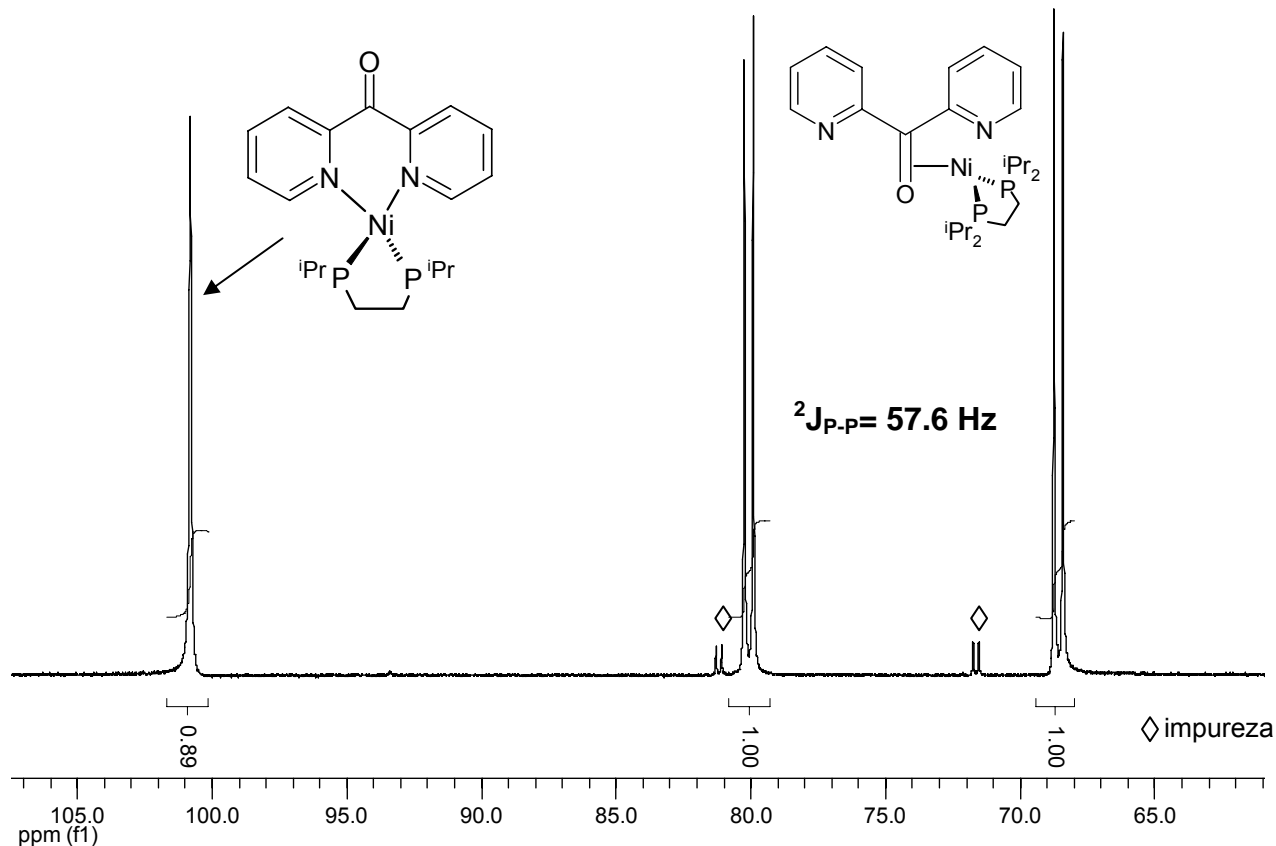


Fig. 31 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8 , -90°C) de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2$ más di-2-piridil cetona

En el espectro RMN ^1H a baja temperatura (-90°C), las señales se hacen más finas pudiendo asignar la parte aromática de ambos complejos, tal como se muestra en la Fig 32. Observando que para el complejo quelato $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-N,N-di-2-piridil cetona})]$ los hidrógenos aromáticos se encuentran desplazados a bajo campo debido a la coordinación del nitrógeno al fragmento metálico $[\text{Ni}(\text{dippe})]$, lo cual ocasiona que el hidrogeno (G) en posición *orto* al N sea el más desplazado, encontrándose en 9.4 ppm

comparado con el hidrógeno del ligante libre el cual se encuentra en 8.3 ppm. En el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C-O,2,2'-piridil cetona})]$ hay disminución del efecto inductivo del grupo C=O sobre el anillo al estar coordinado al fragmento metálico, sin embargo al comparar los desplazamientos químicos con el ligante libre, estos se ven relativamente poco afectados.

SEÑAL	MULTIPLICIDAD	δ (PPM)
G	Multiplete	9.44
H	Multiplete	8.66
I	Multiplete	8.16
J	Multiplete	7.22
K-L	Multiplete	0.6-2.4

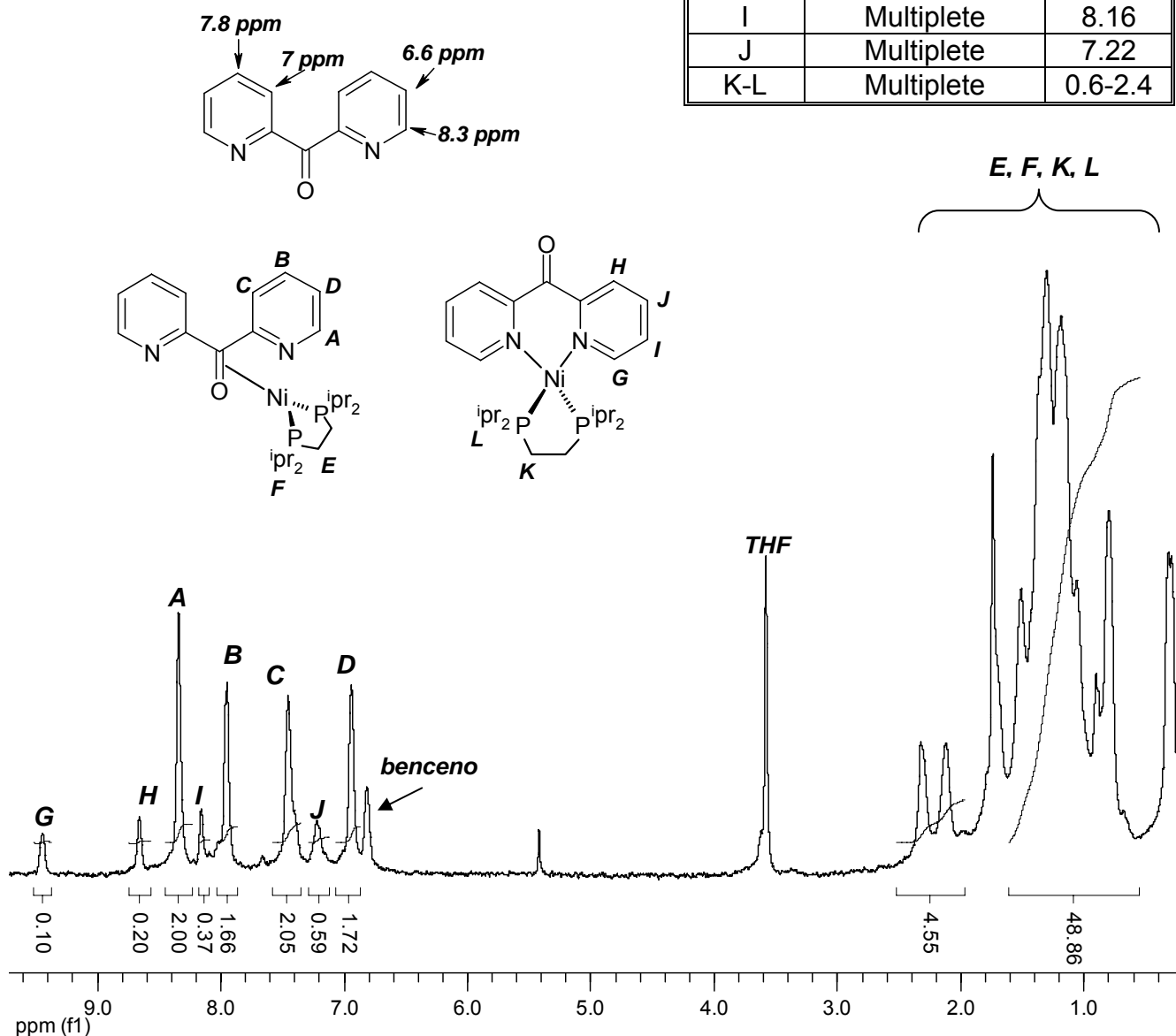


Fig. 32 RMN ^1H ($\text{THF-}d_8$, -90°C) de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ con di-2-piridil cetona

Debido a que el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C-O}, 2,2'\text{-piridil cetona})]$ resulta ser el producto principal (70%) de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]$ con di-2-piridil cetona, en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Fig. 33, las principales señales que se observan son las correspondientes a esta especie a temperatura ambiente, siendo de mayor interés, la asignada al carbono carbonílico, la cual aparece como una señal ancha en 86.5 ppm, recorriéndose a alto campo comparada con el C=O en el ligante libre, la cual aparece en 195 ppm, indicando la pérdida de carácter de doble ligadura por la coordinación al centro de Ni. Lo anterior también influye en el carbono *ipso* el cual al se recorre a mas bajo campo de 156.2 a 168 ppm, debido a la disminución del efecto inductivo del carbonilo coordinado η^2 al fragmento $[\text{Ni}(\text{dippe})]$, lo cual ha sido observado en compuestos similares.⁵⁰

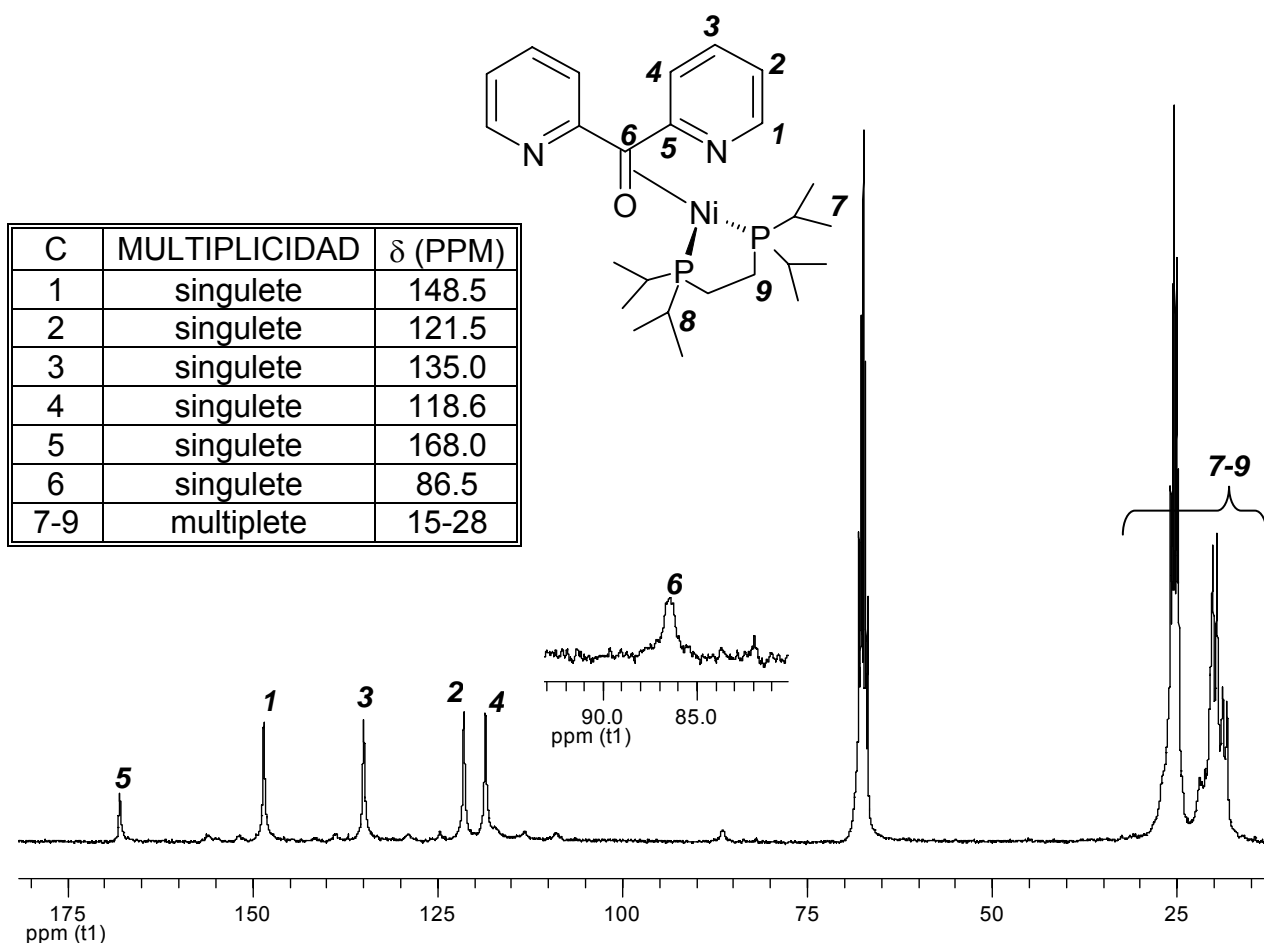


Fig. 33 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_6) de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ con di-2-piridil cetona

5.1.1. TERMOLÍISIS DE LA REACCIÓN DE DI-2-PIRIDIL CETONA MÁS $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$

La reacción de termólisis de los productos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-}N\text{-}N,\text{di-2-piridil cetona})]$ y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C-O},\text{di-2-piridil cetona})]$ se realizó con el propósito de establecer la estabilidad térmica de los mismos y con ello conocer los productos de descomposición. Lo anterior se realizó aumentando gradualmente la temperatura de 25 hasta 150°C durante 5 días con monitoreo de la reacción por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, mostrando los productos de partida y productos identificados como los de descomposición de acuerdo a lo informado en la literatura.⁵²

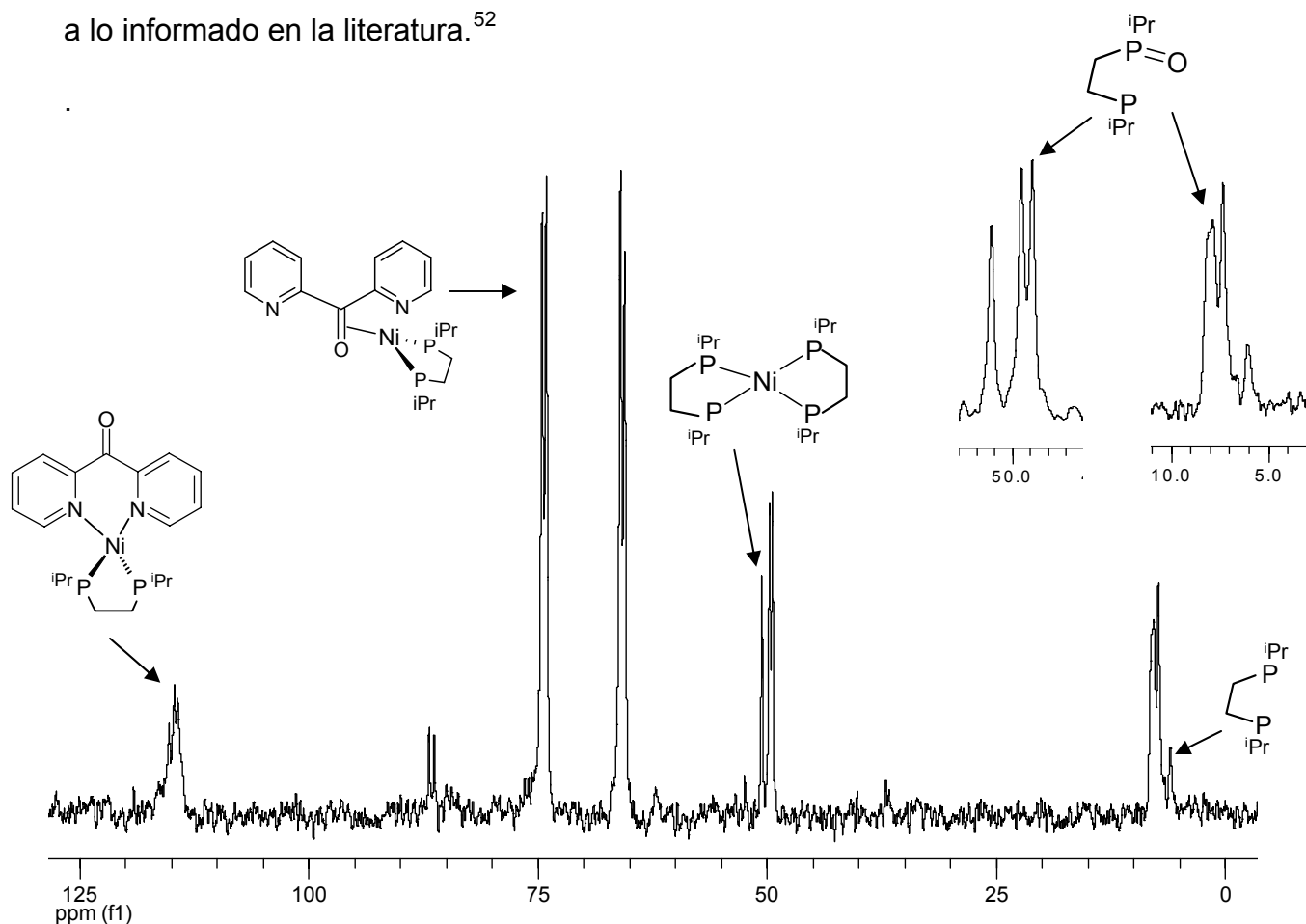


Fig. 34 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (benceno- d_6), productos de termólisis (5 días) de la mezcla de reacción de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ con di-2-piridil cetona

Los productos de descomposición formados a 150°C observados en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (benceno- d_6), Fig. 34 son: $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ (singulete) en 50.6 ppm, diisopropilfosfinaetano (singulete) en 7.3 ppm y monóxido de bis-diisopropilfosfinaetano, dos dobletes en 7.8 ppm y 49.6 ppm. Por lo anterior se concluye que los complejos formados $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-di-2-piridil cetona})]$ y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}O,C\text{-di-2-piridil cetona})]$, son potencialmente aptos para ser probados en la reacción de hidrogenación del sustrato di-2-piridil cetona debido a la estabilidad térmica que presentan, mostrando solo descomposición moderada.

5.2 REACCIÓN DE $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ CON 2,2'-PIRIDIL.

La reacción de una mezcla equimolar de dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ más 2,2'-piridil en benceno- d_6 , Fig. 35, es inmediata dando un cambio de coloración de rojo-vino a negro con presencia de precipitado negro en el fondo del tubo.

El monitoreo por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Fig. 36, muestra dos señales asignadas al ligante libre bis-diisopropilfosfinaetano (singulete, 7.3 ppm) y $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ (singulete, 52.4 ppm), los cuales en la sección 5.1.1 fueron mencionados como los productos de descomposición de la termólisis de los derivados de di-2-piridil cetona.

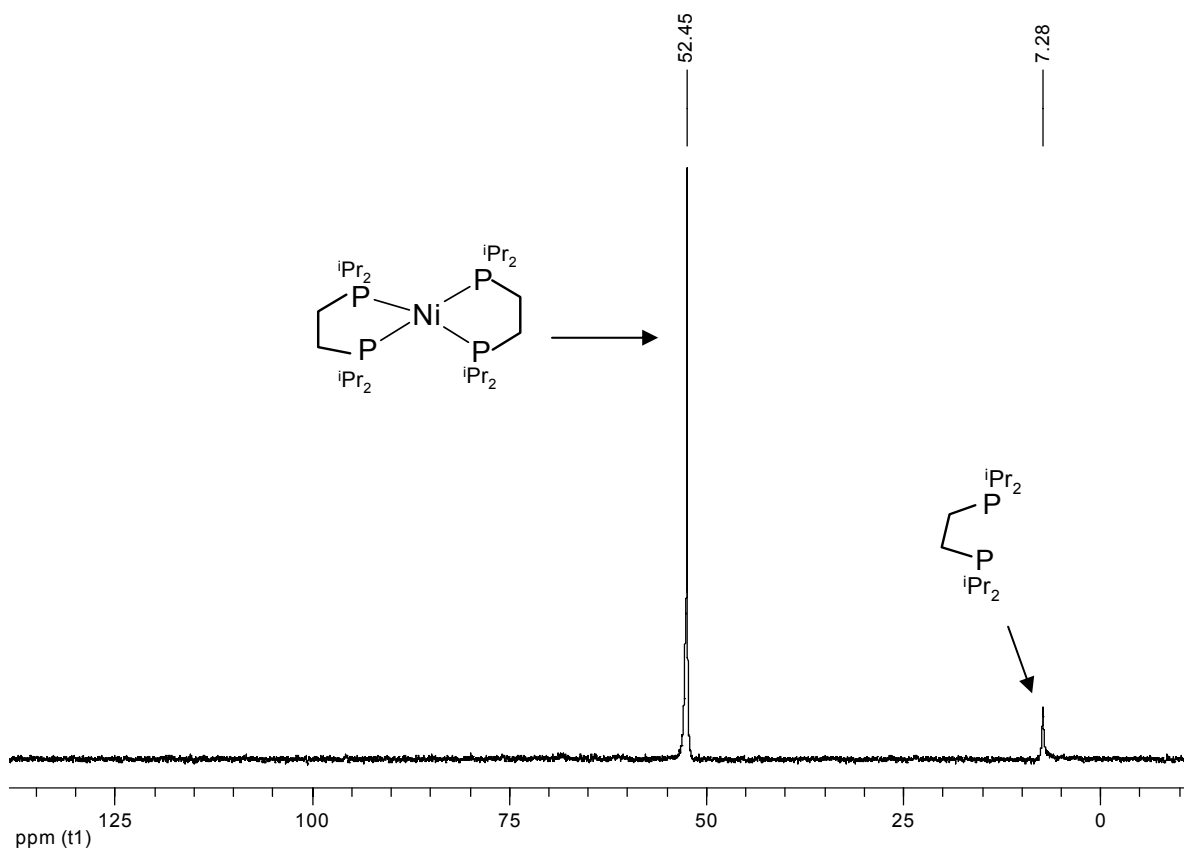


Fig. 36 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ más 2,2'-piridil, benceno- d_6

En el espectro de RMN de ^1H se observan señales anchas debido a la formación de gran cantidad de precipitado; entre 0.4-2.4 ppm las correspondientes a la fosfina y en 7.3 ppm la parte aromática, ver Fig A1 del anexo.

Con el propósito de aislar la parte aromática del precipitado que se formó, la misma reacción se realizó en condiciones preparativas. La disolución se filtró a través de vidrio sinterizado para separar el precipitado de color negro del disolvente madre. Las pruebas de solubilidad del sólido negro en diferentes disolventes orgánicos de uso común, indicaron que éste es insoluble. En la reacción con ácidos como HCl y HNO_3 hay cambio de coloración a verde-limón indicando la formación de NiCl_2 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente, indicando que el sólido negro corresponde a Ni metálico.

El disolvente madre se llevó a sequedad observando aún un poco de precipitado negro, esta mezcla muestra en el espectro de RMN de ^1H las señales de la parte alifática de la fosfina libre entre 0.8-2.2 ppm y las señales de la parte aromática del ligante 2,2'-piridil entre 6.4-8.4 ppm Fig A2 del anexo.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un singulete en 79.9 ppm, Fig A3 del anexo, asignado al complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\kappa^2\text{-O-O,2,2'piridil})]$. Al intentar purificar el complejo redisolviéndolo en hexano y precipitando en frío (-78°C), se observó la formación de un sólido blanco, el cual se separó por filtración por cánula empleando la técnica Schlenk.

Finalmente, el sólido blanco fue secado a vacío a baja temperatura (-78°C) observándose que éste sublima al alcanzar la temperatura ambiente. El producto se identificó como el resultado de la decarbonilación del sustrato 2,2'-piridil para formar Ni(CO)₄, Fig 37, un producto extremadamente tóxico, por lo que estudios adicionales de reactividad de 2,2'-piridil con el dímero [Ni(dippe)(μ-H)]₂ en reacciones de hidrogenación del mismo no fueron realizadas. El procedimiento de separación anterior se esquematiza en la Fig 72 de la sección experimental.

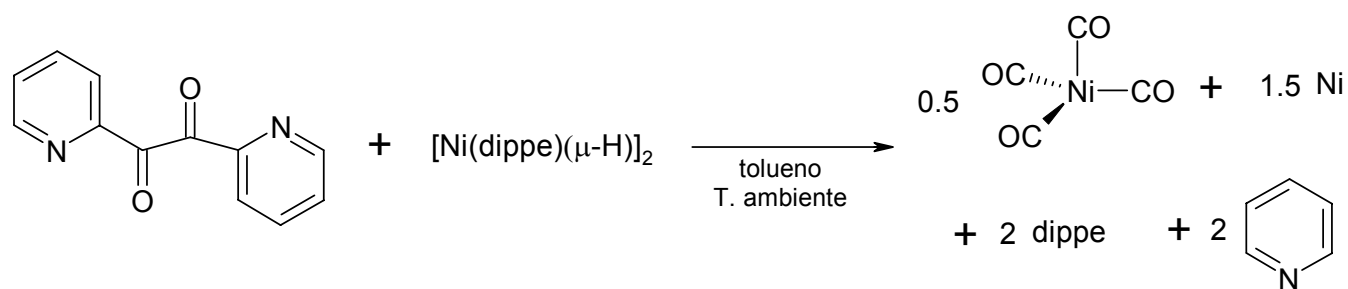


Fig. 37 Reacción de [Ni(dippe)(μ-H)]₂ con 2,2'-piridil

Adicionalmente, se realizó un experimento variando la estequiometría de la reacción de dímero [Ni(dippe)(μ-H)]₂ más 2,2'-piridil, adicionando dos equivalentes de dicetona, para favorecer la formación del complejo [Ni(dippe)(κ²-O,O-2,2'-piridil)], Fig 38.

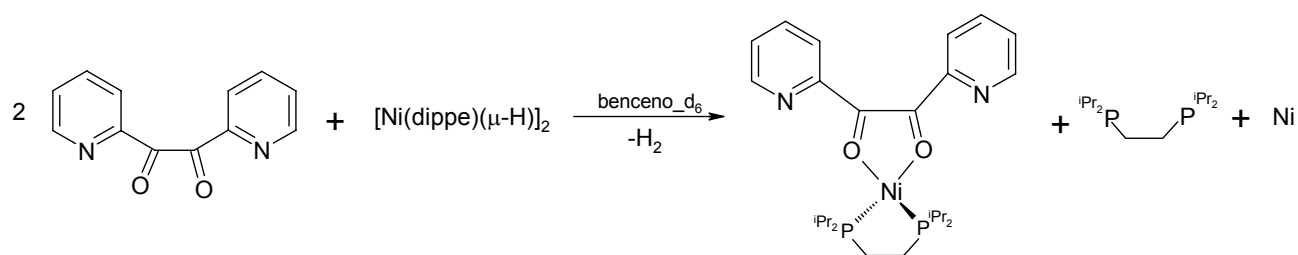


Fig. 38 Reacción de [Ni(dippe)(μ-H)]₂ con 2 equivalentes de 2,2'-piridil

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observó la aparición de dos singuletes, uno en 7.32 ppm correspondiente a diisopropilfosfina etano y otro en 79.88 anteriormente asignado al complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O},\text{O}-2,2'\text{-piridil})]$, Fig 39.

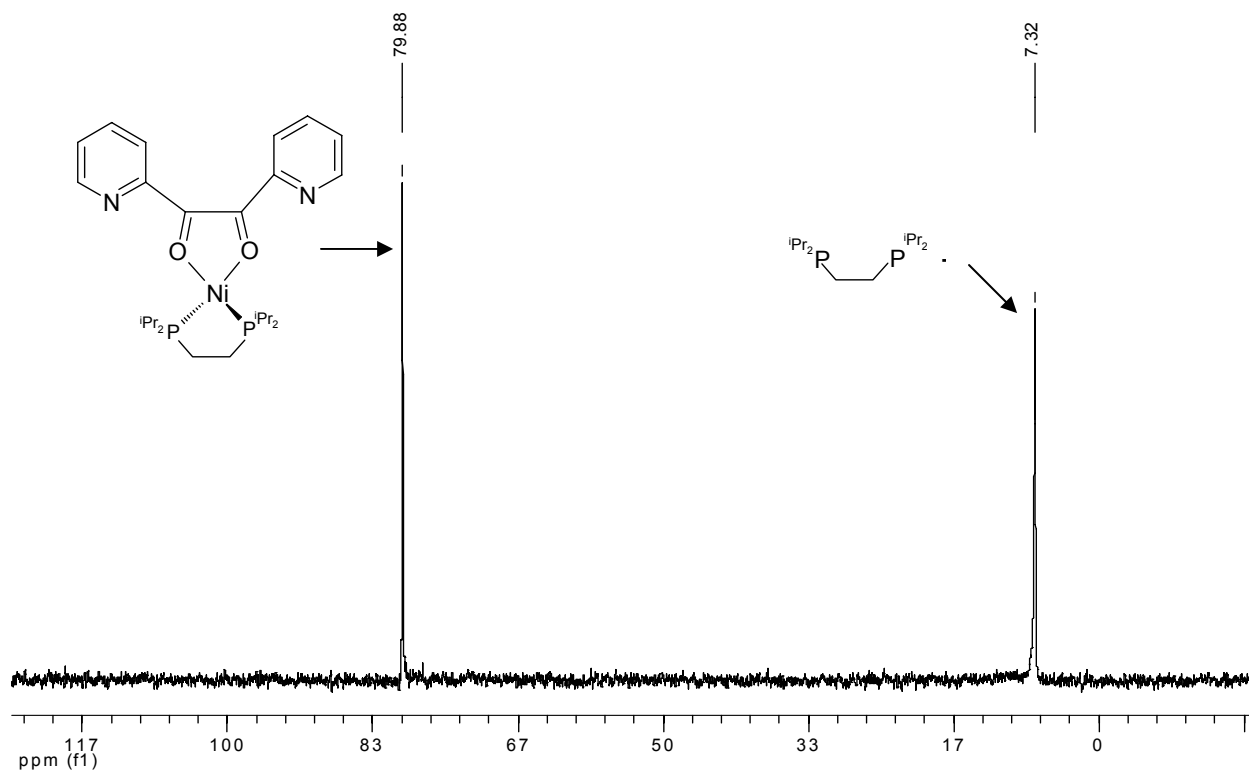


Fig. 39 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ más 2 equivalentes de 2,2'-piridil, benceno- d_6 .

En el espectro de RMN ^1H de la reacción anterior es posible asignar las señales del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O},\text{O}-2,2'\text{-piridil})]$, así como las señales correspondientes al sustrato libre, Fig 40. Como antes se mencionó, debido a la formación del producto de decarbonilación del sustrato y la formación de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, se decidió que la reactividad de 2,2'-piridil ya no sería valuada tanto en condiciones térmicas como en catálisis.

SEÑAL	MULTIPLICIDAD	δ (PPM)
M	doblete	8.45
N	triplete	6.57
O	doblete	7.83
P	triplete	7.25
Q-R	multiplete	0.8-2.2

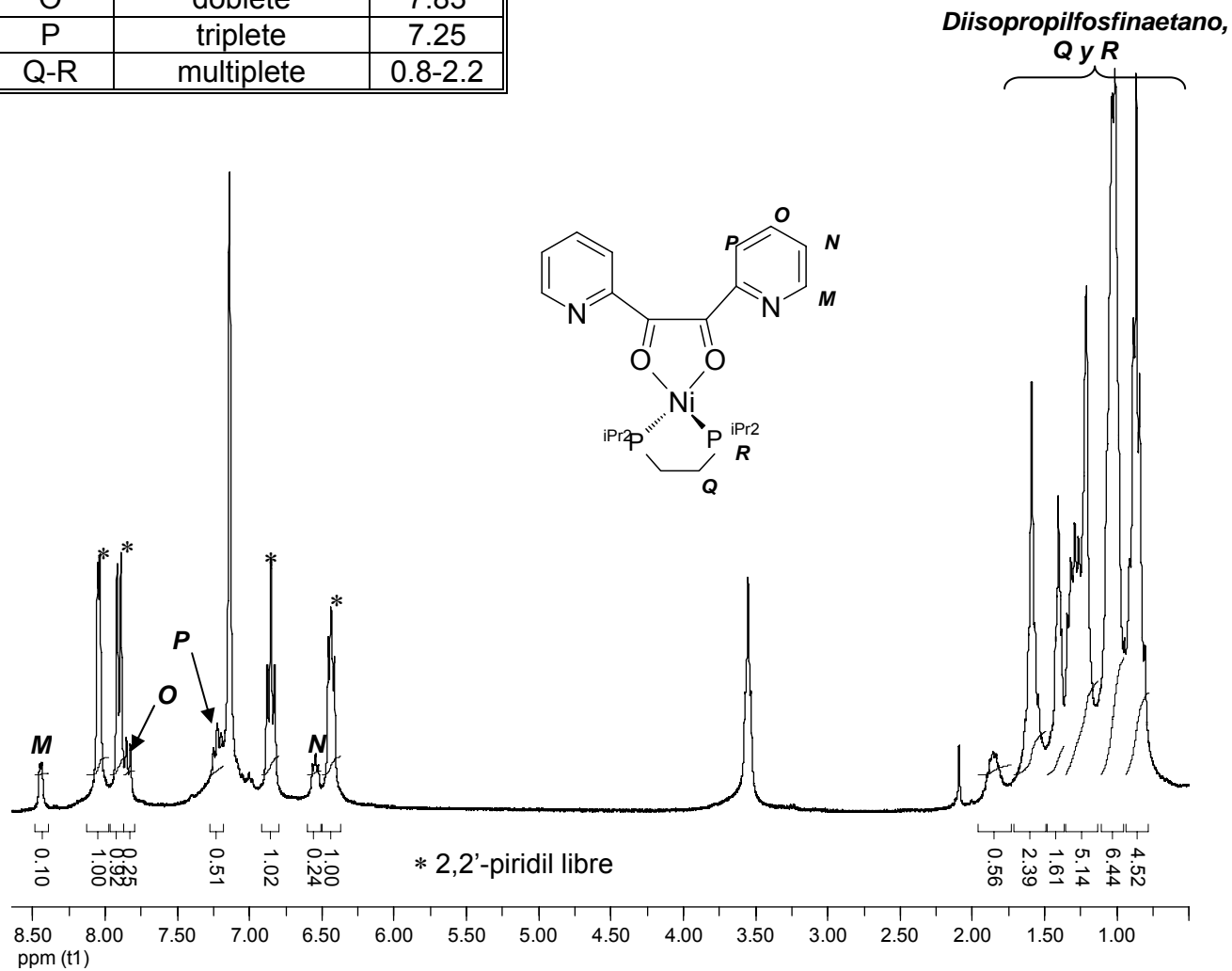


Fig. 40 RMN ^1H de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ más 2 equivalentes de 2,2'-piridil, benceno- d_6

5.3 REACTIVIDAD DE [(dippe)Ni(μ -H)]₂ CON BENZIL

La reacción se realizó empleando 1 equivalente de dicetona con un equivalente de [Ni(dippe)(μ -H)]₂ en benceno-*d*₆, la cual es inmediata con un cambio de coloración de rojo-vino a naranja-oscuro.

Los productos de la reacción son: el complejo [(Ni(dippe))₂(η^2 -C-O,benzil)] resultado de la coordinación del un centro metálico a cada uno de los enlaces C=O presentes en el sustrato y el complejo [Ni(dippe)(κ^2 -O-O,benzil)] resultado de la coordinación de ambos oxígenos, los cuales actúan como átomos donadores para formar un quelato, Fig 41.

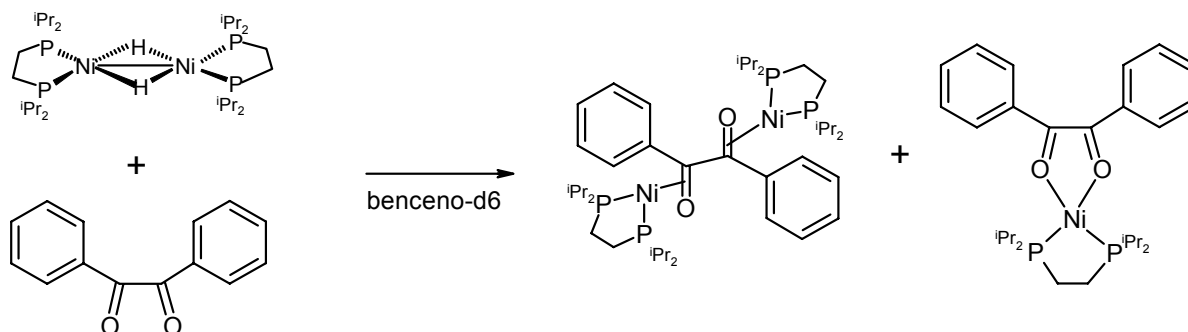


Fig. 41 Reactividad esperada del dímero [Ni(dippe)H]₂ con benzil

Al monitorear la reacción por RMN ³¹P{¹H}, Fig 42, se observa un singulete en 79.2 ppm indicando la formación de un compuesto con fósforos equivalentes, correspondiente al complejo quelato [Ni(dippe)(κ^2 -O-O,benzil)], además de un multiplete centrado en 60.56 ppm correspondiente al complejo producto de la activación de ambos enlaces C=O [(Ni(dippe))₂(η^2 -C-O,benzil)] en una relación 1:1. Como se verá más adelante, ambas estructuras fueron corroboradas por estudios de difracción de rayos X de monocristal.

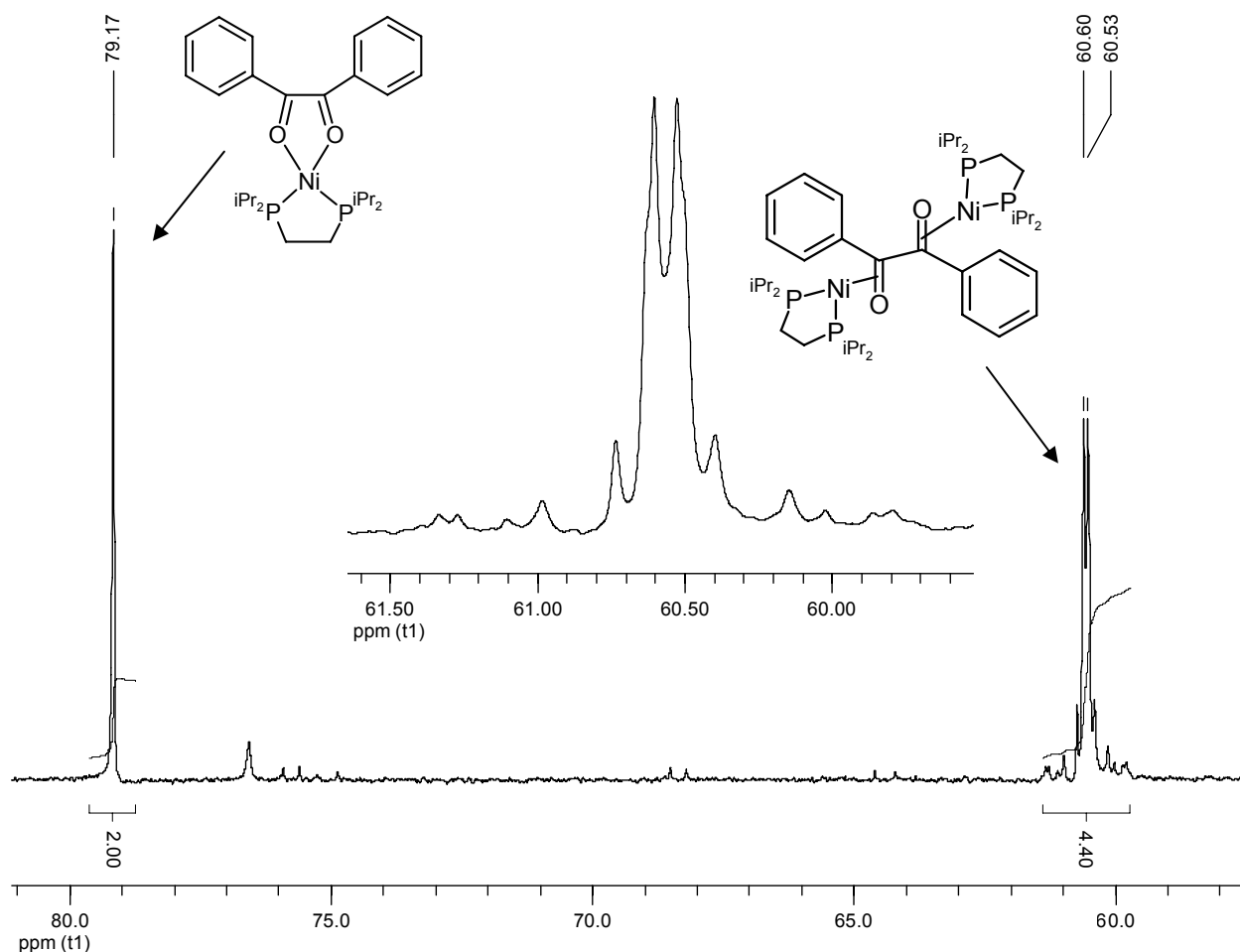


Fig. 42 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con benzil, benceno- d_6

La separación de los productos se realizó por cromatografía en columna, empleando silica gel (seca y desoxigenada) como fase estacionaria y una mezcla de hexano:THF (60:40) como eluyente, colectando en la fracción 1 el complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ como una disolución naranja y en la fracción 2 el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ como una disolución verde. Los compuestos fueron caracterizados como se describe a continuación.

5.3.1 CARACTERIZACIÓN DE [Ni(dippe)(κ^2 -O-O,benzil)]

El complejo [Ni(dippe)(κ^2 -O-O,benzil)] es un sólido verde que muestra en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un singulete en 83.7 ppm (THF- d_8) debido a que tiene fósforos equivalentes como se muestra en la Fig. 43.

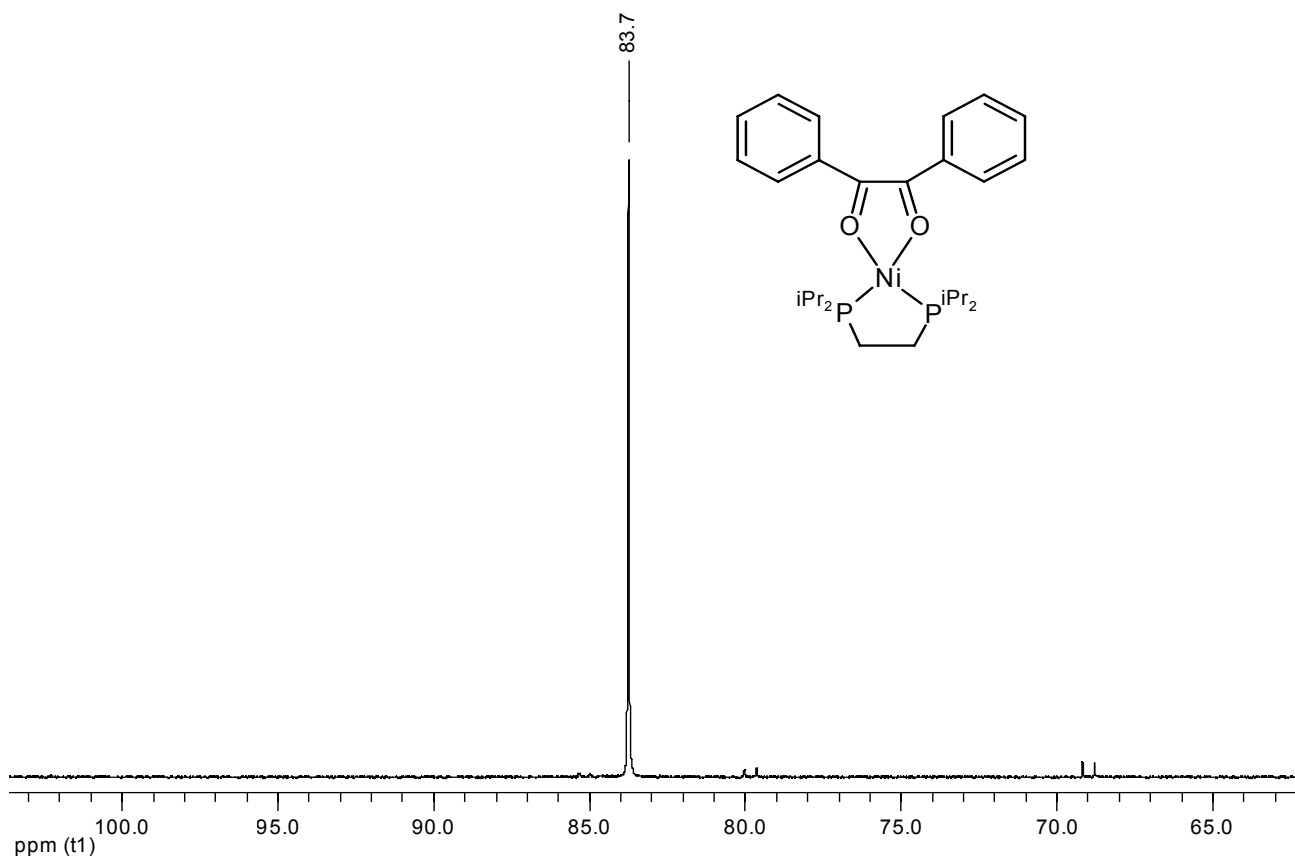


Fig. 43 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo [Ni(dippe)(κ^2 -O-O,benzil)] en THF- d_8

En RMN de ^1H , Fig 44, se observa que las señales aromáticas correspondientes al complejo [Ni(dippe)(κ^2 -O-O,benzil)] aparecen muy cercanas a las señales del ligante libre, las cuales se encuentran en: 7.9 ppm (H *orto* al CO), 7.0 (H *para* al CO) y 6.9 (H *meta* al CO)

	SEÑAL	MULTIPLICIDAD	INTEGRAL	δ (PPM)
S	-CH- aromático	doblete	4	7.4
T	-CH- aromático	triplete	4	6.9
U	-CH- aromático	triplete	2	6.8
V	-CH ₃	doble de dobles	12	1.5
W	-CH ₃	doble de dobles	12	1.3
X	-CH-	multiplete	4	2.2
Y	-CH ₂ -	doblete	4	1.7

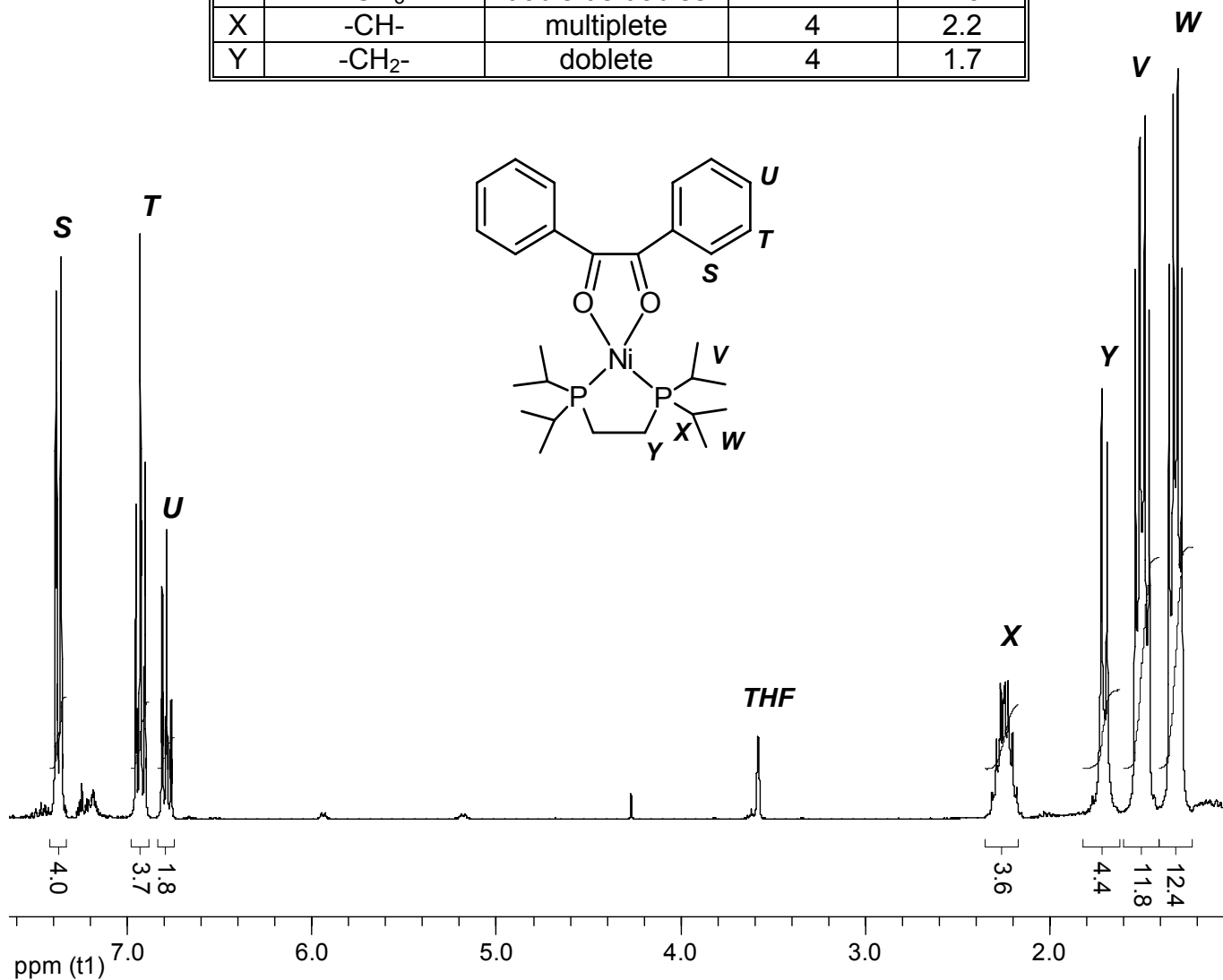


Fig. 44 RMN ¹H del complejo [Ni(dippe)(κ²-O-O,benzil)] en THF-*d*₈

En RMN de ¹³C{¹H}, Fig. 45, la señal más representativa es la del C5 correspondiente al C=O la cual se desplaza a campo alto debido al enlace con el centro de níquel haciéndolo menos rico en densidad electrónica comparado con el C=O libre (195 ppm),

la multiplicidad de la señal es de triplete debido al acoplamiento *cis* y *trans* con los dos núcleos de fósforo ($^3J_{C-P}=3\text{Hz}$)

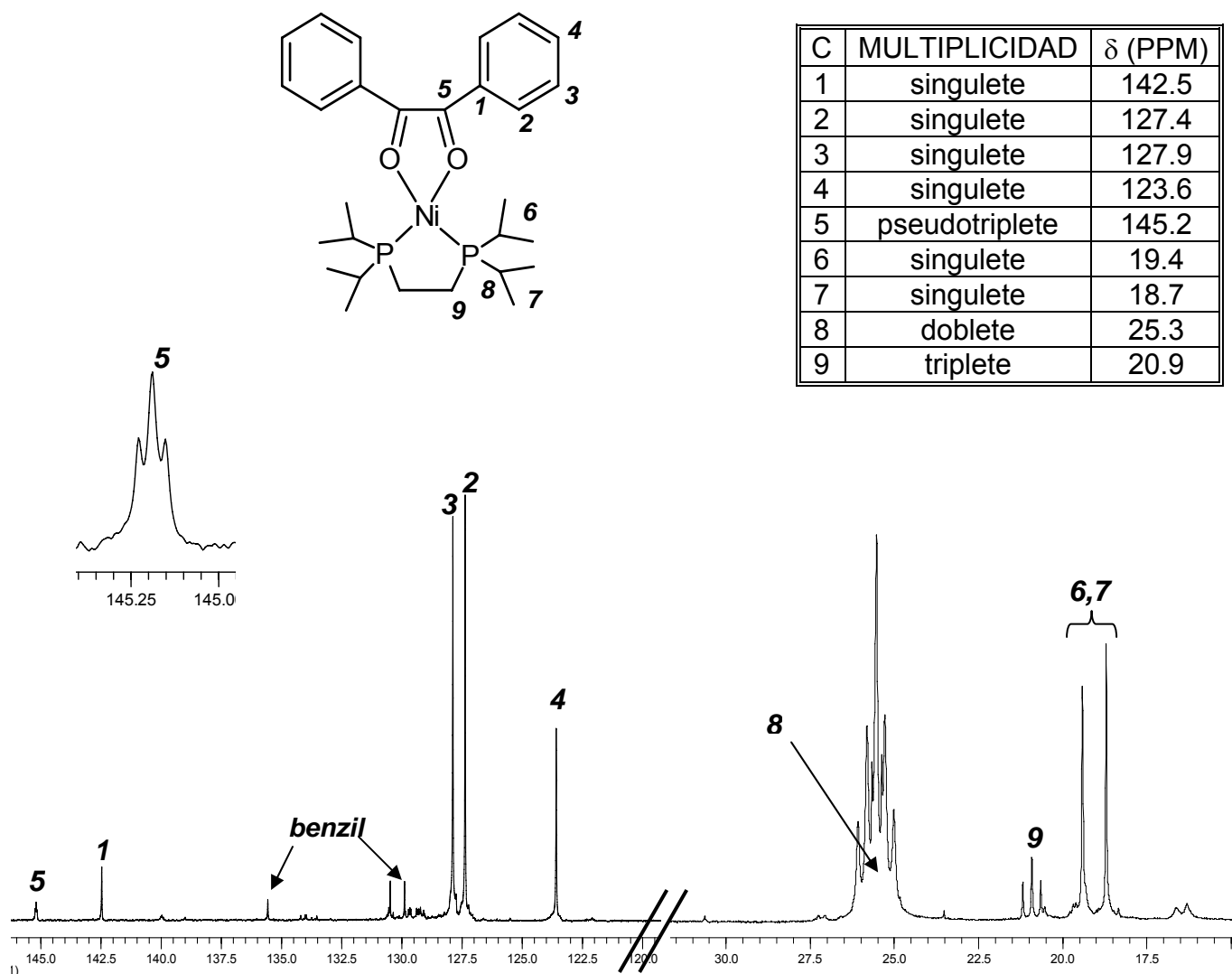
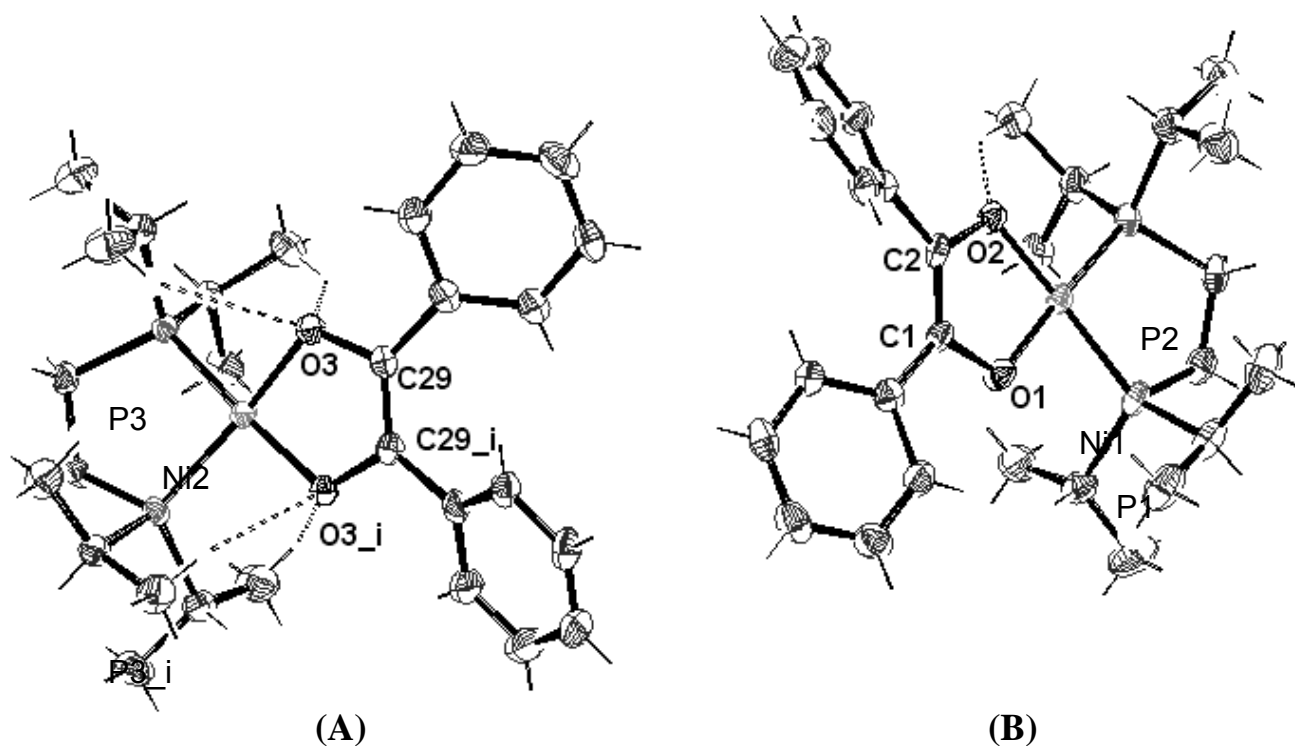


Fig. 45 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ en $\text{THF-}d_8$

El complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ fue adicionalmente caracterizado por difracción de rayos X de monocristal, Fig. 46, los datos correspondientes se encuentran en las tablas de la sección A12 del anexo. La estructura obtenida es una unidad asimétrica

que consta de dos elementos similares, en donde el primero de ellos **(A)** es totalmente simétrico presentando puentes de hidrogeno en ambos lados de la molécula (entre un hidrogeno metilo del isopropilo y el oxigeno de la cetona). Y el segundo elemento **(B)** presenta diferencias en las longitudes de los mismos enlaces dentro de la molécula, observando sólo un puente de hidrogeno, lo cual puede atribuirse al empaquetamiento que presenta la red cristalina.



	Distancia de enlace [Å]
Ni ₂ -P ₃	2.128(1)
Ni ₂ -P _{3 i}	2.128(1)
Ni ₂ -O ₃	1.840(2)
Ni ₂ -O _{3 i}	1.840(2)
C ₂₉ -O ₃	1.362(4)
C ₂₉ -O _{3 i}	1.362(4)

	Distancia de enlace [Å]
Ni ₁ -P ₁	2.1357(9)
Ni ₁ -P ₂	2.1508(9)
Ni ₁ -O ₁	1.832(2)
Ni ₁ -O ₂	1.851(2)
C ₂ -O ₂	1.363(3)
C ₁ -O ₁	1.369(3)

Fig. 46 Representación ORTEP de las unidad asimétrica de [Ni(dippe)(κ²-O-O,benzil)] al 50% de probabilidad.

En ambos elementos de la unidad asimétrica, se observa una geometría cuadrada alrededor del Ni. Para el elemento **(B)**, Fig. 47, las distancias C₁-O₁ y C₂-O₂ son de 1.369(3) Å y 1.363(3) Å respectivamente; al comparar este dato con el reportado para el ligante libre que es de 1.21(2) ⁵³ se observa un aumento en la longitud de enlace a consecuencia de la coordinación al fragmento metálico. Lo anterior también es observado en el elemento **(A)** en donde la longitud de ambos enlaces C₂₉-O₃ y C_{29_i}-O_{3_i} aumentan de 1.21(2) Å (ligante libre) a 1.362(4) Å (ligante coordinado).

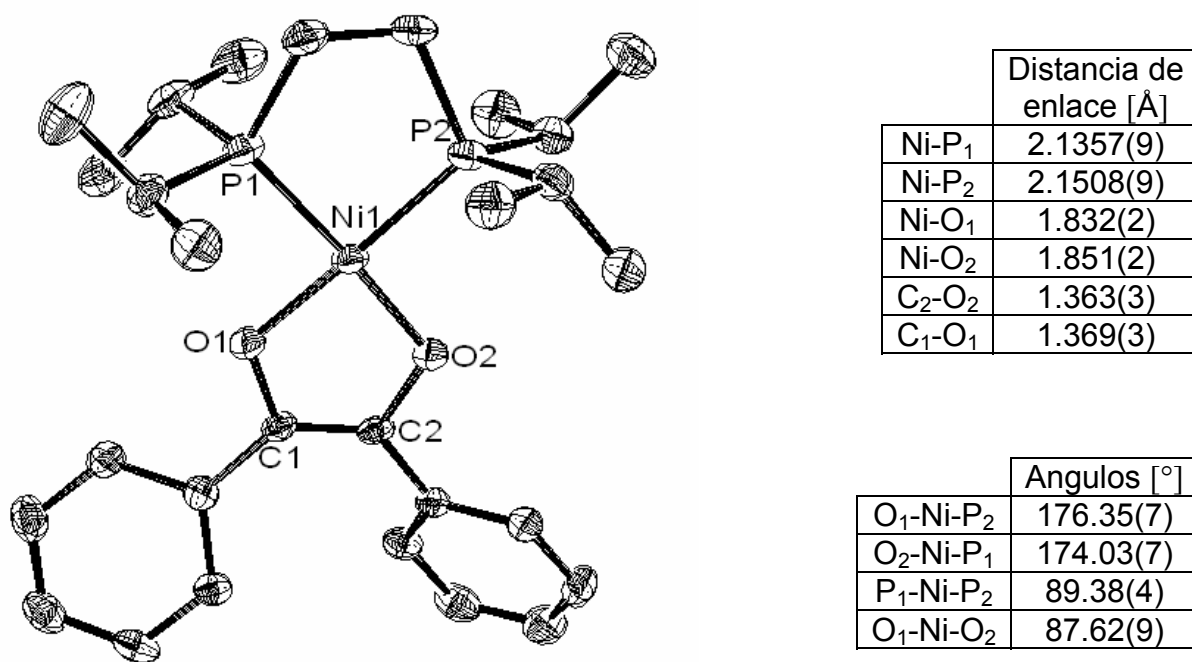


Fig. 47 Representación ORTEP de [Ni(dippe)(κ²-O-O,benzil)] al 50% de probabilidad.

Como se mencionó en la sección de antecedentes, en la coordinación κ², el fragmento OCR₂ actúa como un ligante electrodonador a través del par libre del oxígeno (σ_O), y esta forma de coordinación requiere de un fragmento metálico aceptor que sea capaz

de recibirla, por lo que al donar densidad electrónica, el enlace C=O tiende a debilitarse haciendo que el orden de enlace CO disminuya. De forma adicional y particularmente para este ligante, la coordinación κ^2 también se ve estabilizada por la formación de un ciclo de cinco miembros formado al coordinarse el metal a ambos oxígenos de la molécula.

De forma complementaria, se obtuvo un espectro de infrarrojo, Fig. 48, en el que se corrobora lo informado por Gladysz y Huang.¹⁶ La señal correspondiente a la vibración de los enlaces C=O, coordinados κ^2 por los oxígenos al fragmento metálico, se desplaza a un valor de número de onda menor (1535 cm^{-1}) comparado con el ligante libre (1676 cm^{-1}), ver Fig A4 del anexo.

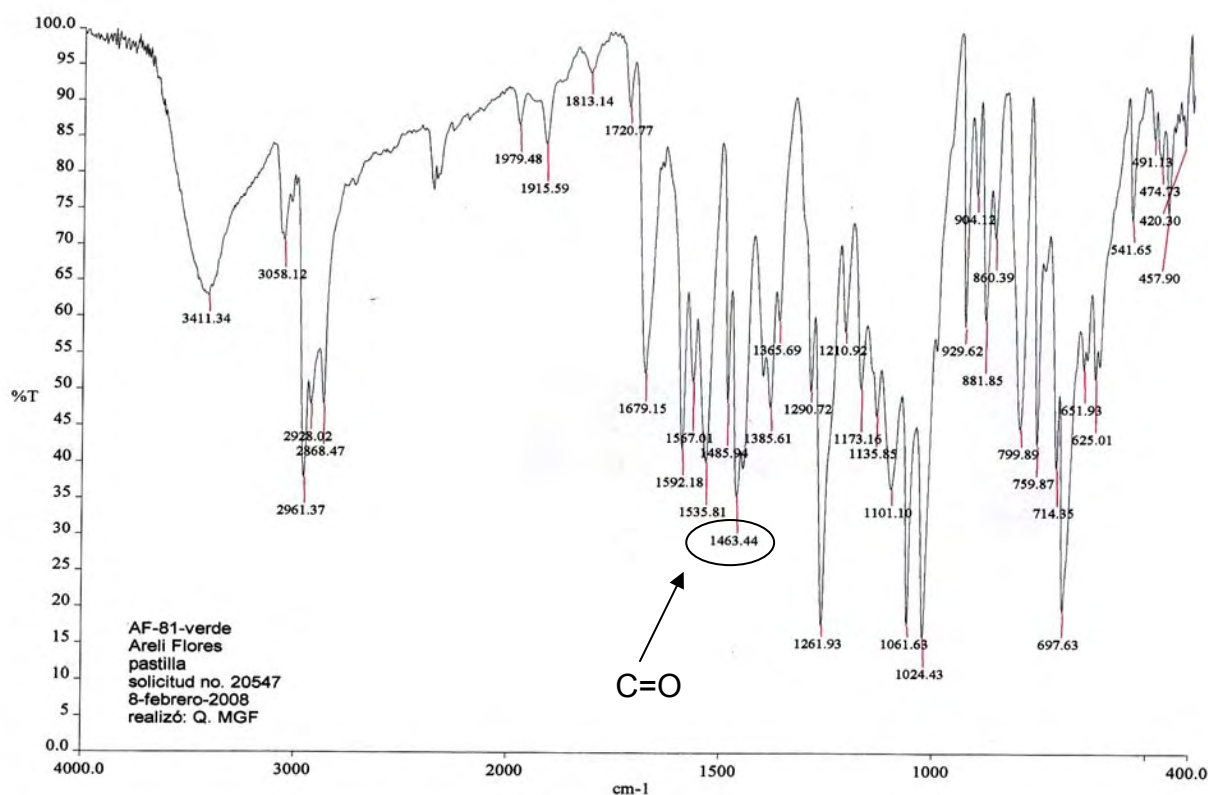


Fig. 48 IR del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ en pastilla de KBr.

5.3.2 EVALUACIÓN TÉRMICA DE $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$

La evaluación de la estabilidad térmica del complejo, se realizó aumentando gradualmente la temperatura de 25°C a 120°C durante 14 días, Fig. 49, el producto de descomposición observado es $[\text{Ni}(\text{dippe})]_2$ como una señal ancha y pequeña en 54.5 ppm, además de observarse una pequeña cantidad de precipitado negro en el fondo del tubo correspondiente a Ni metálico. Lo anterior confirma la relativa estabilidad térmica del complejo debido a que la descomposición de éste es mínima por lo que es factible para ser empleado en la reacción de hidrogenación propuesta.

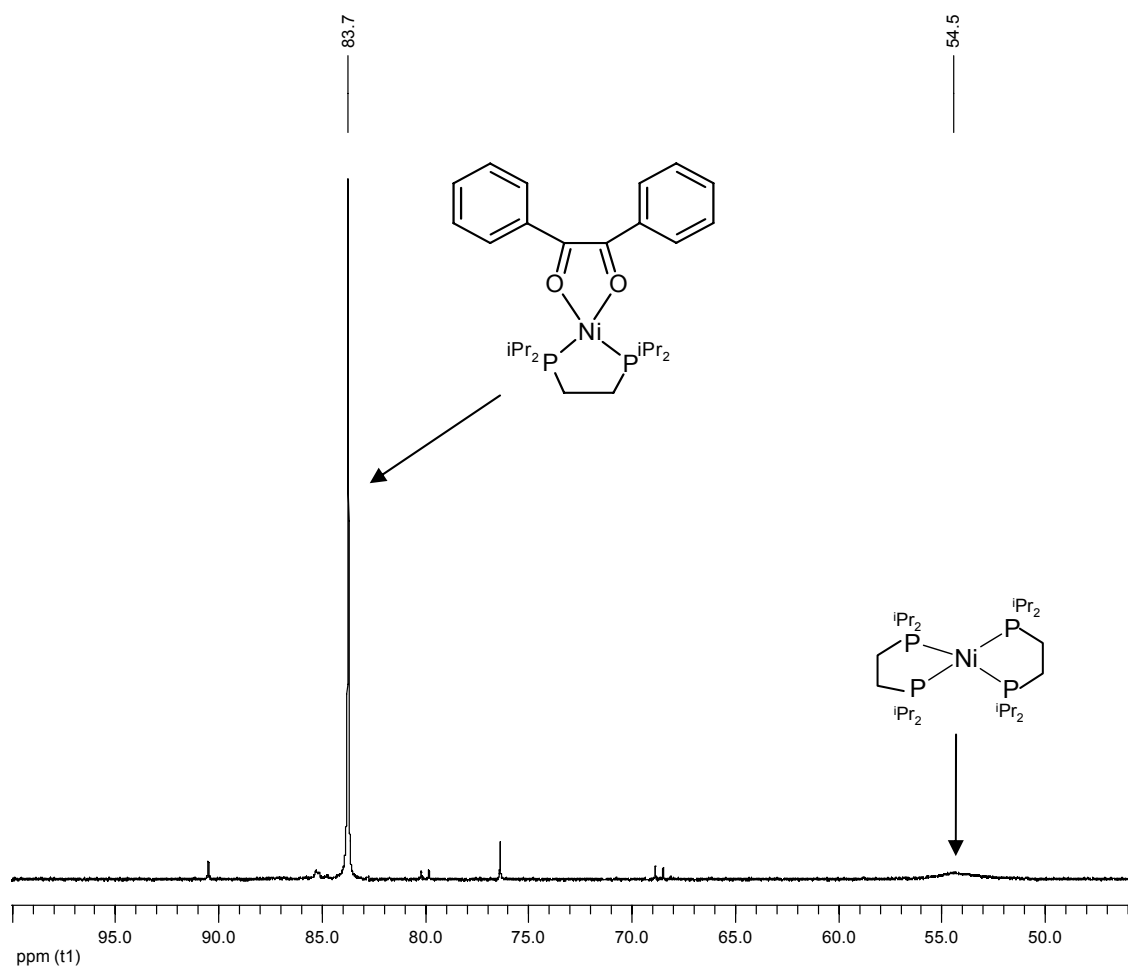


Fig. 49 RMN ^1H de la reacción de termólisis del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$.

5.3.3 CARACTERIZACIÓN DE $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$

El complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ es un sólido naranja que en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un multiplete centrado en 64.1 ppm, Fig. 50, en benceno- d_6 . Éste complejo evoluciona en disolución a temperatura ambiente al complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ al cabo de 96 horas.

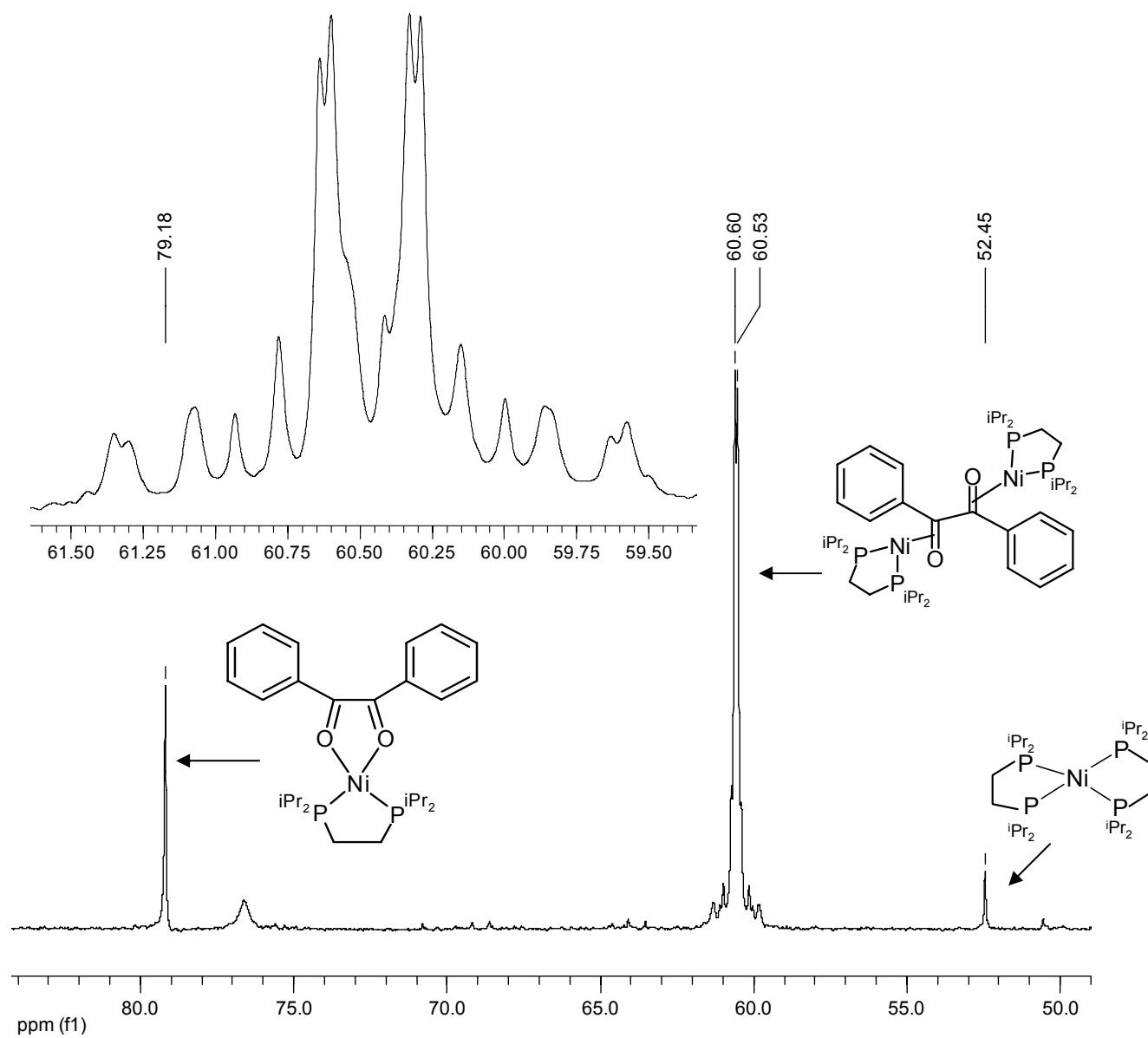


Fig.50 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ en benceno- d_6

Debido a que el carbonilo es un grupo electroattractor, al coordinarse η^2 al fragmento metálico [Ni(dippe)], hace que el efecto inductivo sobre el anillo aromático disminuya, aumentando así la densidad electrónica del mismo haciendo que principalmente los hidrógenos en posición *orto* se vean desplazados a mayores ppm al estar más desprotegidos, Fig 51.

	SEÑAL	MULTIPLICIDAD	INTEGRAL	δ (PPM)
A	-CH- aromático	doblete	4	8.3
B	-CH- aromático	triplete	4	6.9
C	-CH- aromático	triplete	2	6.7
D	-CH ₃	doble de dobles	24	0.8-1.5
E	-CH ₃	doble de dobles	24	0.8-1.5
F	-CH-	multiplete	8	1.9
G	-CH ₂ -	doblete	8	0.8-1.5

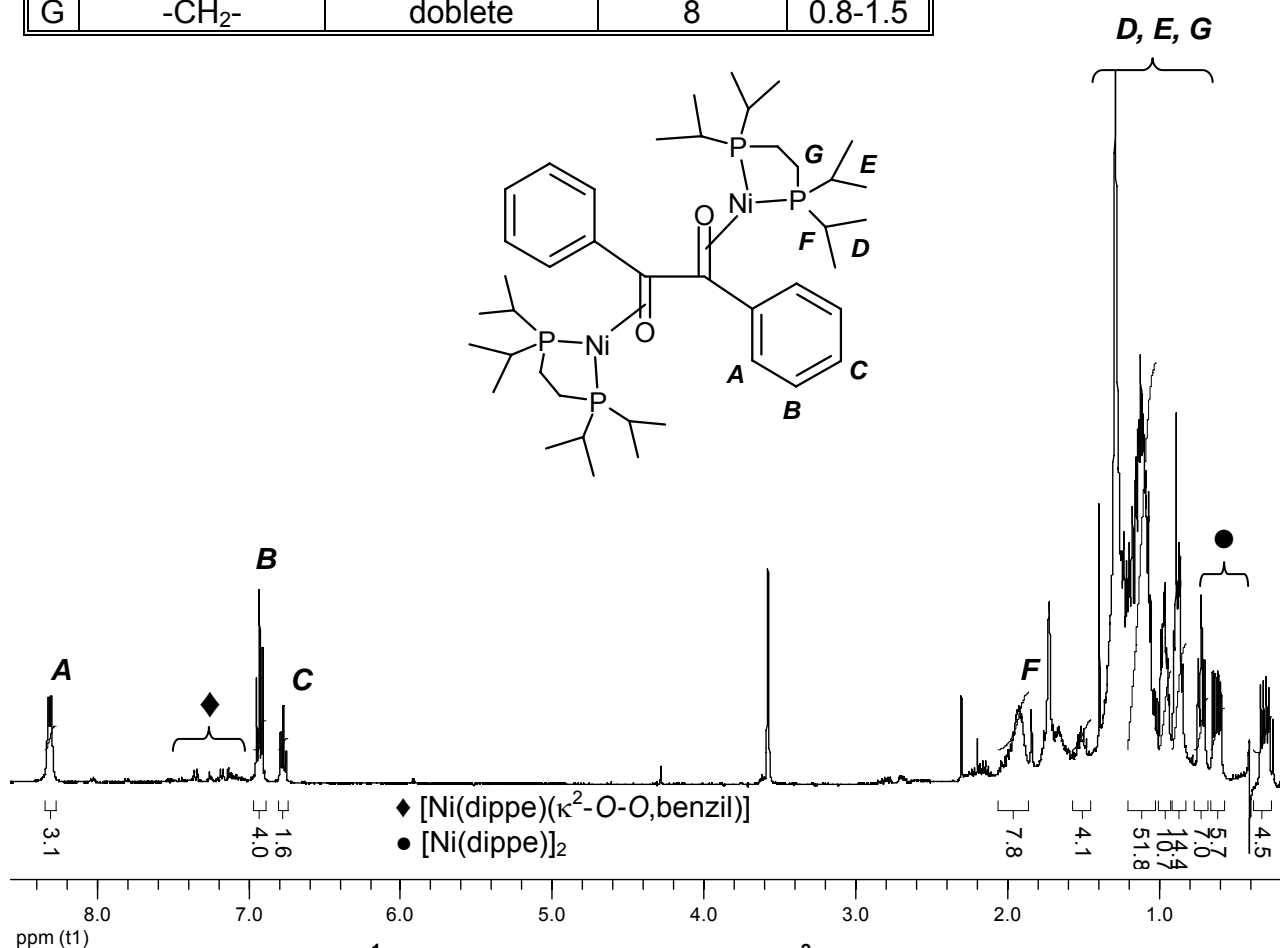


Fig 51 RMN ¹H del complejo [(Ni(dippe))₂(η^2 -C-O,benzil)] en THF-*d*₈

La señal más relevante en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ es la correspondiente al carbono del carbonilo, la cual aparece como una señal de baja intensidad al tratarse de un carbono cuaternario y desplazada a menores ppm comparada con el sustrato libre moviéndose de 195 a 93.6 ppm, Fig 52. El carbono *ipso* también se ve afectado debido a la disminución del efecto inductivo del grupo carbonilo por la coordinación al fragmento $[\text{Ni}(\text{dippe})]$, apareciendo en 150.9 ppm comparado con el ligante libre (132 ppm).

C	MULTIPLICIDAD	δ (PPM)
1	singulete	150.9
2	singulete	129.1
3	singulete	126.9
4	singulete	122.2
5	singulete	93.6
6-8	multiplete	18-22
9	triplete	25.0

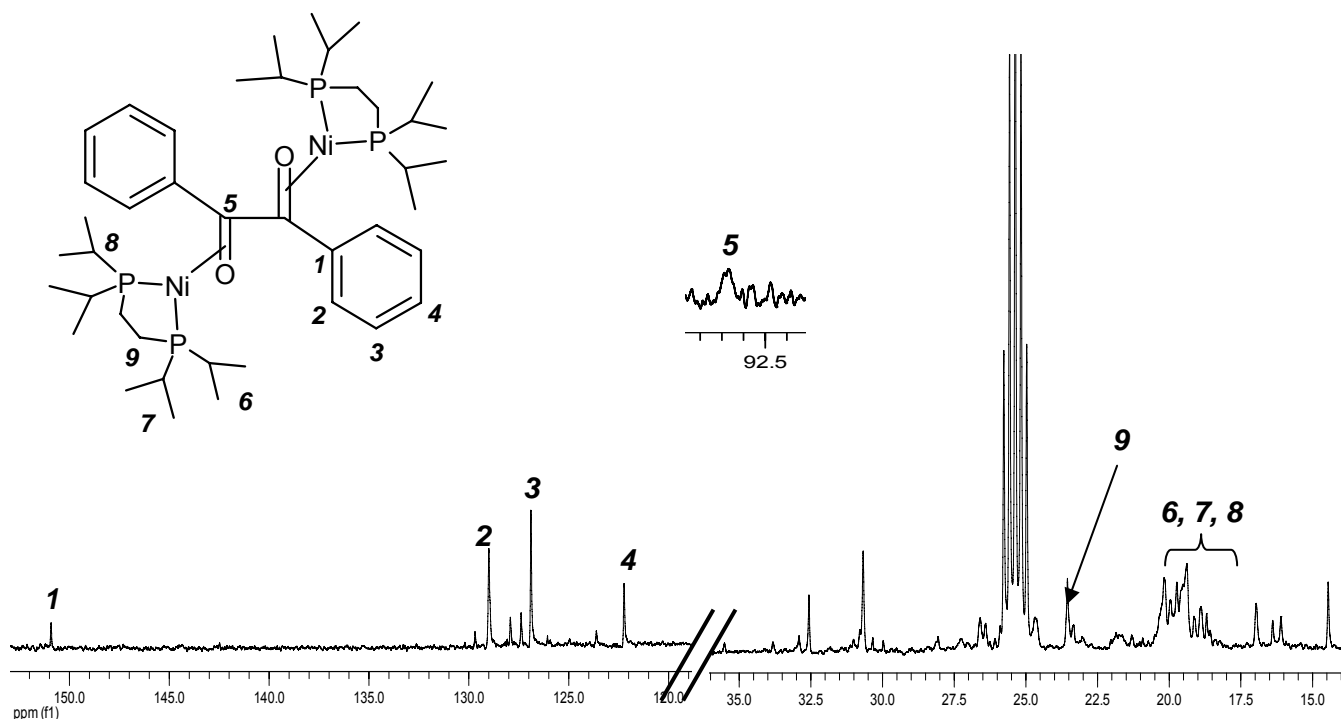


Fig. 52 RMN ^{13}C del complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ en $\text{THF-}d_8$

Se obtuvieron cristales adecuados para la determinación de rayos-X del complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$, Fig 53, los datos cristalográficos completos se encuentran en las tablas de la sección A13 del anexo.

	Distancia de enlace [Å]
Ni ₁ -P ₁	2.171(2)
Ni ₁ -P ₂	2.127 (19)
Ni ₁ -O ₁	1.872 (5)
Ni ₁ -C ₁₅	1.999 (6)
C ₁₅ -O ₁	1.347 (8)
Ni ₁ -P ₃	2.124 (2)
Ni ₂ -P ₄	2.168 (2)
Ni ₂ -O ₂	1.848 (5)
Ni ₂ -C ₂₂	1.983 (7)
C ₂₂ -O ₂	1.357 (8)

	Angulos [°]
P ₁ -Ni ₁ -P ₂	92.02 (8)
O ₁ -Ni ₁ -C ₁₅	40.6 (2)
O ₁ -Ni ₁ -P ₁	111.16 (18)
C ₁₅ -Ni ₁ -P ₂	115.93 (18)
P ₁ -Ni ₁ -C ₁₅	151.54(18)
P ₂ -Ni ₁ -O ₁	156.31(17)
P ₃ -Ni ₂ -P ₄	91.42 (8)
O ₂ -Ni ₂ -C ₂₂	41.3 (2)
O ₂ -Ni ₂ -P ₄	111.58 (18)
C ₂₂ -Ni ₂ -P ₃	115.4 (2)
C ₂₂ -Ni ₂ -P ₄	152.5(2)
O ₂ -Ni ₂ -P ₃	156.67(17)

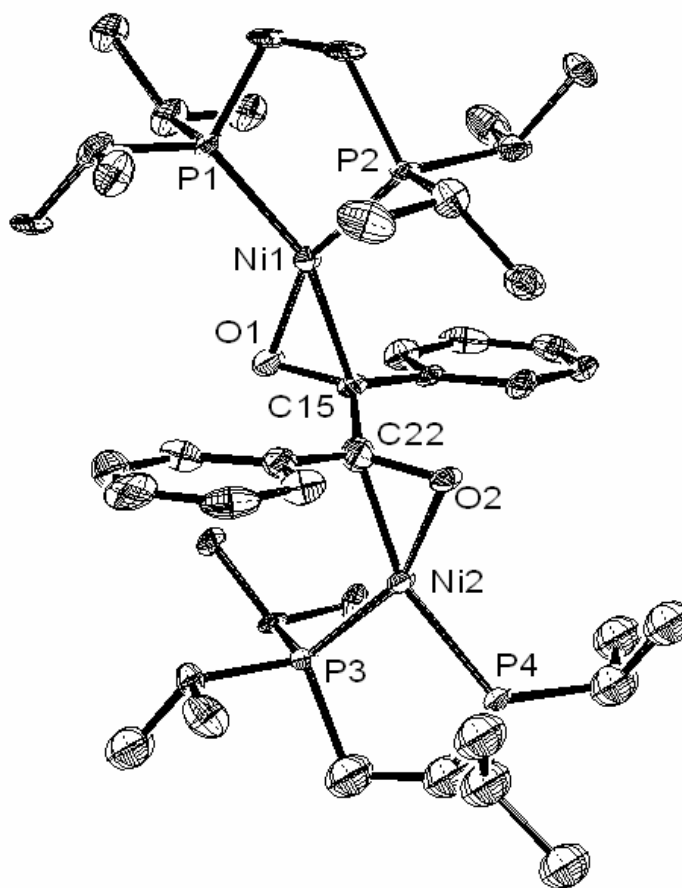


Fig. 53 Representación ORTEP de $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$, al 50% de probabilidad

La estructura muestra una geometría pseudo tetrahédrica alrededor del Ni, las distancias de los enlaces C₁₅-O₁ y C₂₂-O₂ en el complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ son de 1.347(8) Å y 1.357(8) Å respectivamente, las cuales son más largas que el

enlace C=O en el del ligante libre que es de 1.21(2) Å. Lo anterior se explica por la coordinación η^2 del fragmento metálico [Ni(dippe)] al enlace C=O, en donde el Ni mediante retrodonación a los orbitales de antienlace disminuye el orden del enlace C-O haciendo que este aumente de longitud, lo cual concuerda con lo observado en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Fig 52.

Al comparar las distancias (contemplando el intervalo de 3σ), del enlace CO en ambos complejos, [Ni(dippe)(κ^2 -O-O,benzil)] y [(Ni(dippe)) $_2$ (η^2 -C-O,benzil)], se observa que estas son similares, sin embargo en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, es muy claro que en la coordinación η^2 hay más interacción del metal con en enlace CO, haciendo que las señales del carbonilo se desplacen a menores ppm.

La espectroscopia de infrarrojo del complejo [(Ni(dippe)) $_2$ (η^2 -C-O,benzil)], Fig 54 muestra que la señal de la vibración C=O aparece en 1142 cm^{-1} . Este valor, se encuentra a menor número de onda que el sustrato libre (1676 cm^{-1}) e incluso que el enlace CO en el complejo [(Ni(dippe)) $_2$ (κ^2 -O-O,benzil)] (1535 cm^{-1}). Lo anterior concuerda con lo informado por Gladysz y Huang,¹⁶ quienes establecen que hay un corrimiento de la señal hasta el intervalo de 1017-1220 cm^{-1} para este tipo de coordinación.

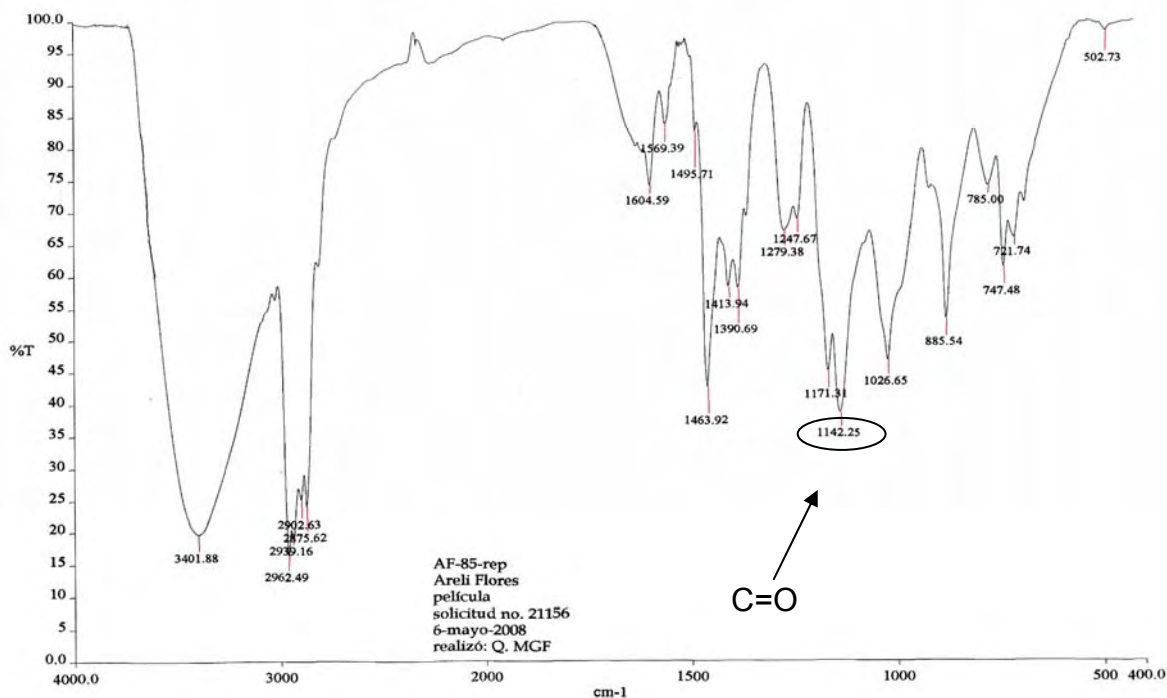


Fig. 54 IR(película) del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$.

5.3.4 TERMÓLISIS DEL COMPLEJO $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$.

El seguimiento de la estabilidad térmica del complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ se realizó aumentando gradualmente la temperatura de 25°C a 120°C durante 2 días en $\text{THF-}d_8$, observando en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un singulete en 83.7 ppm que fue previamente asignado al complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^1\text{-O-O,benzil})]$ y otro singulete en 56.4 ppm del producto $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$, Fig 55.

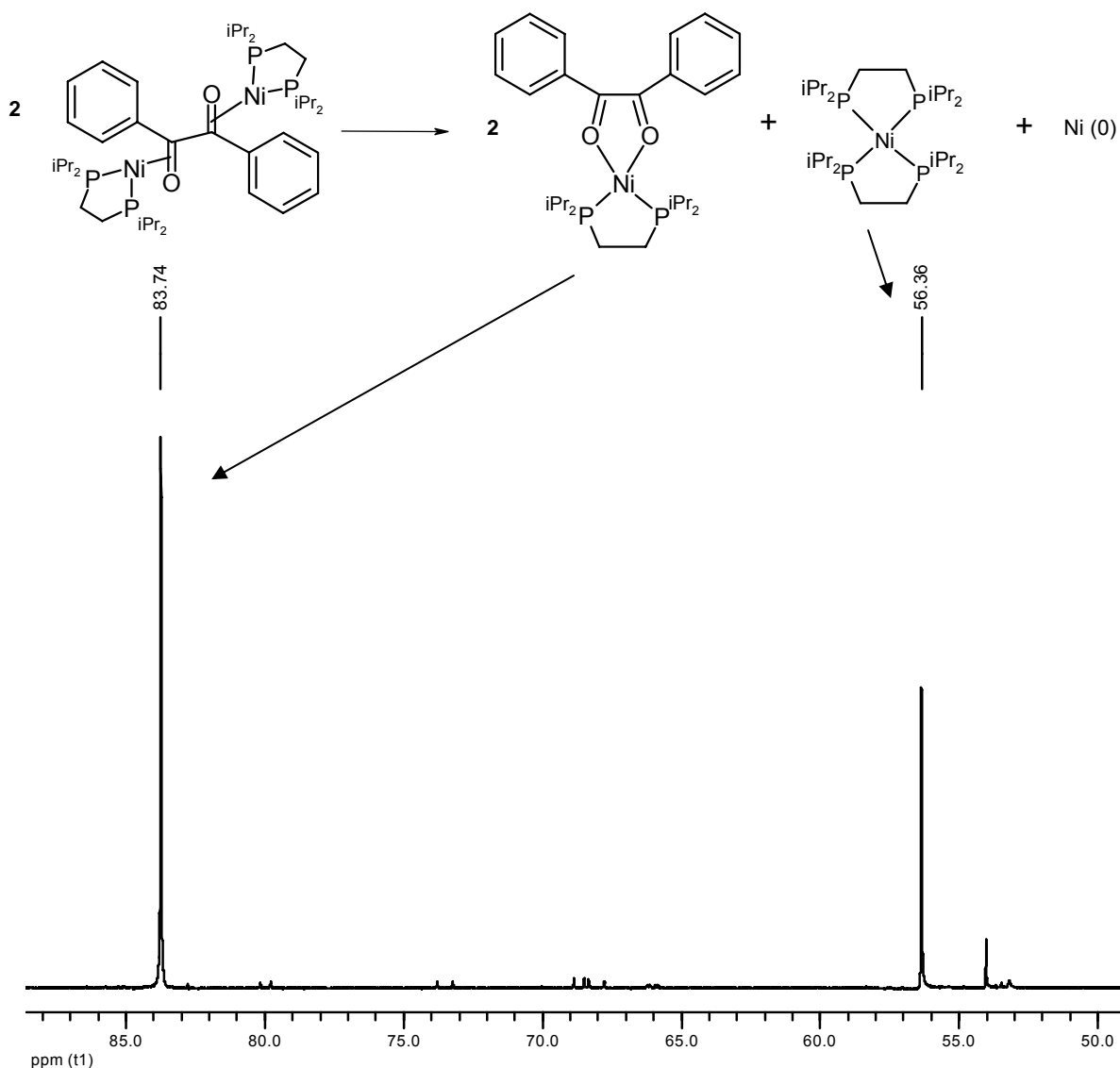


Fig. 55 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la termólisis del complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ en $\text{THF-}d_8$

Adicionalmente se realizó un experimento variando la estequiometría de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con benzil. Como ya se describió, una relación 1:1 de dímero:benzil da como productos la mezcla en proporción 1:1 de ambos complejos. Al cambiar la estequiometría a 1:2 de dímero:benzil se favorece la formación del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ mientras que al cambiar la relación a 1.5:1 de dímero:benzil el producto formado es el complejo $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$, Fig 56.

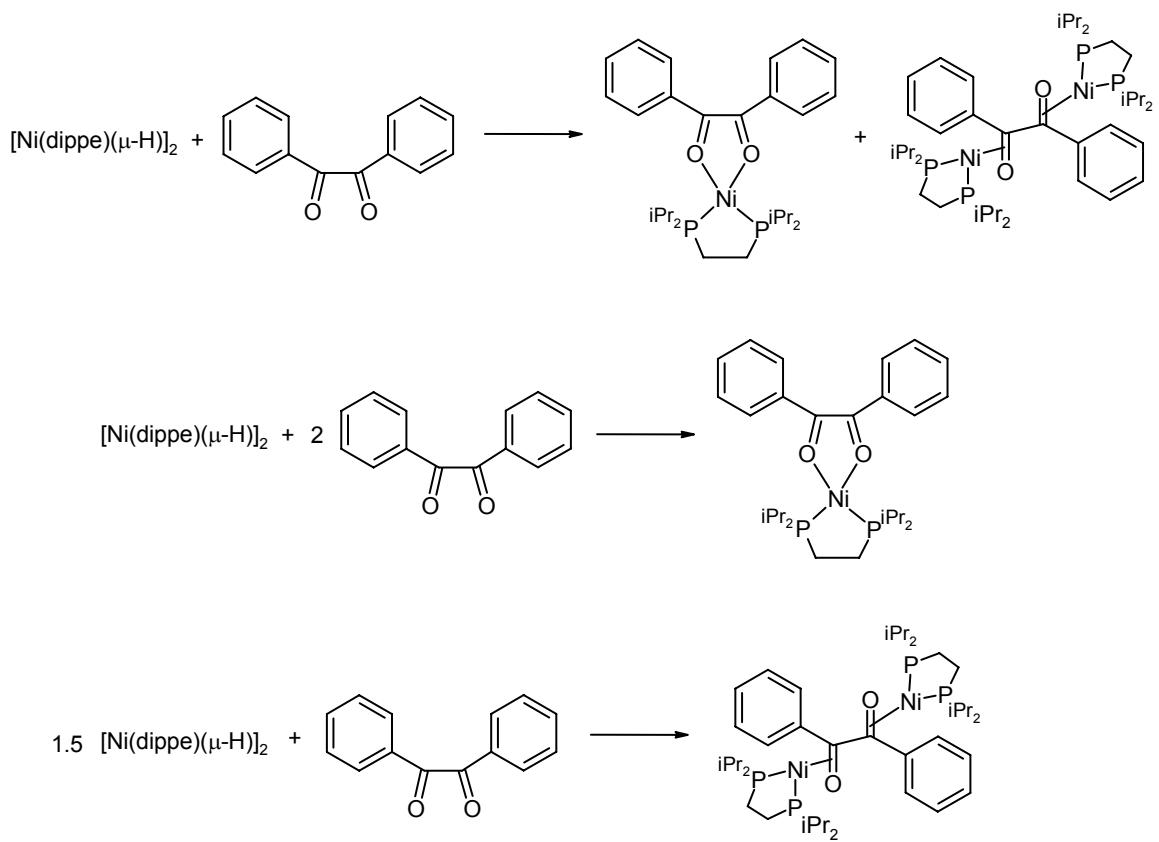


Fig. 56 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con benzil variando la estequiometría.

5.4 REACCION DE HIDROGENACIÓN DE DI-2-PIRIDIL CETONA

5.4.1 CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS.

Una vez caracterizado el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-O,C-di-2-piridil cetona})]$ producto de la activación del enlace C=O, se evaluó la actividad de éste en la reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones estequiométricas, es decir, empleando 2 equivalentes del sustrato y 1 equivalente $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$, bajo 60 psi de H_2 y 150°C utilizando tolueno como disolvente. El análisis cuantitativo de los productos de reacción se realizó mediante $^1\text{H-RMN}$. Fue posible el aislamiento y caracterización de los productos de reducción obtenidos, lo cual se muestra en las Fig A5.1 a A5.3 del anexo.

En la Fig 57, se muestran los posibles productos de la reacción de hidrogenación, obteniéndose en primera instancia el alcohol correspondiente como producto de la reducción parcial del enlace C=O y, en segunda instancia, el alcano correspondiente como producto de reducción total del enlace C=O.

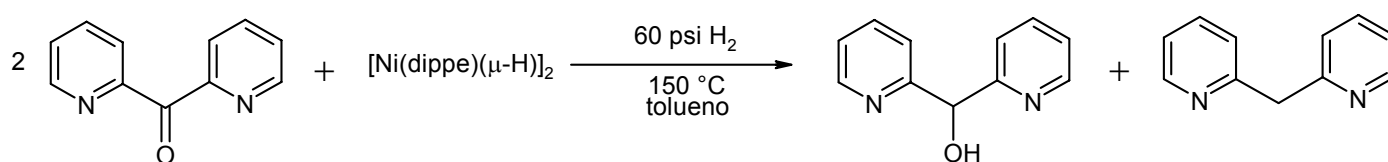
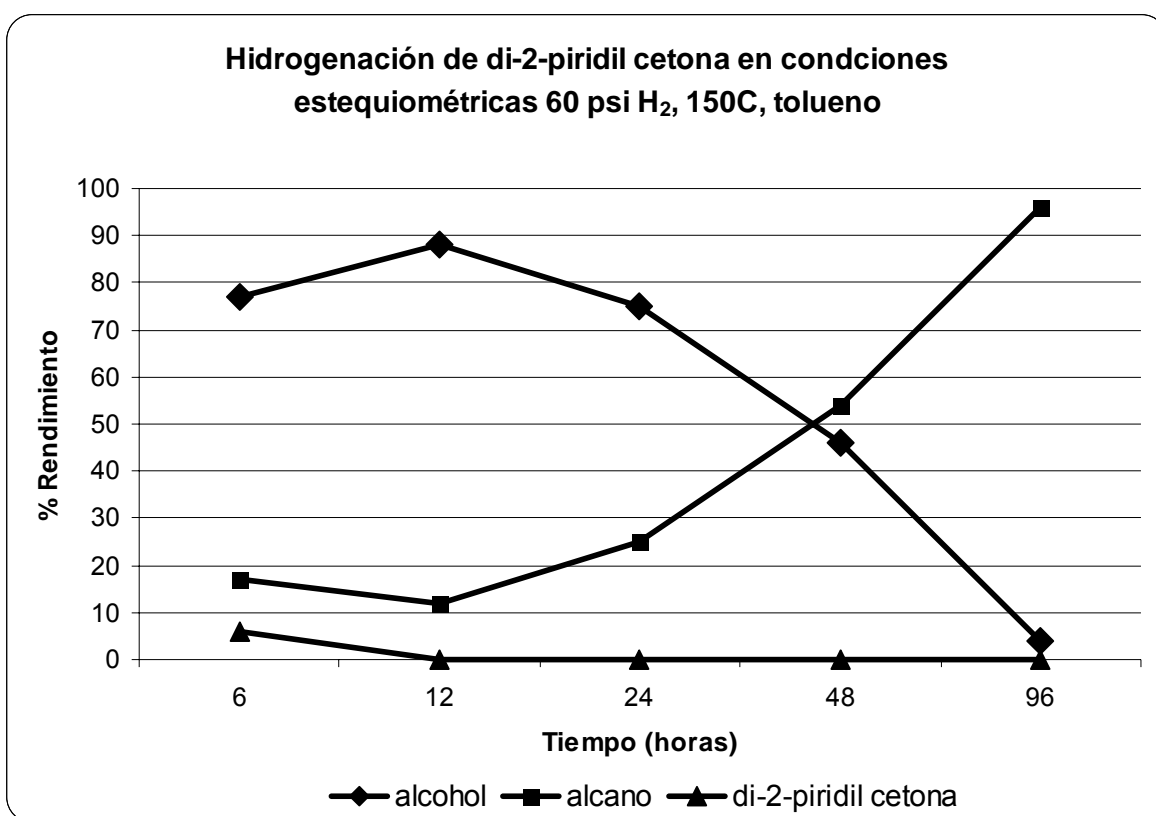


Fig. 57 Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona

Los resultados de la hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones estequiométricas se muestran en la grafica 1, observandose lo siguiente:

- La conversión total de la materia prima se lleva a cabo después de 12 hrs. de reacción.
- El producto de reducción parcial, es decir, el alcohol, es el producto principal a 6, 12 y 24 hrs. de reacción, obteniéndose 77%, 88% y 75% de rendimiento respectivamente.
- Después de 2 días de reacción el producto principal es el de alcano, obteniendo rendimientos de 54% y 96% a 48 y 96 hrs. respectivamente.



Gráfica 1. Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones estequiométricas.

5.4.2 CONDICIONES CATALÍTICAS.

Una vez evaluada la reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones estequiométricas, el siguiente paso fue evaluar la misma reacción en condiciones catalíticas: 50 equivalentes de di-2-piridil cetona más 1 equivalente de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, 60 psi H_2 , 150°C, tolueno, Fig 58.

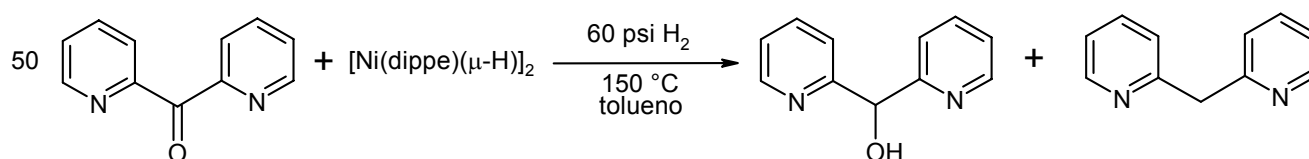
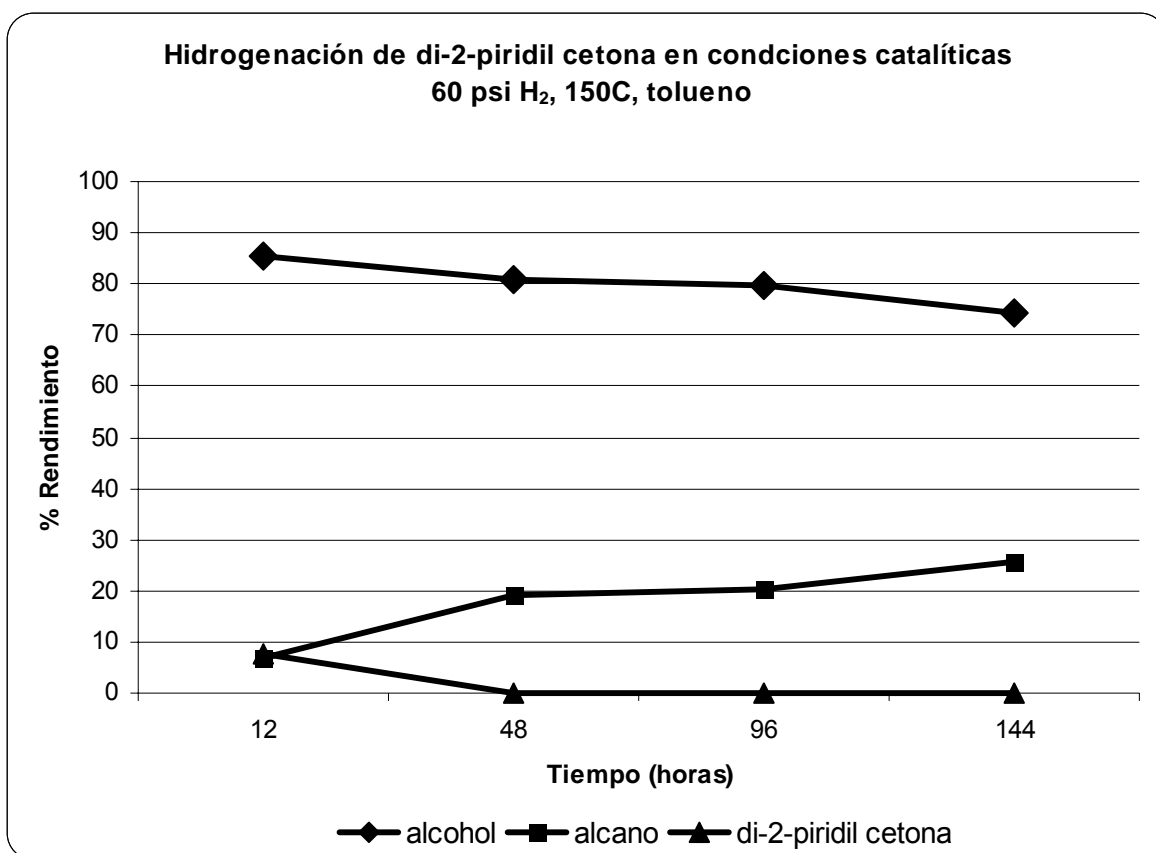


Fig. 58 Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones catalíticas.

Los resultados se muestran en la gráfica 2, en la cual se observa que bajo condiciones catalíticas, la obtención del producto de reducción parcial (alcohol) se obtiene como producto principal a 12, 48, 96 y 144 hrs. con rendimientos de 85.5%, 81%, 80% y 74% respectivamente, mientras que el producto de reducción total (alcano) se obtiene en rendimientos de 7%, 19%, 20% y 26% a los mismos tiempos de reacción.

En términos de tiempo de reacción, se puede decir que las reacciones realizadas en condiciones estequiométricas se ven favorecidas sobre las efectuadas en proporción catalítica, obteniendo en el primer caso selectividad a alguno de los productos a un tiempo de reacción dado, es decir, para obtener como producto principal al alcohol el tiempo de reacción ideal fué de 12 hrs. y para obtener como producto principal al alcano el tiempo fué de 144 hrs.; a diferencia de lo que se observa en condiciones catalíticas,

ya que para todos los tiempos de reacción evaluados (de 12 a 144 hrs.), el producto principal es el alcohol correspondiente indicando que la reacción es más lenta en condiciones catalíticas.

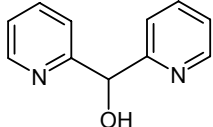
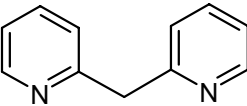
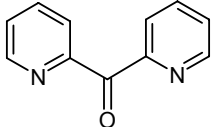


Gráfica 2. Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones catalíticas.

Considerando lo anterior y con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas para la obtención de cada uno de los productos de reducción, se evaluó un incremento en la temperatura de reacción (de 150°C a 220°C) para observar el efecto de ésta sobre la hidrogenación de di-2-piridil cetona.

Como se observa en la Tabla 2, el incremento en la temperatura, no favoreció la obtención de ninguno de los productos de hidrogenación debido a la descomposición del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-O,C-di-2-piridil cetona})]$ a mayor temperatura.

Tabla 2. Hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones catalíticas.

TIEMPO (DÍAS)	RENDIMIENTO (%)		
			
2	0	5	95
1	0	7	93

Condiciones de reacción: 50 equivalentes di-2-piridil cetona: 1 equivalente $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$, 60 psi H_2 , 220°C, tolueno.

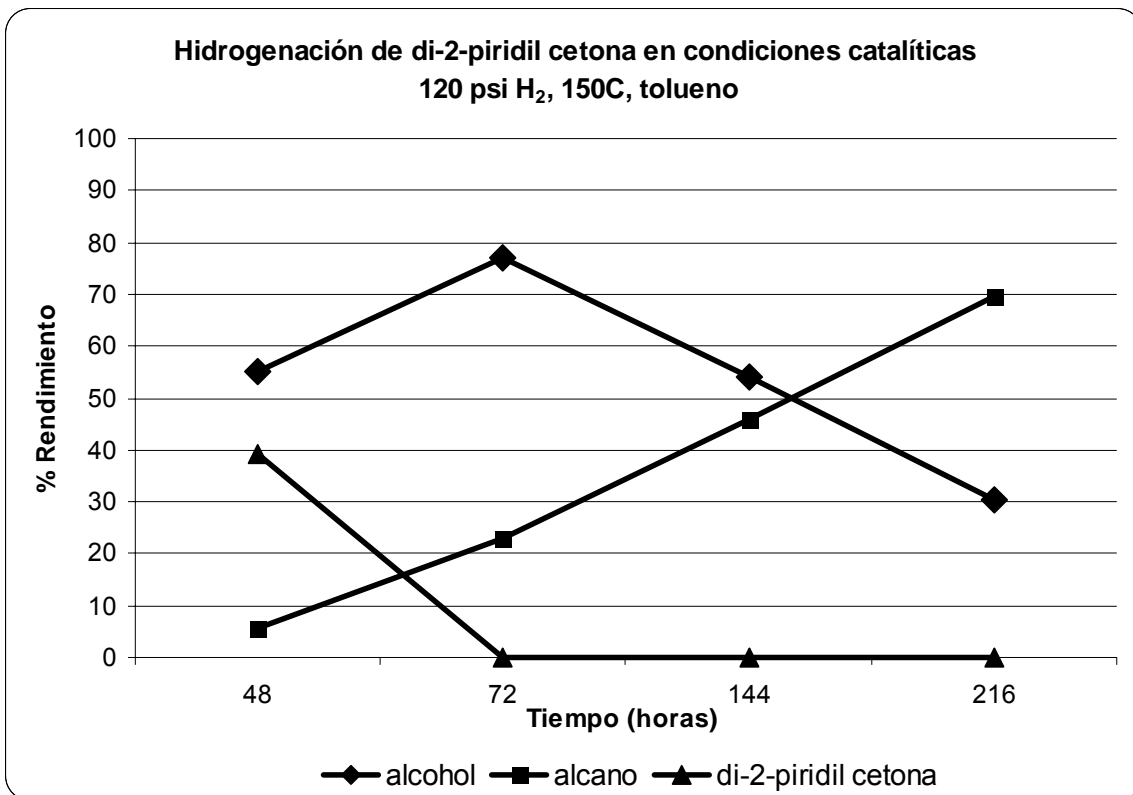
Como se describió previamente en la sección 5.1.1, el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-O,C-di-2-piridil cetona})]$ descompone a $[\text{Ni}(\text{dippe})]_2$, fosfina libre y al correspondiente óxido, los cuales son formas inactivas del catalizador, impidiendo que se lleva a cabo la reacción de hidrogenación sobre el sustrato di-2-piridil cetona.

Por lo que una vez establecida la temperatura óptima de reacción (150°C), el siguiente paso a evaluar fue el incremento en la presión de H_2 a 120 psi, mostrando los resultados de la grafica 3, en la cual se observa lo siguiente:

- Tomando como referencia las reacciones llevadas a cabo a 144 hrs. a dos diferentes presiones, se observa que empleando 60 psi de H_2 , gráfica 2, se obtiene 75% y 25% de alcohol y alcano, respectivamente y empleando 120 psi, gráfica 3, se

obtiene 55% de alcohol y 45% de alcano, indicando que al aumentar la presión de 60 psi a 120 psi hidrogeno a un mismo tiempo de reacción la formación del alcano se ve más favorecida.

- En estas condiciones de reacción (120 psi), es posible incrementar el rendimiento del alcano, obteniendo 70%, lo cual antes no se logró empleando una menor presión (60 psi).



Gráfica 3. Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones catalíticas.

- Se presume que el alcano es consecuencia de un segundo paso de hidrogenación del sustrato, un aumento en la presión de hidrógeno a 120 psi mejora el rendimiento

de obtención del alcohol que posteriormente es hidrogenado para dar el producto de reducción total (alcano), en mayor rendimiento.

Para la hidrogenación de di-2-piridil cetona para dar el alcohol y el alcano correspondientes se propone el mecanismo mostrado en la Fig 59: La reacción del dímero de níquel (I) con di-2-piridil cetona da origen a dos productos, el primero es el complejo quelato [(dippe)Ni(κ^2 -*N,N*-di-2-piridil cetona)] (A, 30%), el segundo complejo formado es [(dippe)Ni(η^2 -*O,C*-di-2-piridil cetona)] (B, 70%), producto de la coordinación η^2 del enlace C=O.

El complejo (B) sufre adición oxidativa de H₂ para formar el complejo dihidruro de Ni(II) (C), el cual mediante una adición 1,2 da origen al complejo hidruro-alcóxido (D). La eliminación reductiva de alcohol y una recoordiación del sustrato genera el complejo (E). En este paso, puede ocurrir la regeneración de la especie catalíticamente activa (B) a través de la eliminación del alcohol correspondiente y la entrada de una nueva molécula de sustrato di-2-piridil cetona; o la adición oxidativa del enlace R-OH para dar origen al complejo hidroxi-alquilo (F), que seguido de la adición oxidativa de hidrogeno forma un complejo octaédrico de Ni(IV) (G) el cual por eliminación de agua da el complejo alquil-hidruro (H). Finalmente, la eliminación reductiva del producto de reducción total para dar el alcano correspondiente, se da por la entrada de una molécula de sustrato di-2-piridil cetona o de otra molécula de alcohol para regenerar la especie catalíticamente activa (E) o (B) según sea el caso.

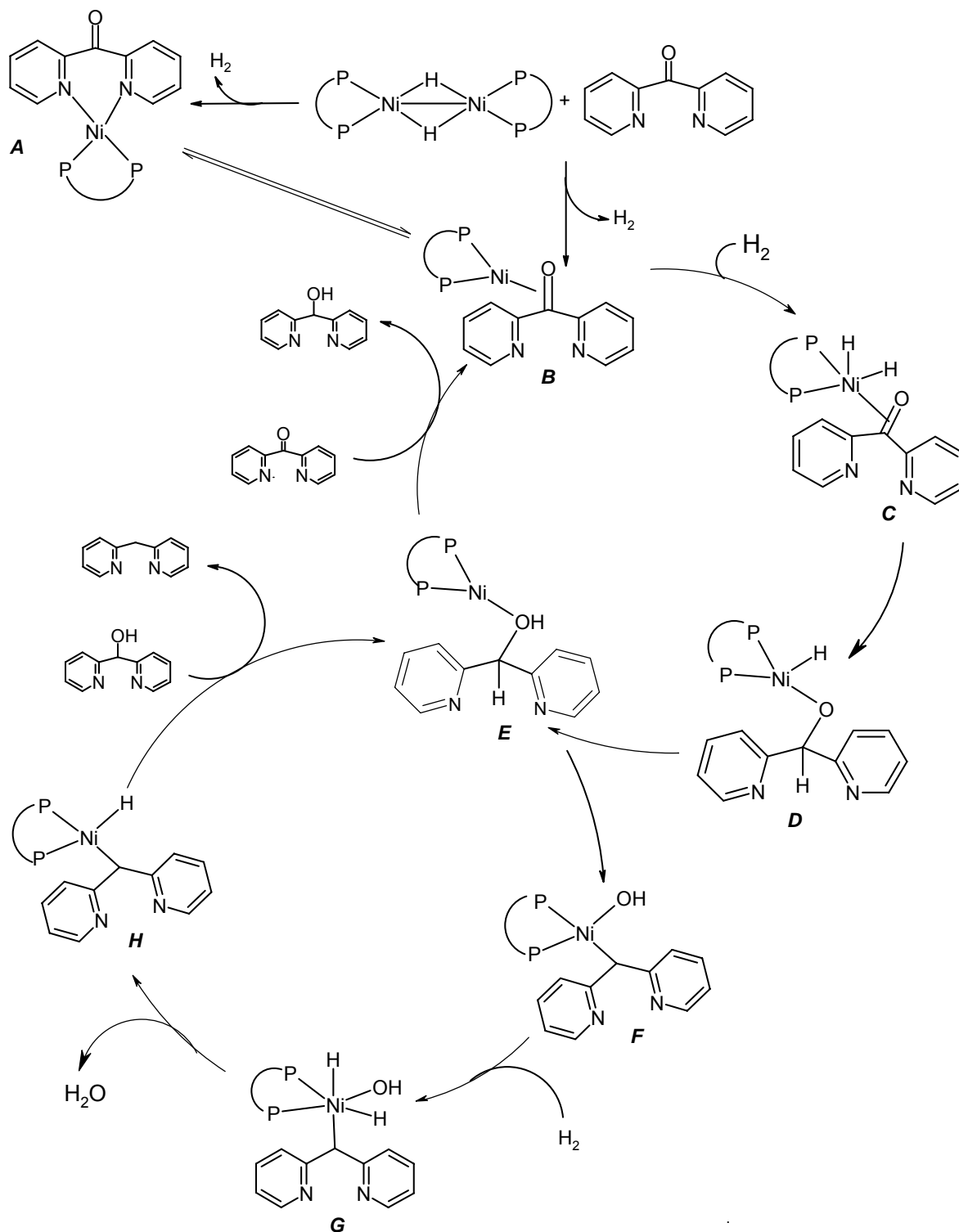


Fig. 59 Mecanismo propuesto para la hidrogenación catalítica de di-2-piridil cetona.

5.5 REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE BENZIL

5.5.1 CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS.

Debido a que el sustrato benzil posee dos grupos C=O, la reacción de hidrogenación de éste puede dar origen a más de dos productos de reducción, ya que como se observó con el sustrato di-2-piridil cetona, una vez formado el producto de reducción parcial del enlace C=O, una segunda reacción de reducción se puede llevar a cabo, formando el producto de reducción total del mismo enlace. Los productos de la reacción de hidrogenación de benzil y la secuencia en la que estos se obtendrían se ilustran en la Fig 60.

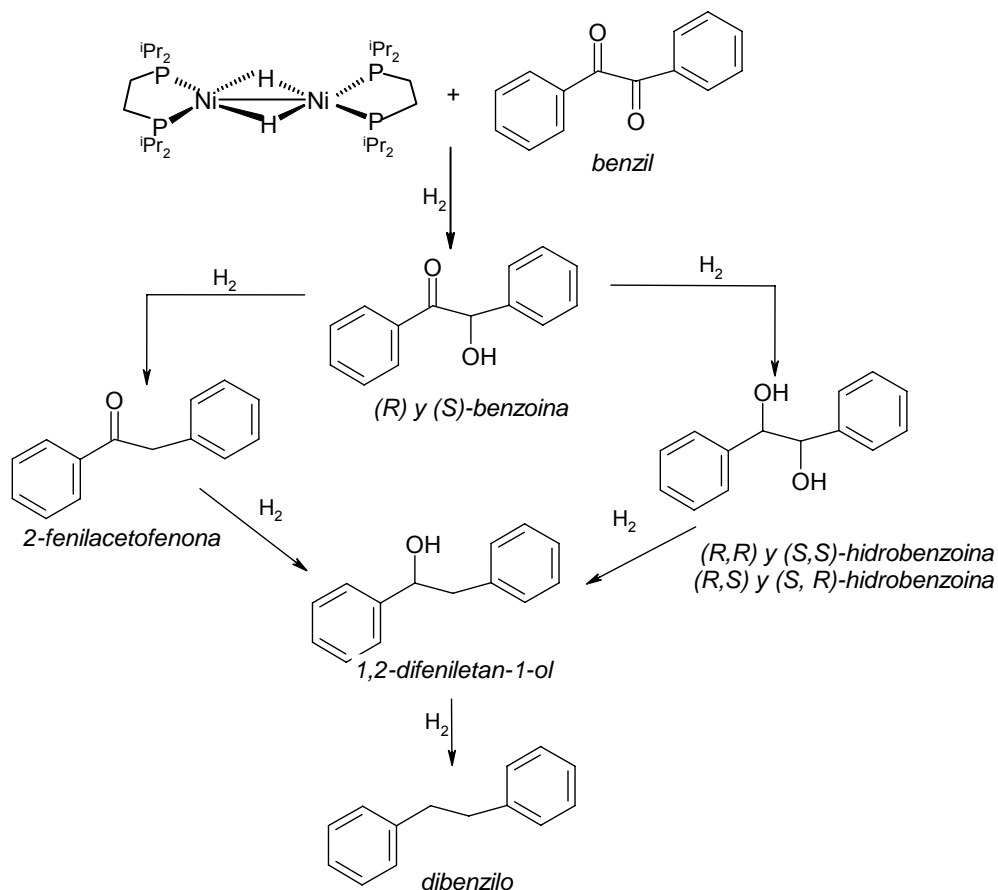


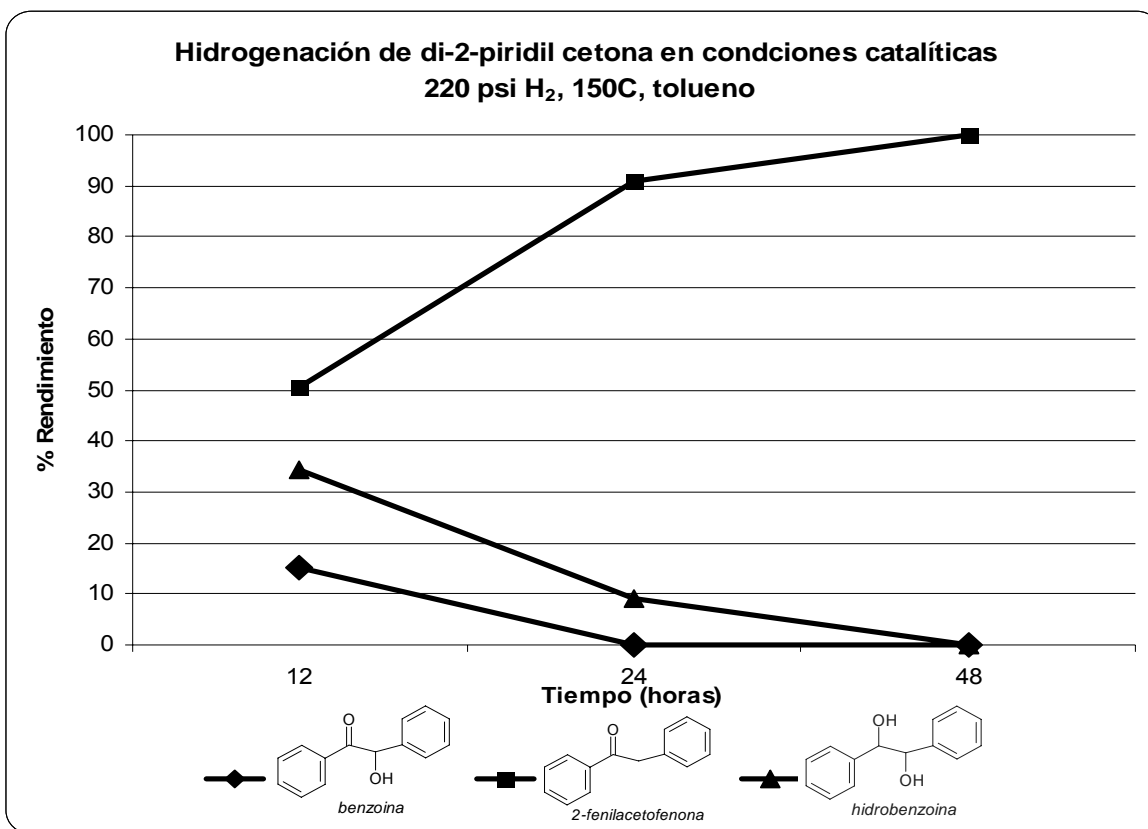
Fig. 60 Productos de la hidrogenación de benzil.

La reacción de hidrogenación de benzil en condiciones estequiométricas se realizó empleando los complejos previamente caracterizados en la sección 5.3, formandolos *in situ* a partir de la reacción de 1 equivalente del sustrato más 1 equivalente $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, para posteriormente presurizarse con 60 psi de H_2 y calentarse a 150°C utilizando tolueno como disolvente.

La cuantificación de los productos se efectuó empleando RMN ^1H , los cuales fueron aislados, purificados y caracterizados por completo por, RMN ^1H , RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y Masas, como se muestra en la sección A6 del anexo. Se comparó con los estándares comercialmente disponibles y en el caso de hidrobenczoína se tomo como referencia el trabajo de Ziffer e Imuta.⁵⁴

Los resultados de la grafica 4, muestran que en cantidades estequiométricas, la reacción de hidrogenación de benzil se lleva a cabo, obteniendo tres de los productos de reducción esperados: benzoina, 2-fenilacetofenona e hidrobenczoína con 100% de conversión de la materia prima en todos los tiempos de reacción.

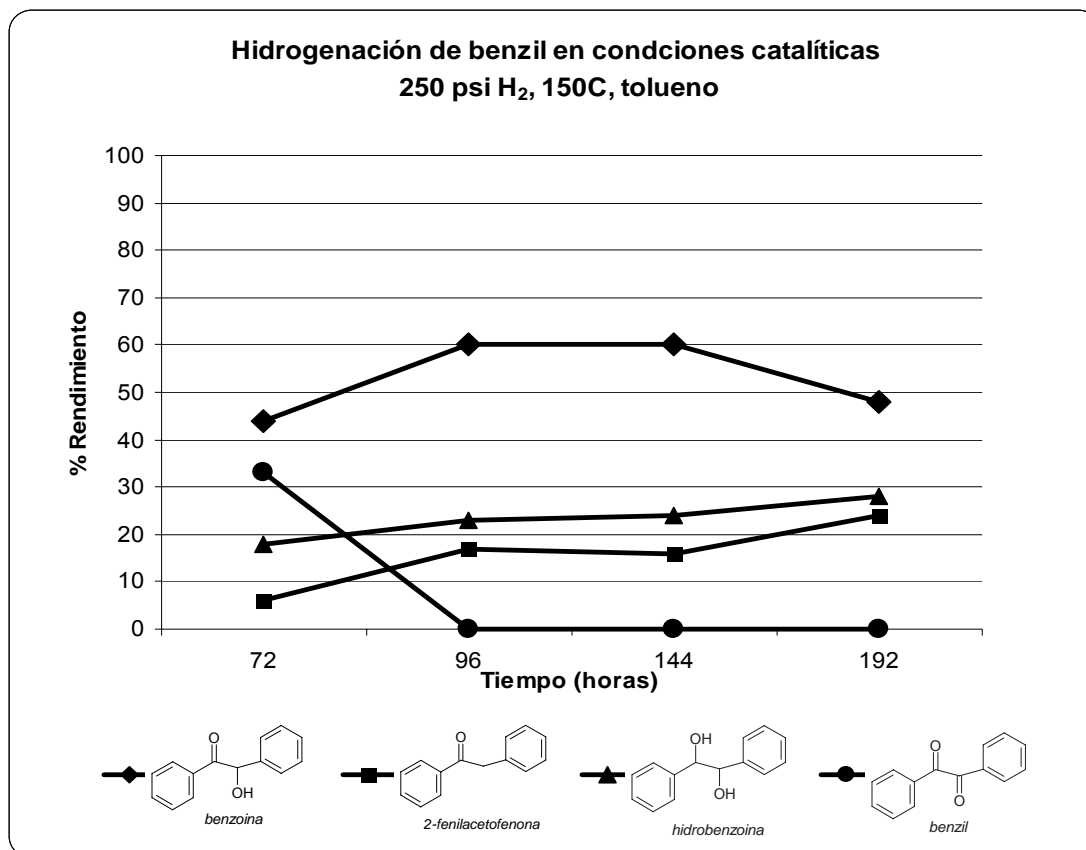
La selectividad hacia cada producto varía según el tiempo de reacción, obteniéndose a 12 hrs 15% de benzoina, 51% de 2-fenilacetofenona y 34% de hidrobenczoína. A mayores tiempos de reacción, el producto principal de la reacción es 2-fenilacetofenona en 91% y 100% a 24 y 48 hrs respectivamente, indicando que la selectividad hacia la reducción total de uno sólo de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ se favorece bajo estas condiciones.



Gráfica 4. Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones catalíticas.

Al incrementar la temperatura de reacción a 220°C, se observa la formación selectiva de uno de los productos con conversión total del substrato, Fig 61, sin embargo este mismo rendimiento y conversión se obtiene a menor tiempo (2 días) a una temperatura de 150°C, haciendo notar que el sistema se vuelve más lento con el aumento en la temperatura, tal como se observó en el caso de la hidrogenación de di-2-piridil cetona, lo cual puede deberse a la formación, a mayor temperatura, del producto de descomposición [Ni(dippe)₂].

Por lo anterior se consideró evaluar un mayor incremento en la presión del sistema, llevándolo hasta 250 psi de H₂ a una temperatura de 150°C, teniéndose los resultados de la gráfica 5, de la cual se puede decir lo siguiente:



Gráfica 5. Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones catalíticas.

- El tiempo para conversión total del sustrato es de 4 días.
- El principal producto a todos los tiempos de reacción es la benzoina, lo cual está de acuerdo con la secuencia de hidrogenación propuesta, Fig 60, en la que el primer producto a formarse es el de la reducción parcial de un grupo C=O.

- La hidrogenación de benzoina, da origen a dos productos diferentes, 2-fenilacetofenona e hidrobenzoina, los cuales también son observados, habiendo mayor selectividad, en todos los tiempos de reacción hacia la hidrobenzoina, indicando que la hidrogenación del segundo enlace C=O es más favorecida que la reducción del alcohol en la misma molécula de benzoina para formar 2-fenilacetofenona, Fig 63.

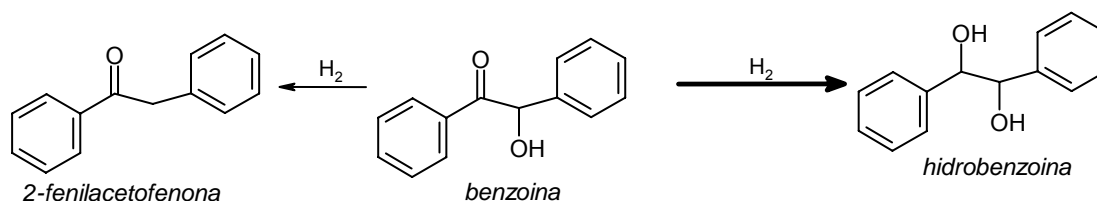
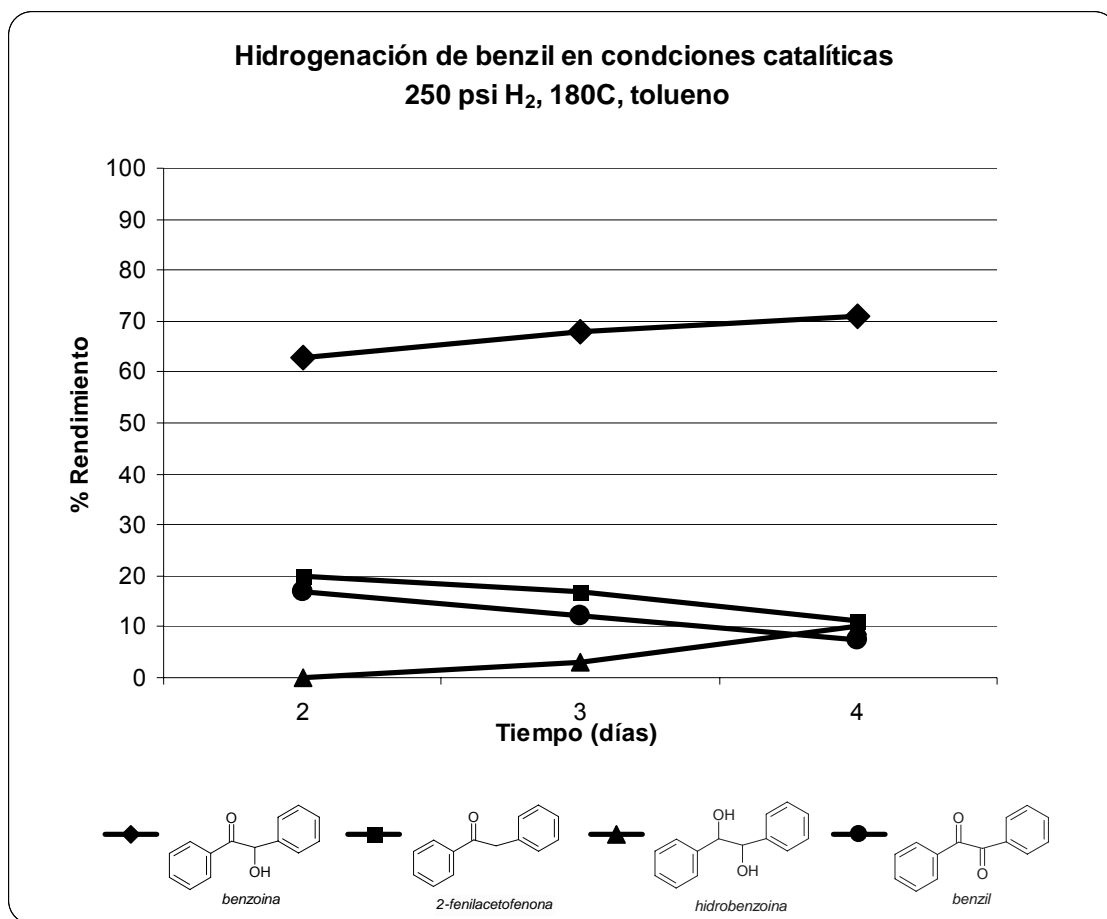


Fig. 63 Productos de hidrogenación la benzoina.

- Después de 96 y 144 hrs. de reacción, los rendimientos obtenidos hacia los productos (benzoina, 2-fenilacetofenona e hidrobenzoina) son muy similares. A un tiempo de reacción de 192 hrs., la hidrogenación del nuevo sustrato benzoina avanza, incrementando ligeramente los rendimientos de ambos productos de reducción (2-fenilacetofenona e hidrobenzoina), indicando que después de un periodo de inducción, la reacción de reducción de la benzoina puede seguir llevándose a cabo.

El aumento a 180°C en la temperatura de reacción bajo las condiciones establecidas en la reacción anterior, gráfica 6, muestra que aún a 96 horas de reacción hay 7.5% de materia prima remanente. La materia prima que sí reaccionó, da origen a los productos de reducción, obteniendo en este caso, mayores rendimientos de benzoina (77% a 96

hrs. de reacción) y menores rendimientos de los productos de la reducción de ésta: 2-fenilacetofenona (12% a 96 hrs. de reacción) e hidrobenczoína (11% a 96 hrs. de reacción). Lo anterior indica que a la temperatura de 180°C se favorece el ciclo catalítico de la reducción de un enlace C=O para formar benzoina sobre el ciclo en el que a benzoina formada es reducida a 2-fenilacetofenona e hidrobenczoína.



Gráfica 6. Reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona en condiciones catalíticas.

El mecanismo propuesto para la reducción de benzil se muestra en la Fig 64, con los siguientes pasos:

El dímero de Ni(I), reacciona con la dicetona para formar el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ (**I**) el cual evoluciona al complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ (**J**). Debido a que el primer producto de reducción observado es el correspondiente a la activación de un solo enlace C=O, se propone como siguiente intermediario al complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ (**K**), el cual mediante una reacción de adición oxidativa de H₂ da origen al complejo (**L**). Una reacción de adición 1,2 sobre (**L**) forma el complejo hidruro-alcóxido (**M**). Por eliminación reductiva de benzoina y la entrada de una nueva molécula de sustrato benzil puede ser regenerada la especie catalíticamente activa (**K**). Sin embargo, al existir otro enlace capaz de ser reducido dentro de la misma molécula, es posible la formación del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C-O,benzoina})]$ (**N**) y del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzoina})]$ (**O**). A partir de (**N**) se pueden seguir dos rutas, la primera es una adición oxidativa de H₂ para generar el complejo de Ni(II) (**P**) seguido de una adición 1,2 para formar el complejo alcóxido-hidruro (**Q**), el cual regenera la especie catalíticamente activa (**K**) después de la eliminación reductiva de hidrobzoina por la entrada de una nueva molécula de benzil.

Además de la adición oxidativa de H₂ sobre (**O**) también puede formarse el producto de adición oxidativa del enlace R-OH de la benzoina para generar el complejo hidroxialquilo (**R**), la adición oxidativa de H₂ sobre éste genera el complejo dihidruro de Ni (IV) (**S**), seguido de eliminación reductiva de H₂O para formar el complejo alquil-hidruro (**T**), a partir del cual se regenera la especie catalíticamente activa (**O**) por la entrada de una nueva molécula de benzoina y la eliminación reductiva de 2-fenilacetofenona.

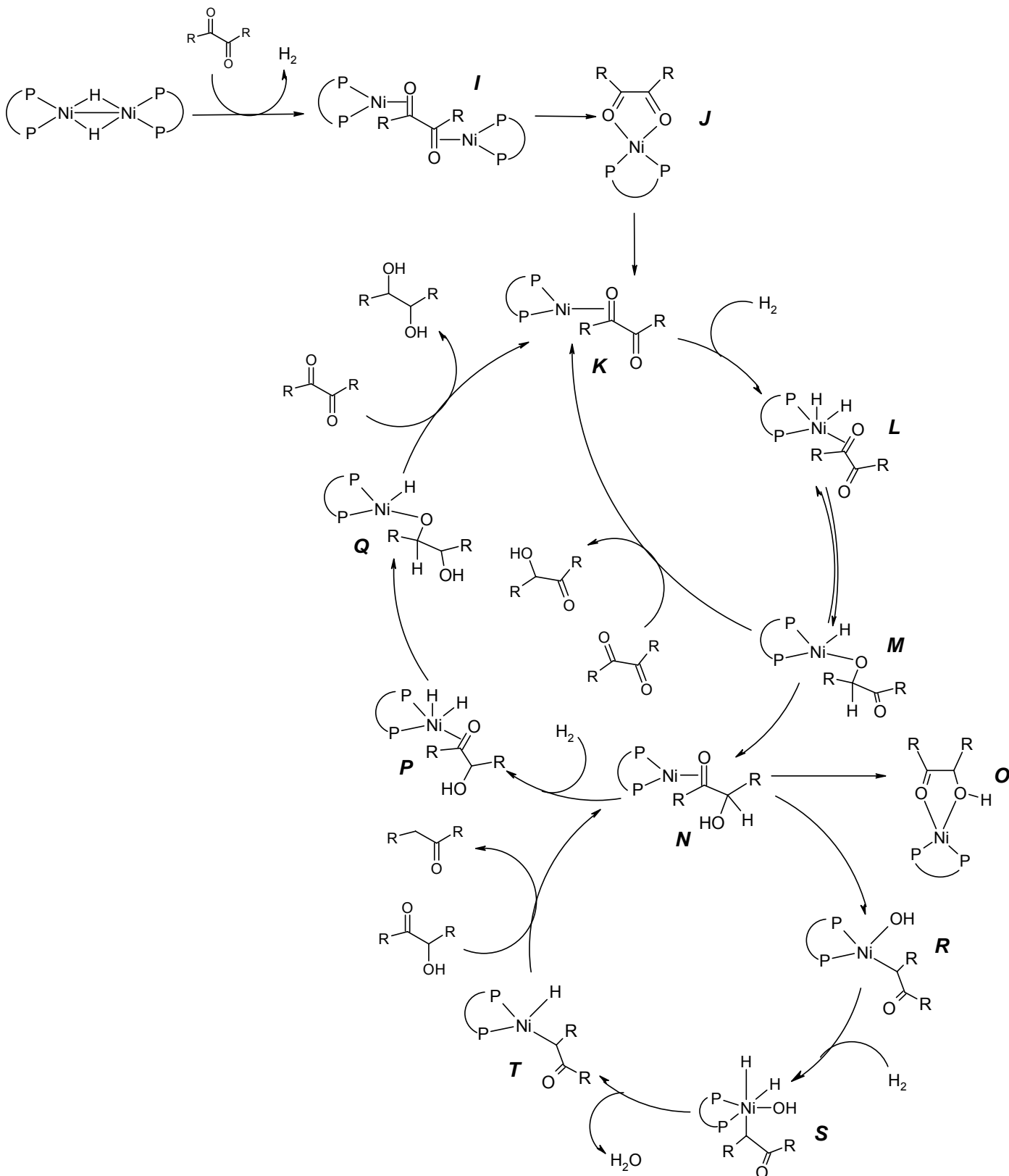


Fig. 64 Propuesta mecánica de la hidrogenación de benzil.

En virtud de que la reducción de benzil no se lleva a su totalidad hasta el producto dibenzilo, se consideraron diferentes posibilidades:

1. Todas las reacciones, tanto en condiciones estequiométricas como catalíticas, se llevaron a cabo con la mezcla *in situ* de los complejos $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ y $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ descritos con anterioridad en la sección 5.3, y aunque pudiera pensarse que el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ no sea activo en la reacción de hidrogenación. La actividad del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ aislado muestra los resultados de la Fig 65, indicando que éste, en efecto, es capaz de actuar como precursor catalítico.

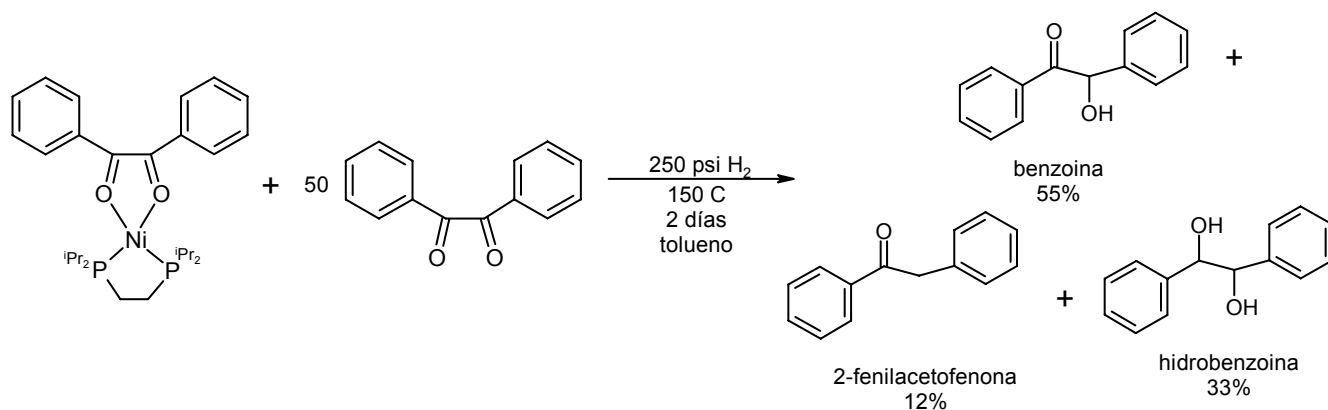


Fig. 65 Productos de hidrogenación la benzoina empleando como precursor el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$

2. El siguiente punto a evaluar fue la posibilidad de que el primer producto de reducción (benzoina) forme un complejo con el fragmento $[\text{Ni}(\text{dippe})]$ del medio, de modo que la estabilidad de éste sea el paso limitante en la hidrogenación a los subsecuentes productos. Al realizar la hidrogenación sobre el producto aislado bajo

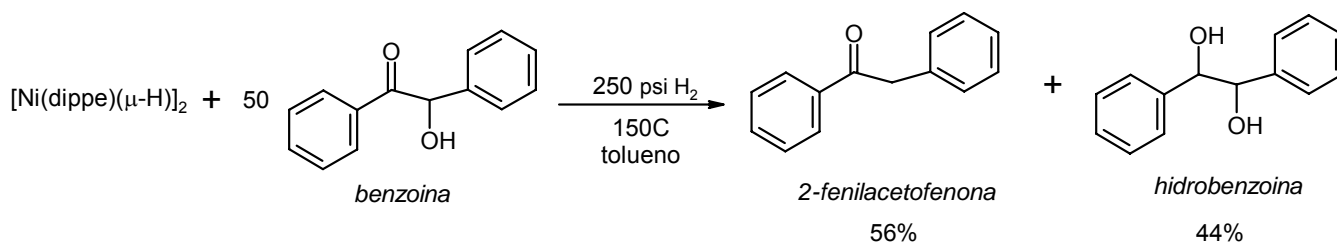


Fig. 66 Productos de hidrogenación a partir de benzoina.

- Se evaluó la reactividad de los productos de reducción parcial con el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ en benceno- d_6 . De manera inicial se empleo benzoina como ligante, Fig 67, observando como producto principal el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,O-benzoina})]$, el cual muestra en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos dobletes en 66.89 ppm y 63.61 ppm con $^2J_{\text{P-P}}$ de 62.62 Hz característica de un compuesto de Ni(0), ver Fig A7 del anexo.

Después de 4 días a temperatura ambiente hay un cambio en las señales en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, las señales anteriores desaparecen y dos nuevas son observadas, en proporción 1:1, ver Fig A8 del anexo: dos dobletes en 68.87 y 63.88 ppm con $^2J_{\text{P-P}}$ de 68.1 Hz correspondientes el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzoina})]$ y un singulete

en 79.14 ppm que pertenece al complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O,O,benzil})]$, el cual ha sido caracterizado por completo en la sección 5.3.1.

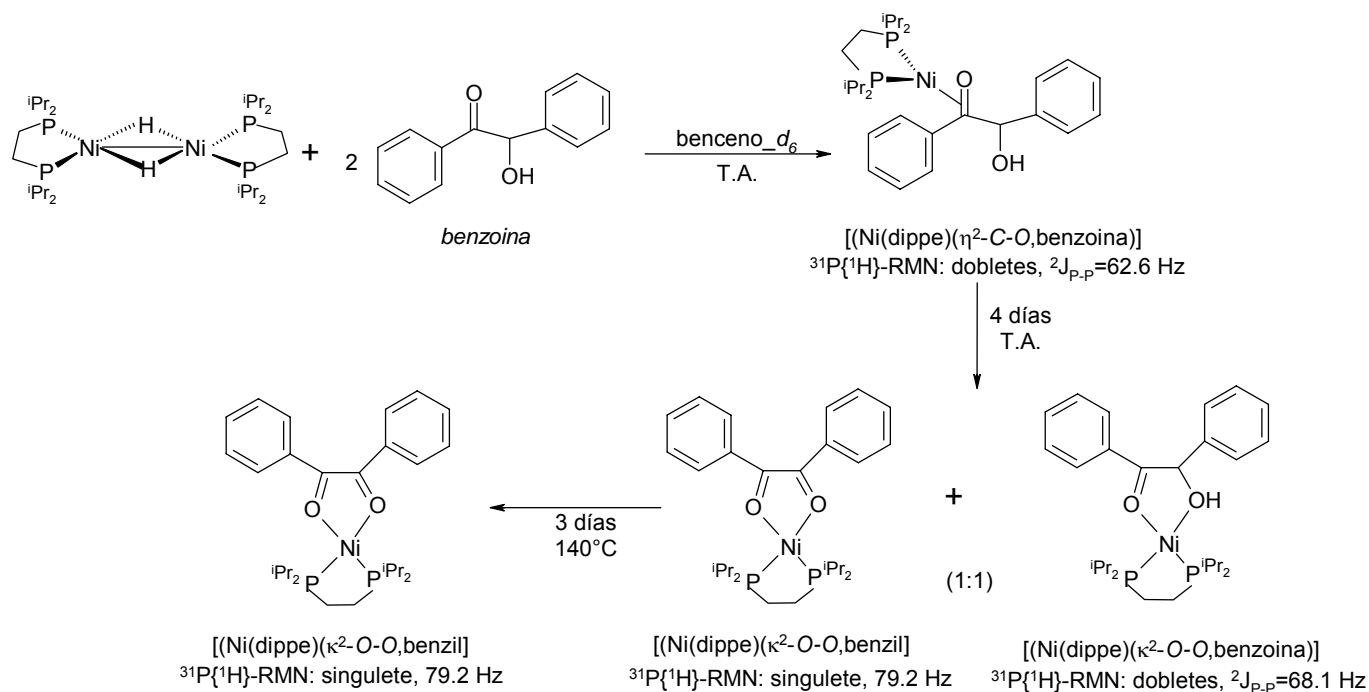


Fig. 67 Reactividad de benzoina con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$

Finalmente, el producto observado después de 72 hrs. a 140°C es $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O,O,benzil})]$, Fig A9 del anexo, indicando que hay una reacción de β -eliminación del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzoin})]$, la cual se ve favorecida a altas temperaturas como las empleadas, explicando porque no hay avance en la reacción hacia la hidrogenación total de benzil para formar 1,2 difenil-1-ol y/o dibenzilo a bajas presiones de H_2 . Lo anterior se confirma por RMN ^1H debido a la formación de H_2 en el seno de la reacción, proveniente de la β -eliminación.

Al emplear hidrobenczoína como sustrato, Fig 68, se observa en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, como producto mayoritario, al complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O, hidrobenczoína})]$ (singlete en 78.5 ppm) además de los complejos $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O, benzoina})]$ (dos dobletes en 69.1 y 63.9 ppm con $^2J_{\text{P-P}}$ de 67.9 Hz) y $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O, benzil})]$ (singlete en 79.15 ppm), los dos últimos anteriormente observados (ver Fig 67), y otro producto que pudiera ser asignado a $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^1\text{-O-O, benzil})]$.

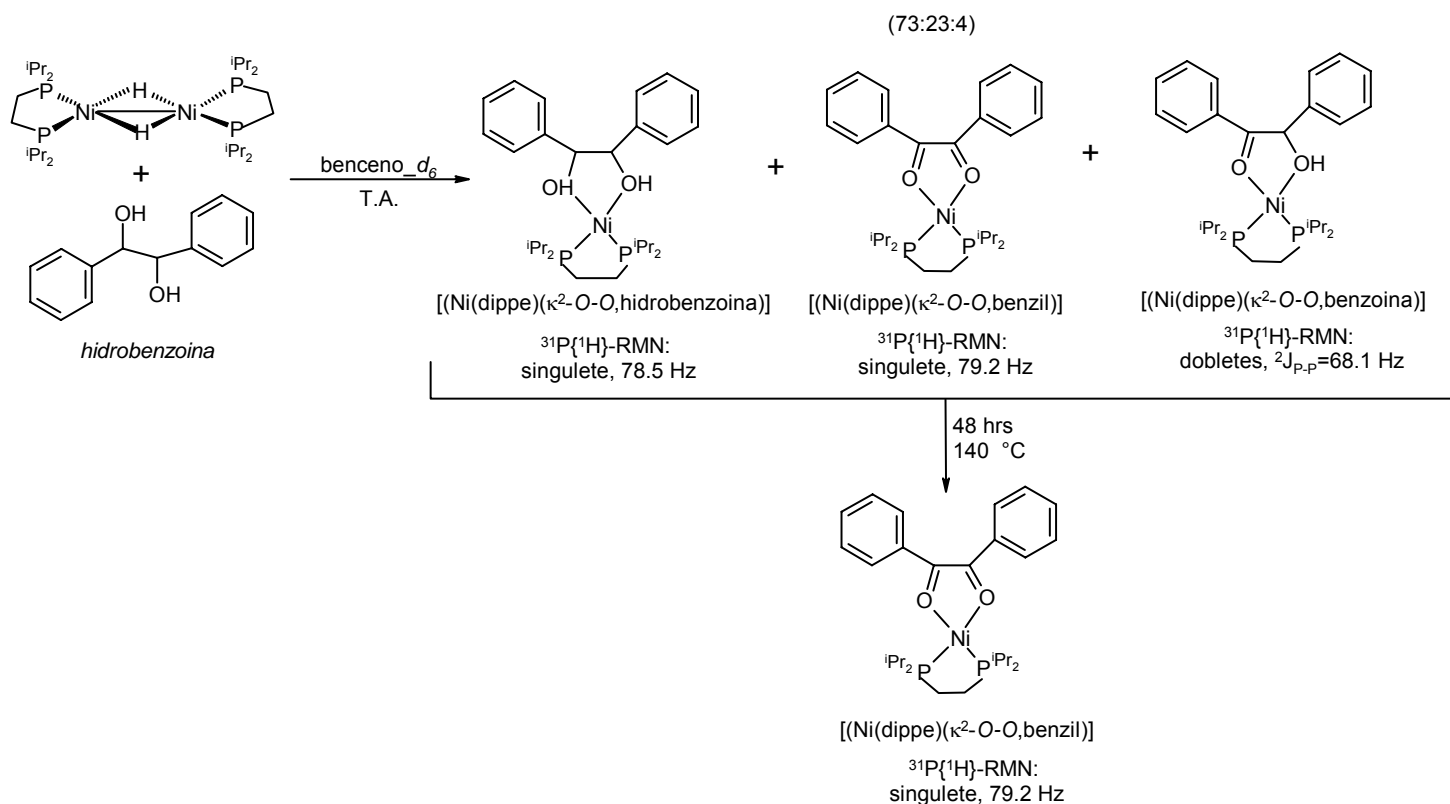


Fig. 68 Productos de hidrogenación la benzoina.

El complejo al que finalmente, después de 48 horas a 140°C , evolucionan todos los productos formados en la mezcla de reacción es $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O, benzil})]$ ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN: singlete en 79.15 ppm), Fig A10 del anexo, confirmado lo observado en el caso anterior, donde se empleó benzoina como sustrato. Se lleva a cabo una

reacción de β -eliminación sobre los productos de hidrogenación formados, aumentando los tiempos de reacción de obtención de los mismos y dificultando el avance de la reacción hasta la reducción total debido a la reversibilidad del sistema.

De manera que para favorecer la reacción de hidrogenación sobre la reacción de β -eliminación se aumentó la presión de hidrógeno, mostrando los resultados de la Fig 69, obteniendo mejores rendimientos para 2-fenilacetofenona e hidrobenczoína comparados con las reacciones anteriores.

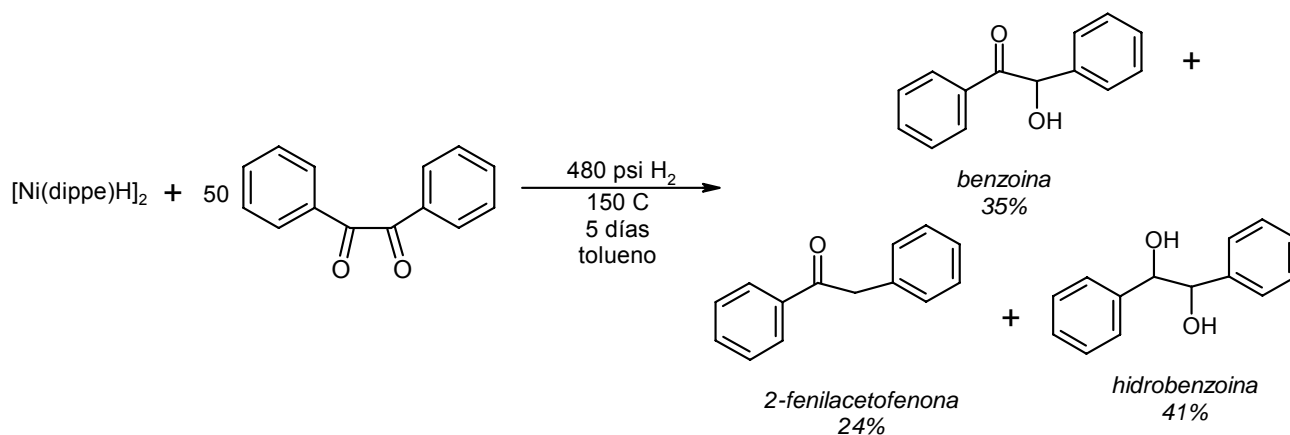


Fig. 69 Productos de hidrogenación la benzoina al usar 480 psi de presión de H₂

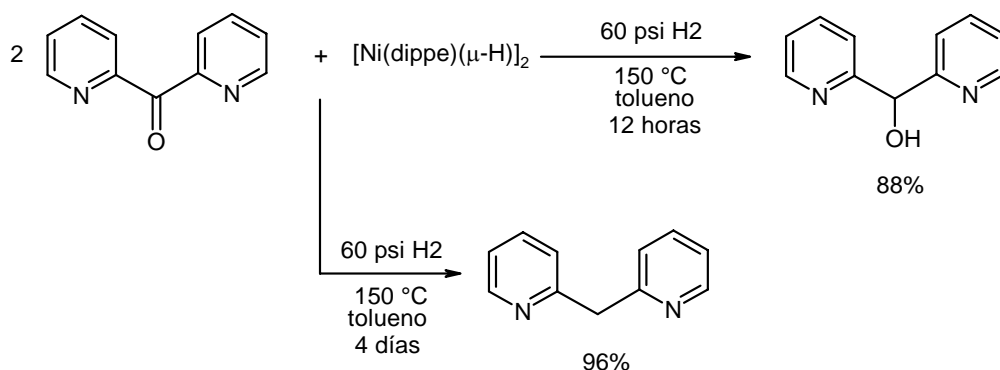
⁵²Edelbach, B. L., Lachiotte, R. J., Jones, W. D., Organometallics, 1999, 18, 4040.

⁵³Brown, C. J., Sadanaga, R., Acta. Cryst., 1965, 18, 158.

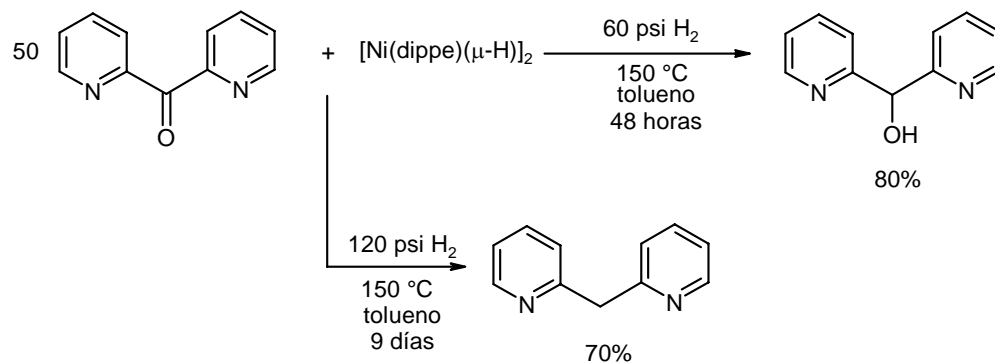
⁵⁴³Imuta, M., Ziffer., H., J. Org. Chem, 1978, 43, 3319.

6. CONCLUSIONES

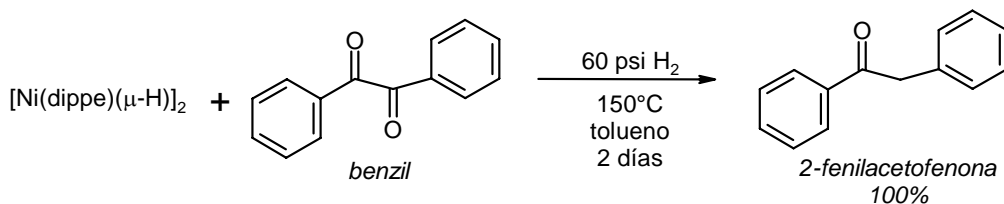
- Se logró la activación del enlace C=O presente en di-2-piridil cetona formando el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2, \text{C}, \text{O}\text{-di-2-piridil cetona})]$ (70%). También se observó la formación del complejo quelato $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2, \text{N}, \text{N}\text{-di-2-piridil cetona})]$ (30%).
- La mezcla *in situ* de los complejos anteriores se probó en la reacción de hidrogenación de di-2-piridil bajo condiciones estequiométricas y catalíticas. La obtención del productos de reducción parcial y total en condiciones estequiométricas a 100% de conversión del sustrato se logra con las siguientes condiciones:



- En condiciones catalíticas, las condiciones óptimas de reacción para la obtención de cada producto con 100% de conversión son:

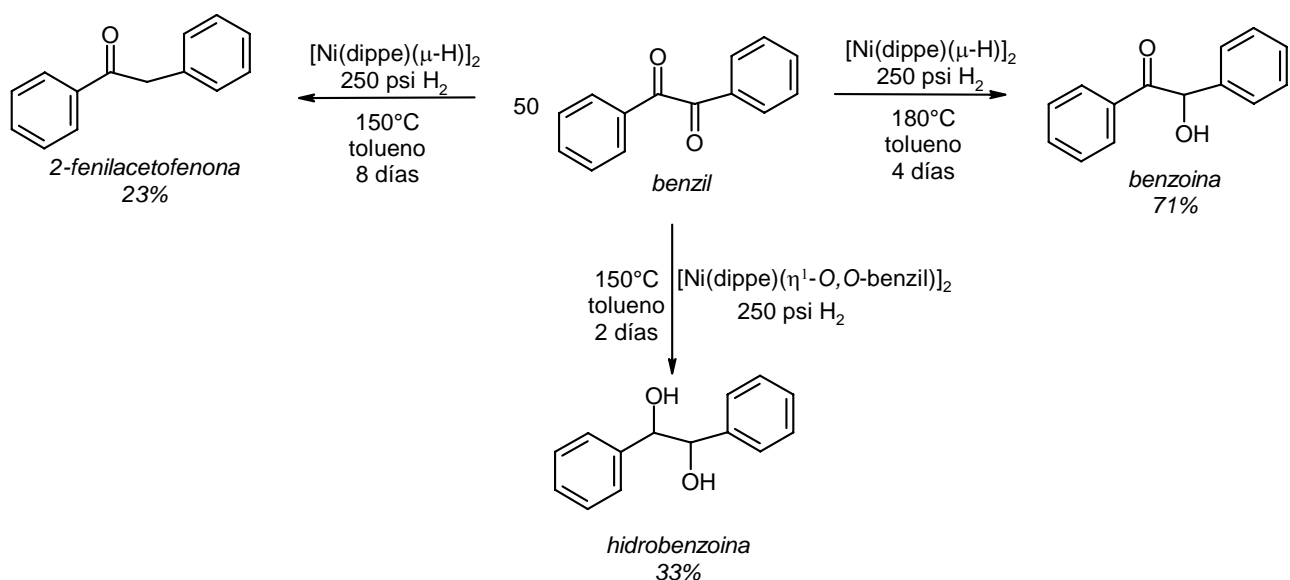


- Se propone un mecanismo para la hidrogenación de di-2-piridil cetona en el que se observa que los ciclos de reducción para dar ambos productos se llevan a cabo de manera simultánea, teniendo en común el intermediario $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^1\text{-O, alcohol})]$.
- El estudio de la reactividad de 2,2'-piridil con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ indica la formación del complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O, O-2,2'-piridil})]$, además de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, debido a la toxicidad de este último y por razones de seguridad, no se estudió la reacción de hidrogenación del sustrato.
- Los complejos $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O, O-benzil})]$ y $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C, O-benzil})]$, se obtienen en una relación 1:1 a partir de benzil y $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$. Ambos complejos muestran un incremento en la longitud del enlace $\text{C}=\text{O}$, en el primer caso debido a la formación de un enlace dativo entre el oxígeno y el níquel el cual se ve estabilizado por la formación de un quelato; en el segundo caso el aumento en el valor de la longitud del enlace se debe a la retrodonación del fragmento metálico a los orbitales de antienlace del CO.
- La mezcla *in situ* de los dos complejos anteriores se evaluó en la reacción de hidrogenación de benzil bajo condiciones estequiométricas y catalíticas. En condiciones estequiométricas, la reacción se lleva a cabo selectiva y cuantitativamente al producto 2-fenilacetofenona.



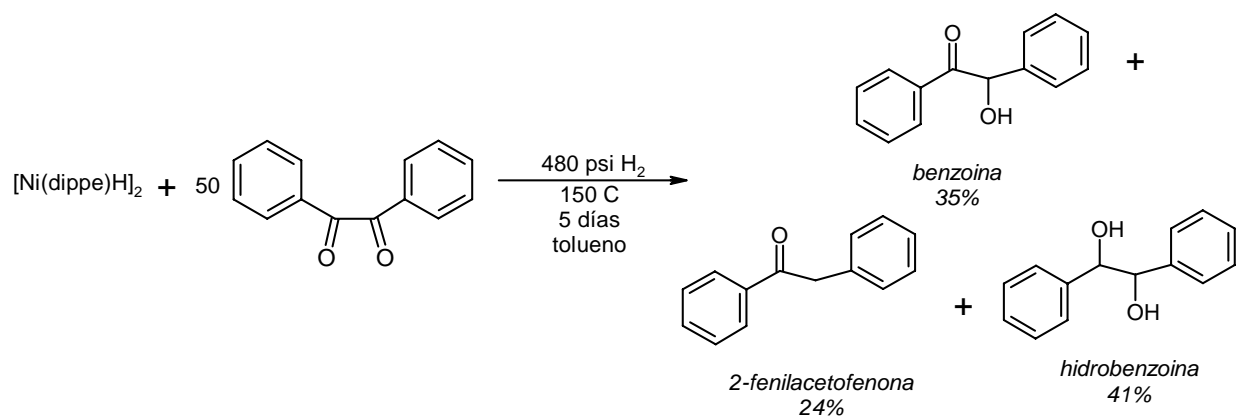
- En condiciones catalíticas, la presión de hidrogeno requerida para que la reacción de hidrogenación se lleve a cabo es de 250 psi. Los productos de reducción obtenidos son: benzoina, 2-fenilacetofenona e hidrobenzoina.

- Las condiciones que favorecen la formación de cada producto en proporciones catalíticas son:



- La reacción de β -eliminación de los productos obtenidos impide el avance de la reacción hasta la reducción total del sustrato a baja presión de H_2 , lo anterior se corroboró al evaluar la actividad de los productos hidrobenzoina y benzoina con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, obteniendo como producto final el complejo $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O}, \text{O-benzil})]$.

-
-
- La reacción de hidrogenación sobre benzil se favorece sobre la reacción de β -eliminación al incrementar la presión de hidrogeno a 480 psi, aumentando los rendimientos de los productos de doble reducción 2-fenilacetofenona e hidrobenzoína a menor tiempo.



- Finalmente, en este trabajo de tesis, se logró la activación y funcionalización de di-2-piridil cetona y benzil tanto en condiciones estequiométricas y catalíticas empleando un sistema de hidrogenación homogéneo utilizando complejos de Ni(0)-difosfina.

7. SECCION EXPERIMENTAL

7.1 METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN

Los disolventes grado reactivo adquiridos en Aldrich, fueron secados empleando sodio/benzofenona y destilados bajo flujo de argón antes de su uso. Todas las reacciones de síntesis de materias primas se realizaron utilizando las técnicas estándar Schlenk bajo la línea doble vacío/argón o empleando una caja seca MBraun; esta última se encuentra en condiciones de oxígeno y humedad altamente controladas (<1ppm).

La difosfina dippe⁵⁵ se sintetizó utilizando la técnica reportada en la literatura. Las cetonas y dicetonas fueron empleadas como se adquirieron en Aldrich.

Para identificar los complejos y productos por RMN, se utilizaron disolventes deuterados (benceno-*d*₆, THF-*d*₈, CDCl₃), los cuales fueron secados sobre malla molecular. Los espectros de RMN de ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} y ¹H se obtuvieron en un equipo Varian Unity 300 MHz. Los experimentos de ³¹P{¹H} y ¹H a temperatura variable fueron adquiridos en un equipo Varian Unity 400 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) de: RMN ¹H y ¹³C{¹H} se referenciaron a la señal residual del disolvente. Para RMN ³¹P{¹H} empleó H₃PO₄ como referencia externa.

Las reacciones de hidrogenación de los sustratos fueron llevadas a cabo en reactores del tipo mini reactor Parr® de 300 mL y 125 mL de acero inoxidable, los cuales fueron

cargados dentro de la caja seca antes descrita, el primero fue montado en su base para ser monitoreado mediante sensores de temperatura y presión, el segundo se montó en un baño de aceite con temperatura controlada.

El hidrogeno molecular 5.0 de ultra alta pureza empleado, fue adquirido en Praxair.

El análisis cuantitativo y cualitativo de los productos de la reacción de hidrogenación se realizó por $^1\text{H-RMN}$ CG-MS. Cabe señalar que algunos de los resultados cuantitativos obtenidos por $^1\text{H-RMN}$ se corroboraron empleando CG-MS.

El método de CG-MS empleado es el siguiente: columna capilar de 30m DB-5MS con un diámetro interno de 0.32 mm, flujo de argón de 40mL/min, calentamiento isotérmico a 60°C durante 2 minutos, seguido por un calentamiento a 15.7 °C/min durante 12.1 minutos hasta llegar a 250°C, manteniéndose estable a esta temperatura durante 14 minutos. También se empleó un espectrómetro de masas marca LECO, modelo: Pegasus 4D con Analizador másico: TOF (Tiempo de Vuelo)

Las determinaciones de difracción de rayos X de los complejos $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$ y $[(\text{Ni}(\text{dippe}))_2(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ fueron realizadas en un difractómetro BRUKER APEX SMART CCD con radiación monocromática de Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.7103 \text{ \AA}$)

7.2 SINTESIS DE [(dippe)Ni(μ -H)]

Para la obtención del dímero [(dippe)Ni(μ -H)]₂, se realizó la síntesis previa del compuesto [(dippe)NiCl₂], tomando como referencia las técnicas reportadas en la literatura,⁵⁶ Fig 70. La calidad y pureza de los productos fue corroborada vía RMN ³¹P{¹H} y ¹H (THF-*d*₈).

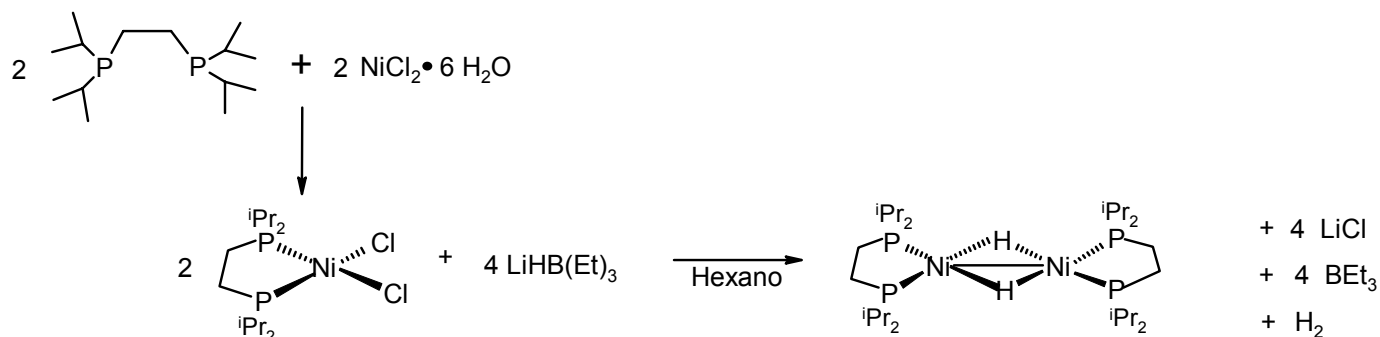


Fig. 70 Síntesis [Ni(dippe)H]₂

7.3 REACTIVIDAD DEL DIMERO DE NÍQUEL CON CETONAS Y DICETONAS: CONSIDERACIONES GENERALES.

7.3.1 REACTIVIDAD DEL DÍMERO [Ni(dippe)(μ -H)]₂ CON LA MONOCETONA: DI-2-PIRIDIL CETONA

En tubo de resonancia con válvula Young, se colocan 2 equivalentes de di-2-piridil cetona (9.3×10^{-5} mol, 0.017 gr) y se adiciona 1 equivalente (4.6×10^{-5} mol, 0.030 gr) de [Ni(dippe)(μ -H)]₂ en benceno-*d*₆, la reacción se monitorea por RMN ¹H y ³¹P{¹H} y se

realiza un seguimiento de estabilidad térmica en un baño de aceite controlado aumentando gradualmente la temperatura.

7.3.2 REACTIVIDAD DEL DÍMERO $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ CON DICETONAS: 2,2'-PIRIDIL Y BENZIL

En tubo de resonancia con válvula Young, se coloca 1 equivalente la dicetona correspondiente (4.6×10^{-5} mol) y se adiciona 1 equivalente de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ (4.6×10^{-5} mol) en benceno- d_6 ó THF- d_8 , la reacción se monitorea por RMN ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a diferentes tiempos y temperaturas de reacción. Los seguimientos de estabilidad térmica se realizaron en un baño de aceite controlado.

El esquema de la Fig 72, muestra la ruta de separación seguida en la reacción de 2,2'-piridil con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ Fig 71, realizada en condiciones preparativas, es decir, en un matraz Schlenk se colocó 1 equivalente (1.5×10^{-4} mol) de dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ más 1 equivalente (1.5×10^{-4} mol) de 2,2'-piridil en tolueno a temperatura ambiente.

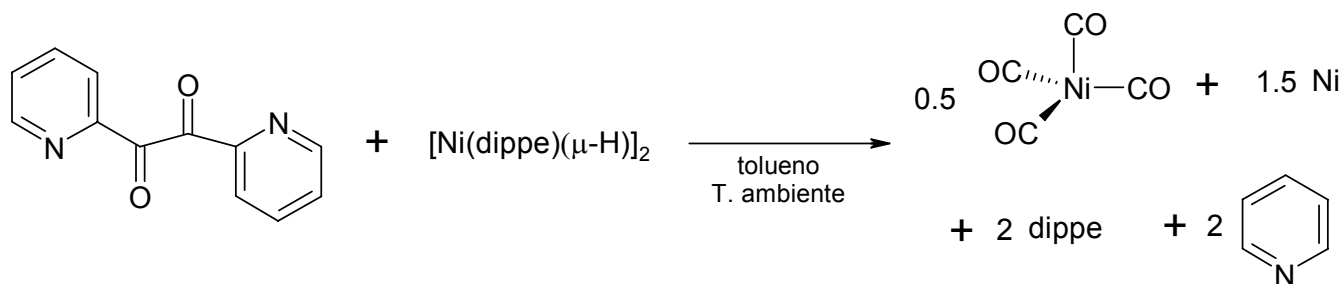


Fig. 71 Reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con 2,2'-piridil

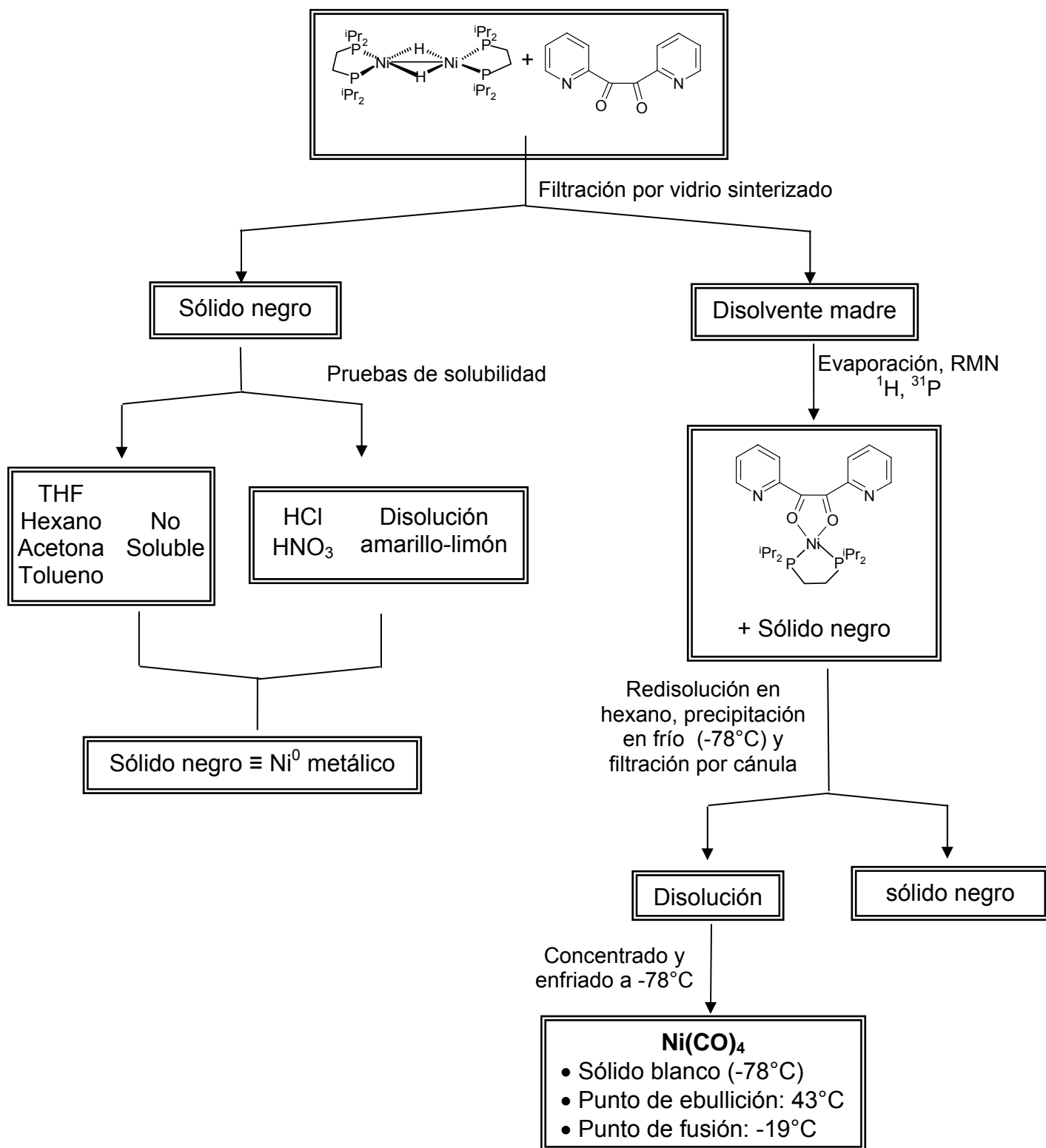


Fig. 72 Esquema de la separación de la reacción de [Ni(dippe)(μ-H)₂] más 2,2'-pidiril

7.4 REACCIÓN DE HIDROGENACION Y CONSIDERACIONES GENERALES.

7.4.1 HIDROGENACIÓN DE DI-2-PIRIDIL CETONA.

Las reacciones se llevan a cabo en un mini reactor Parr® de 125 mL de acero inoxidable con las especificaciones antes mencionadas.

- a) Condiciones estequiométricas: 2 equivalentes (1.6×10^{-4} mol, 0.029 gr) de di-2-piridil cetona y se adiciona 1 equivalente (7.8×10^{-5} mol, 0.050 gr) del precursor $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, empleando como disolvente tolueno.
- b) Condiciones catalíticas: se emplean 50 equivalentes (7.8×10^{-4} mol, 0.142 gr) de di-2-piridil cetona y se adiciona 1 equivalente (1.55×10^{-5} mol, 0.010 gr) del precursor $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, empleando como disolvente tolueno.

7.4.2 HIDROGENACION DE BENZIL.

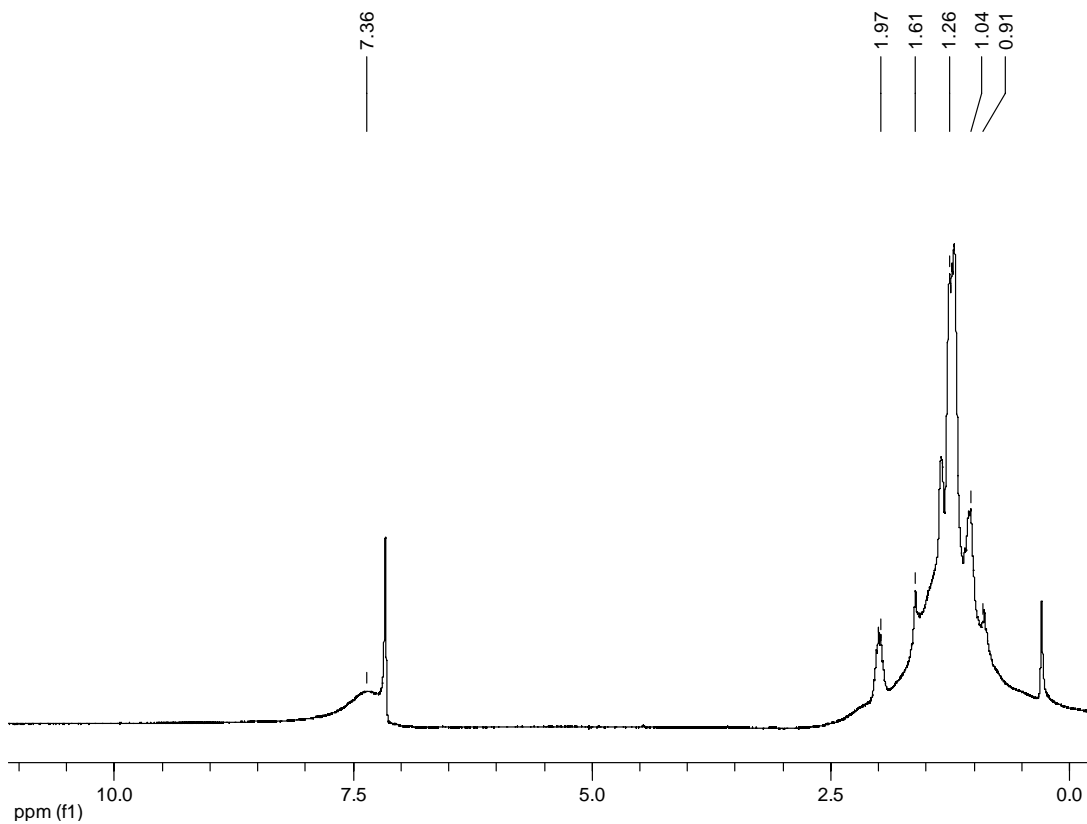
Se empleó un mini reactor Parr® de 300 mL de acero de características previamente mencionadas.

- a) Condiciones estequiométricas: se colocan un mini reactor Parr® de 300 mL de acero inoxidable 1 equivalente (7.8×10^{-5} mol, 0.016 gr) de benzil y se adiciona 1 equivalente (7.8×10^{-5} mol, 0.050 gr) del precursor $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, empleando como disolvente tolueno.
- b) Condiciones catalíticas: se emplean 50 equivalentes (7.8×10^{-4} mol, 0.163 gr) de benzil cetona y se adiciona 1 equivalente (1.55×10^{-5} mol, 0.010 gr) del precursor $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, empleando como disolvente tolueno.

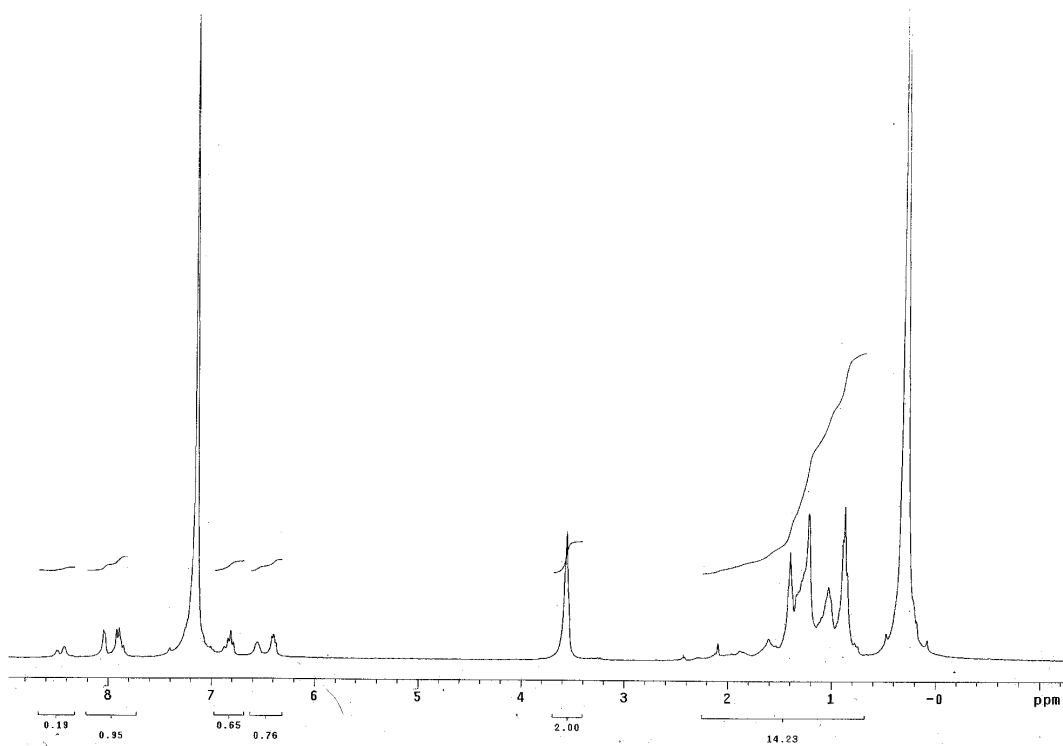
⁵⁵Cloke, F.G.N., Gibson, V. C., Green, M. L. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 2227.

⁵⁶ McAuliffe, C. A., Meek, D. W., *Inorganic chemistry*, **1969**, 8, 4, 904; Vicic, D. A., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10855.

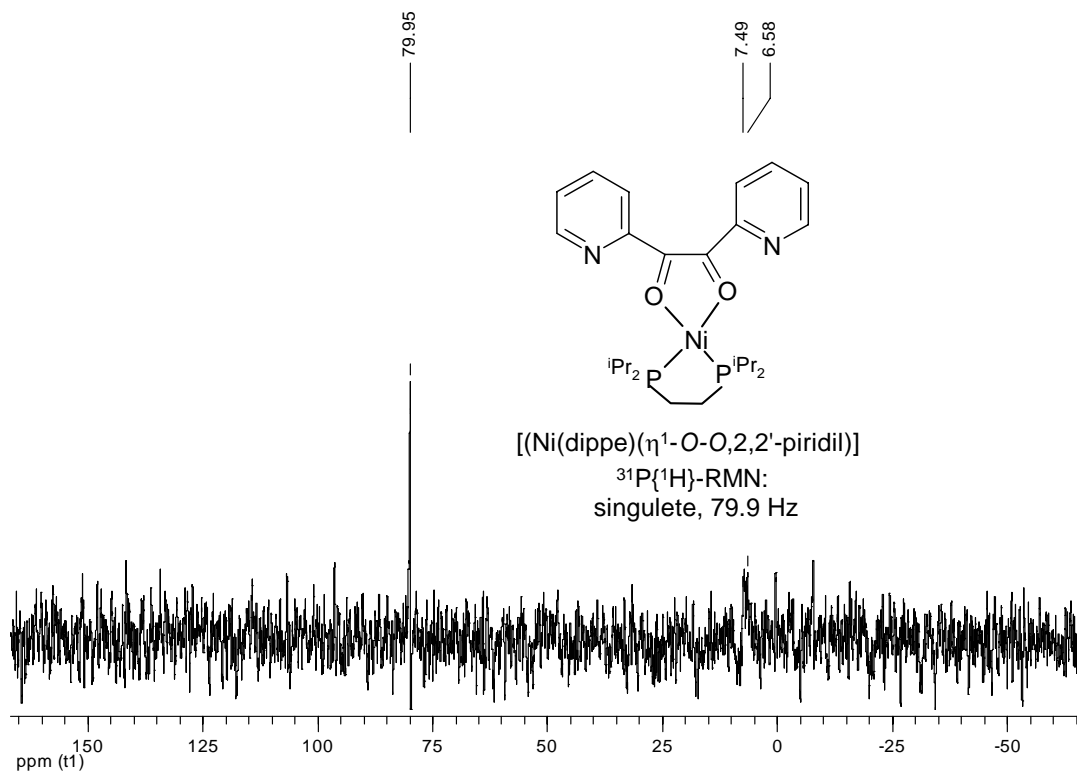
Anexo



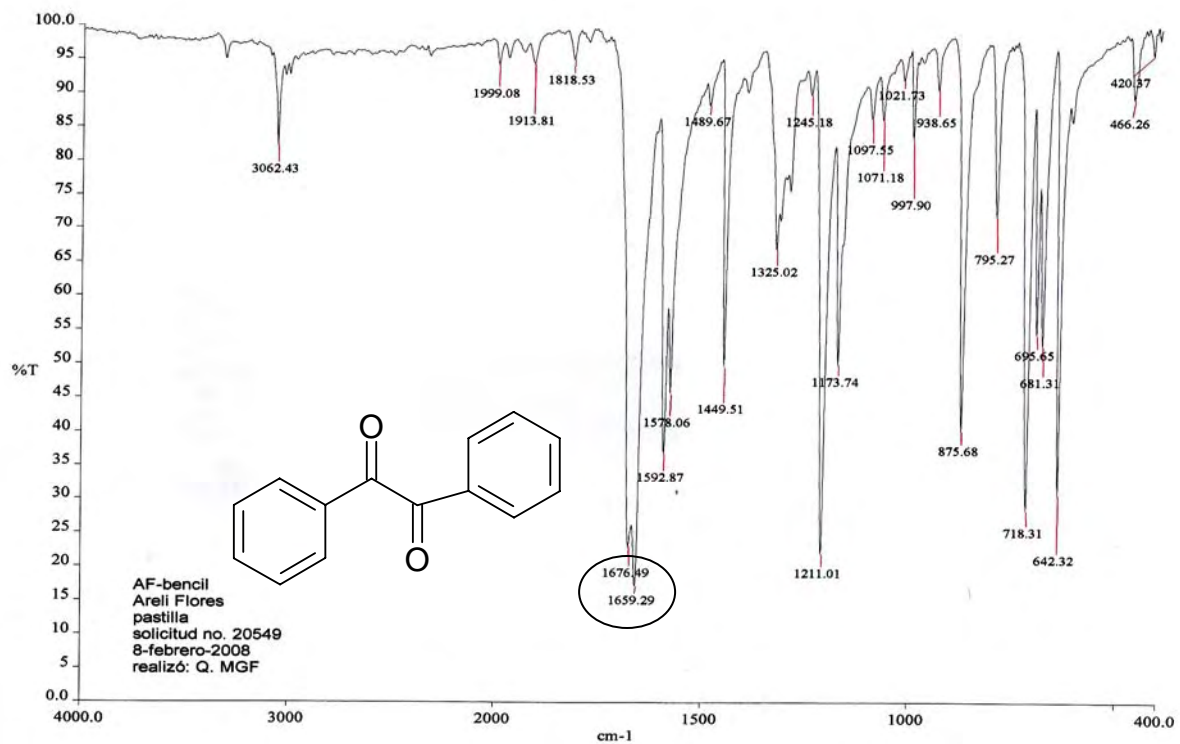
A1. RMN ^1H de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ más 2,2'-piridil, benceno- d_6



A2. RMN ^1H de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ más 2,2'-piridil, benceno- d_6

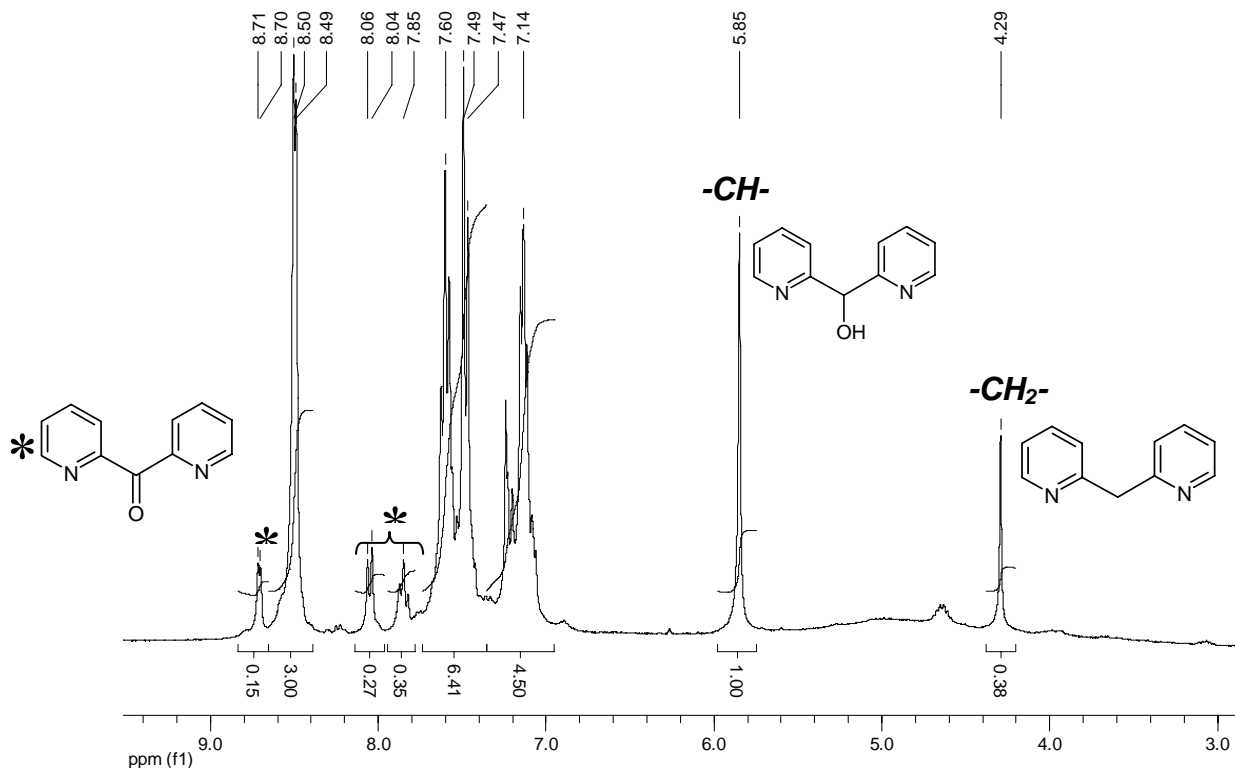


A3. RMN ^1H de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ más 2,2'-piridil, benceno- d_6



A4. IR benzil en pastilla de KBr.

A5. Caracterización de los productos de hidrogenación de di-2-piridil cetona.



Scan: 150 Seg: 1 Group: 0 Retention: 2.49 RIC: 0 Masses: 0-0
 Plotted: 150 to 1500 Range: 1 to 1686 100% = 16071468

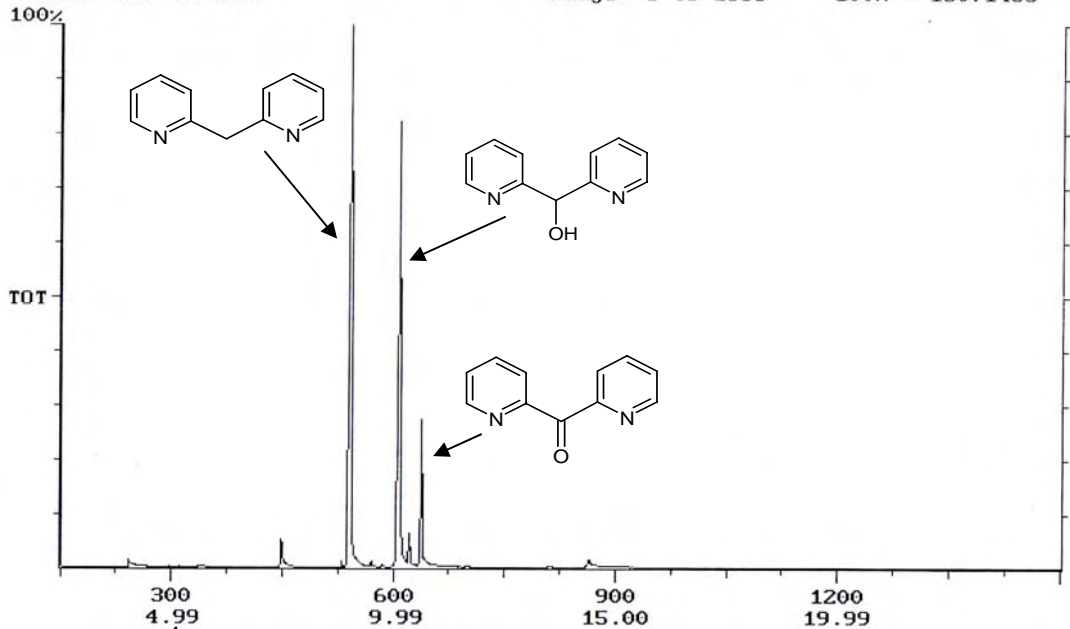


Fig. A5.1 RMN ¹H (CDCl₃) y CG.MS de la reacción de hidrogenación de di-2-piridil cetona.
 Condiciones: 2 eq. Di-2-piridil cetona: 1 [Nidippe](μ-H)₂, 6 horas, 60 psi H₂, 150°C, tolueno.

Scan: 546 Seq: 1 Group: 0 Retention: 9.09 RIC: 374875 Mass: ~~170~~
Pks: 133 Base Pk: 170 Int: 131870 100.00% = 131870

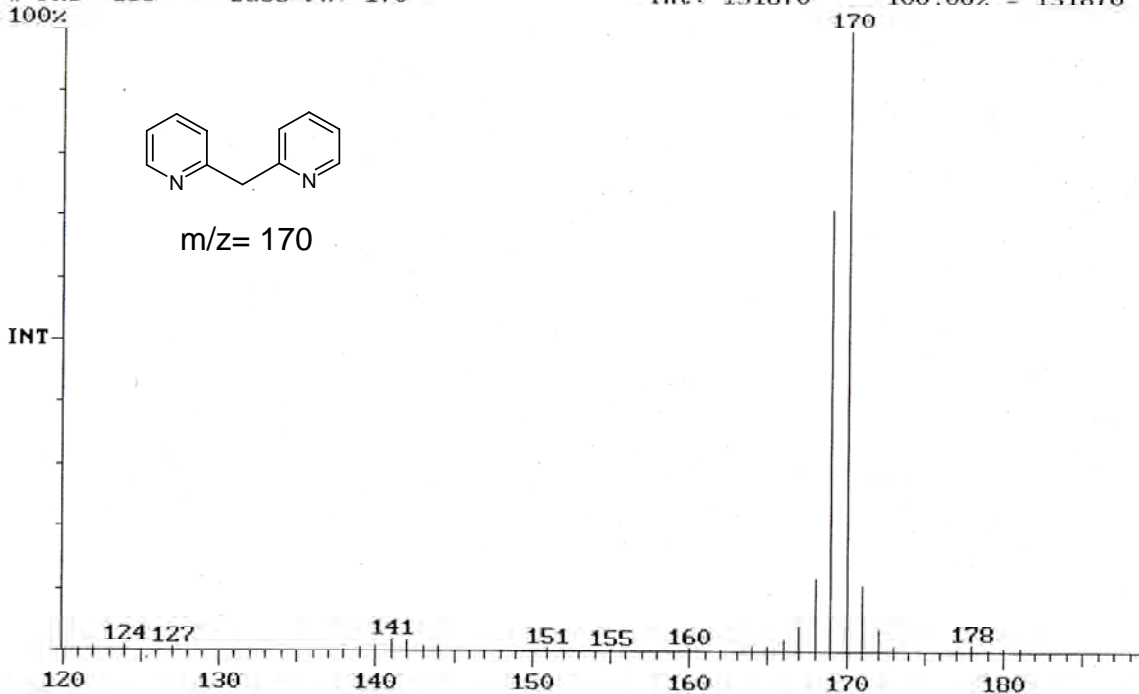


Fig.A5.2 MS del producto de reducción parcial, alcohol.

Scan: 602 Seq: 1 Group: 0 Retention: 10.03 RIC: 77653 Mass: ~~186~~
Pks: 125 Base Pk: 169 Int: 20072 100.00% = 20072

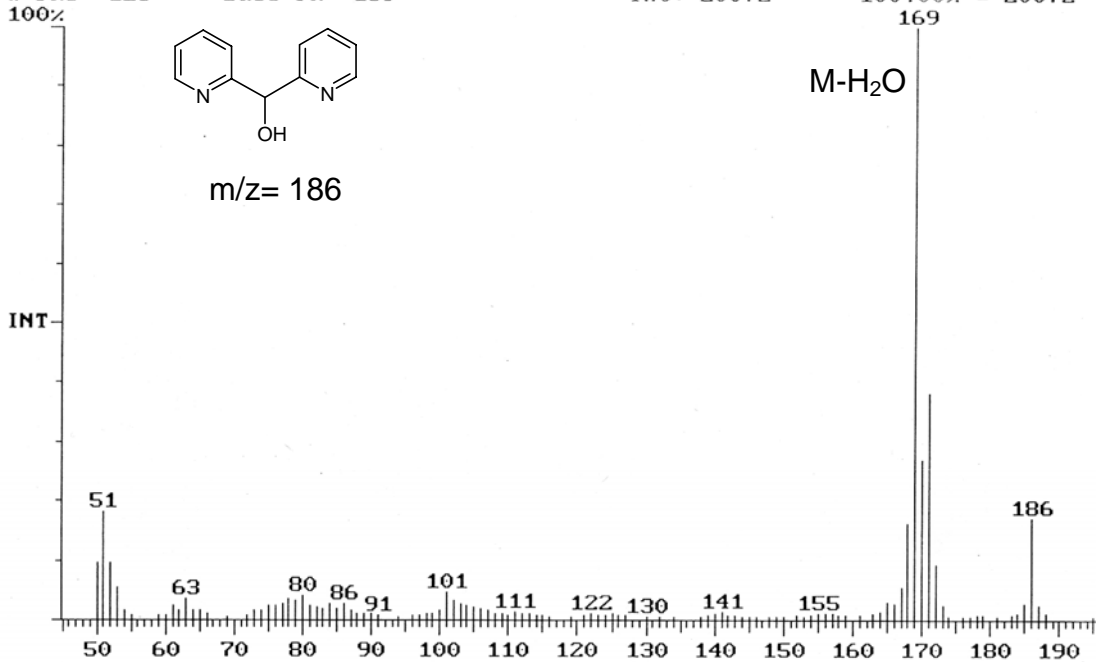


Fig.A5.3 MS del producto de reducción parcial, alcohol.

A6. Aislamiento y purificación de los productos de hidrogenación de benzil.

La separación de los productos se realizó por cromatografía en columna sobre sílica gel empleando una mezcla 80:20 de hexano:acetato de etilo. En la primera fracción se obtiene 2-fenilacetofenona, en la segunda benzoina y finalmente hidrobenzoína en la tercera fracción.

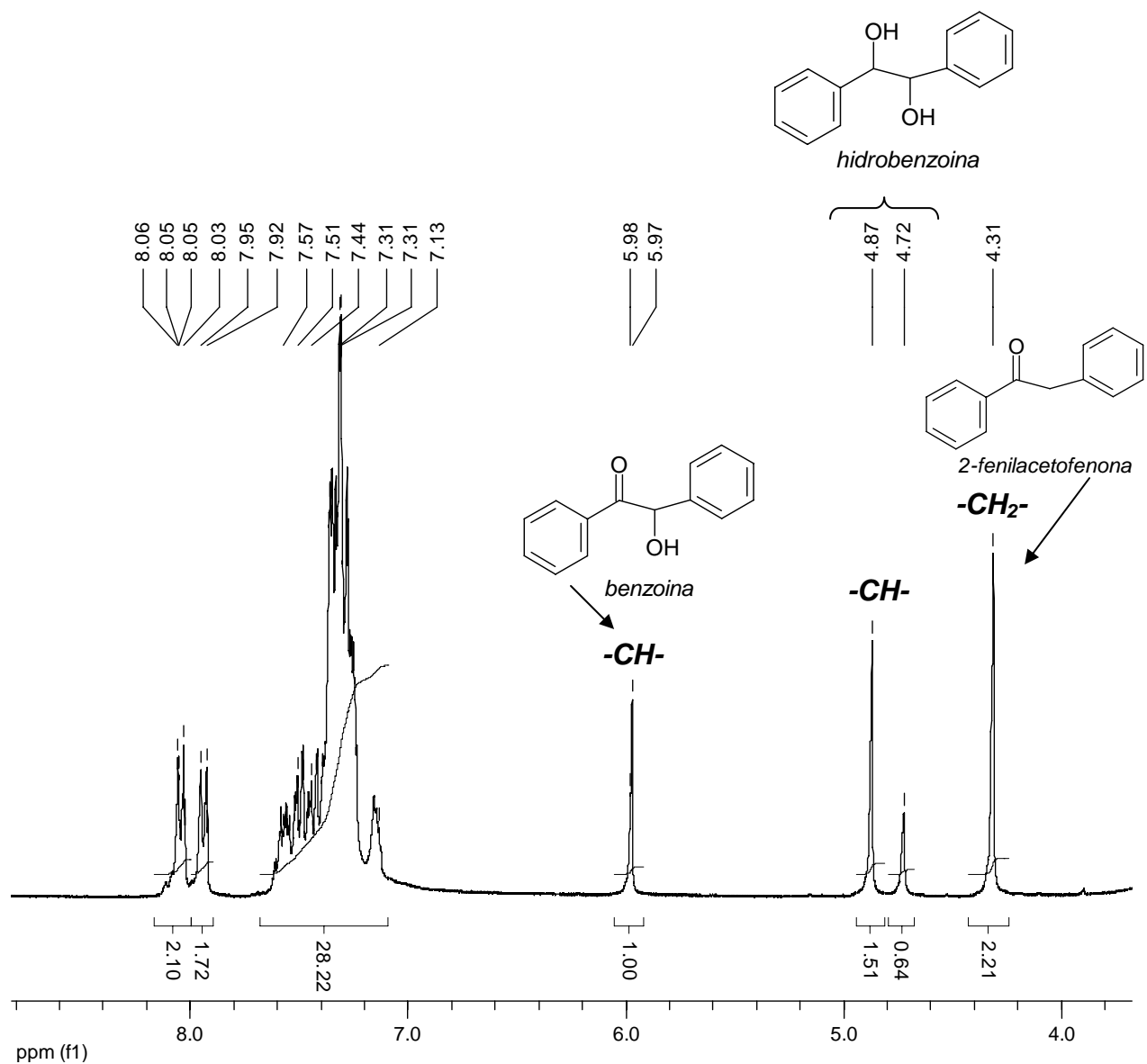


Fig. A6.1 $^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ de la reacción de hidrogenación de bezil. Condiciones: 50 eq. benzil: 1 $[\text{Nidippe}](\mu\text{-H})_2$, 6 días, 250 psi H_2 , 150°C, tolueno.

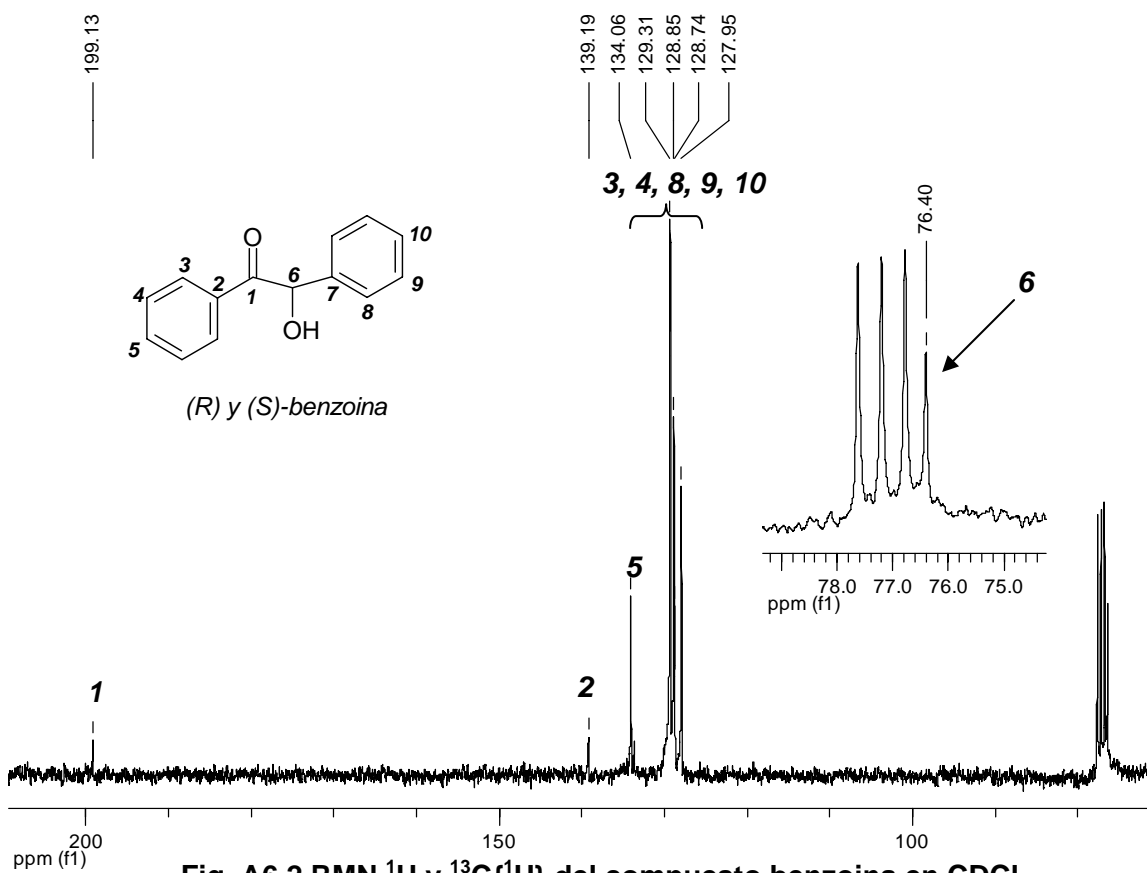
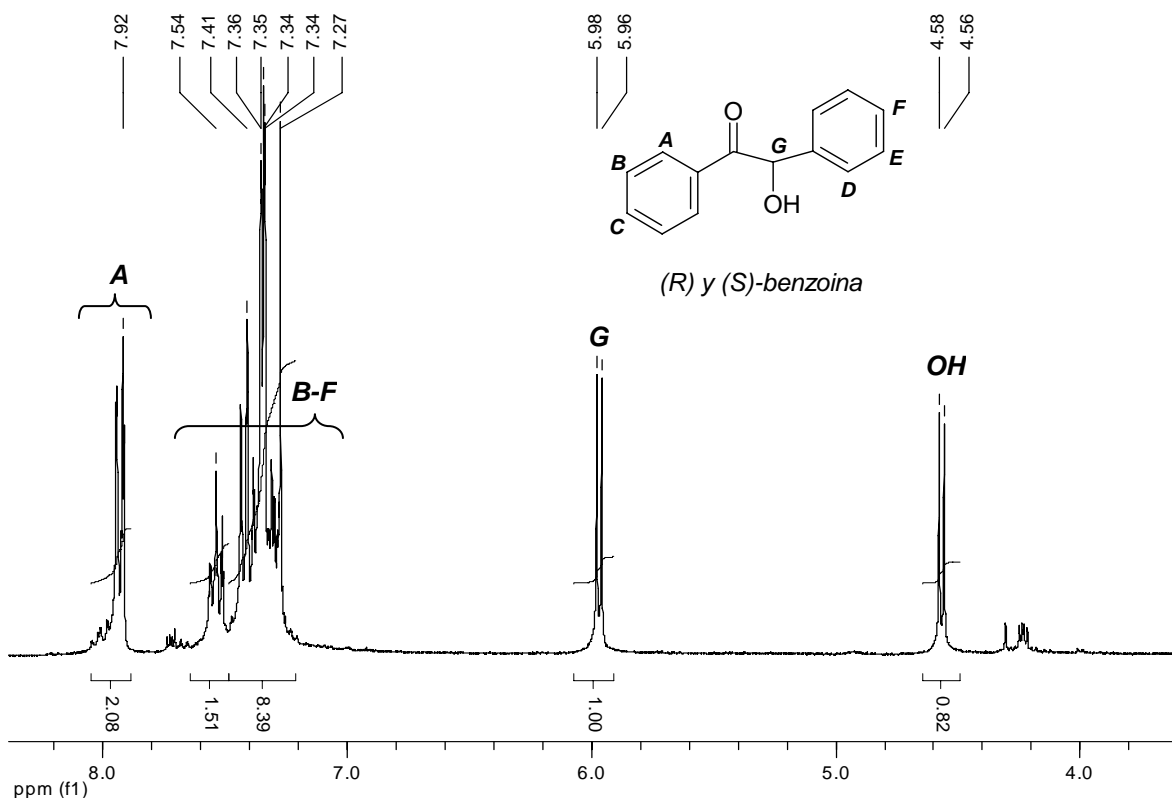


Fig. A6.2 RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto benzoína en CDCl_3 .

OT1202_1 #1 RT: 0.00 AV: 1 SB: 4 0.62-1.23 NL: 7.33E6
T: + c EI Full ms [49.50-800.50]

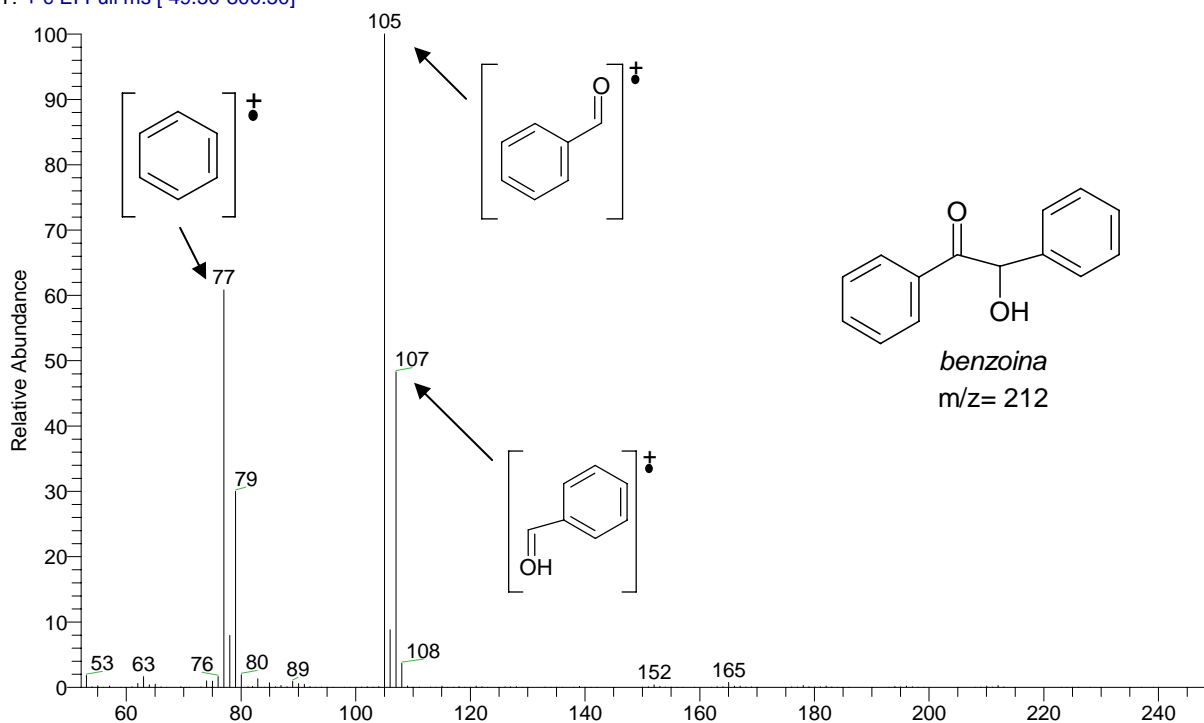


Fig. A6.3 Espectrometría de masas del compuesto benzoina.

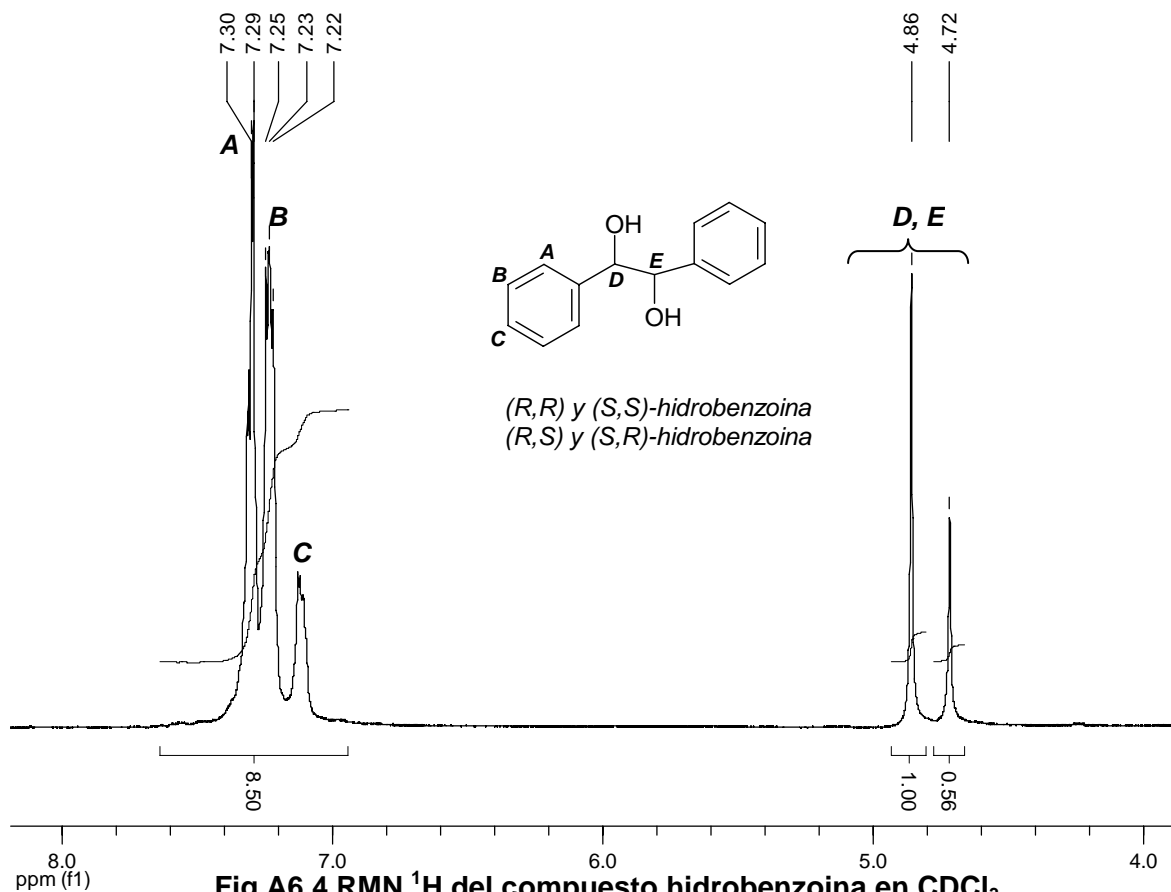
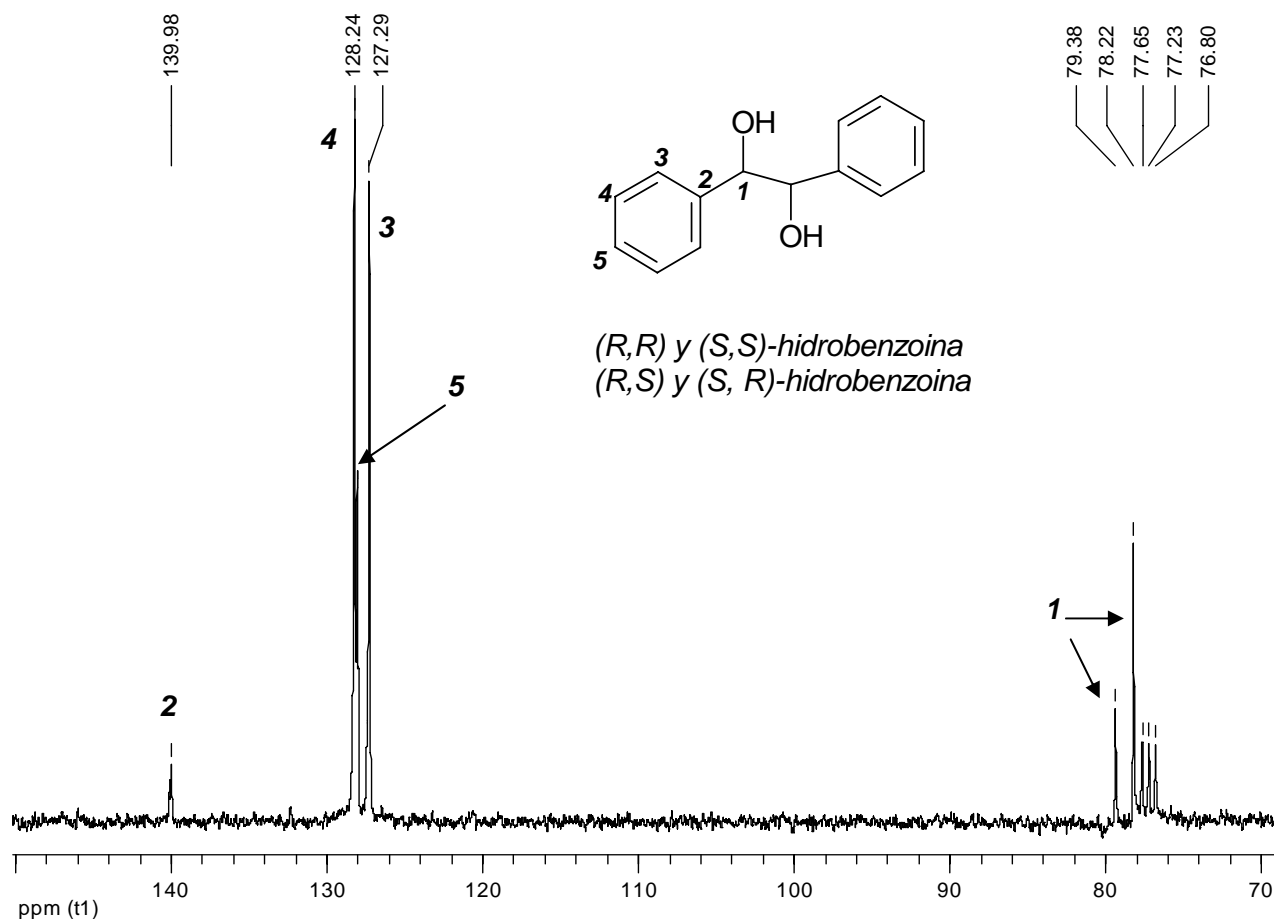


Fig.A6.4 RMN ^1H del compuesto hidrobencoina en CDCl_3 .



OT1201_1 #1-2 RT: 0.00-0.21 AV: 2 SB: 7 0.62-1.85 NL: 5.03E7
 T: + c EI Full ms [49.50-800.50]

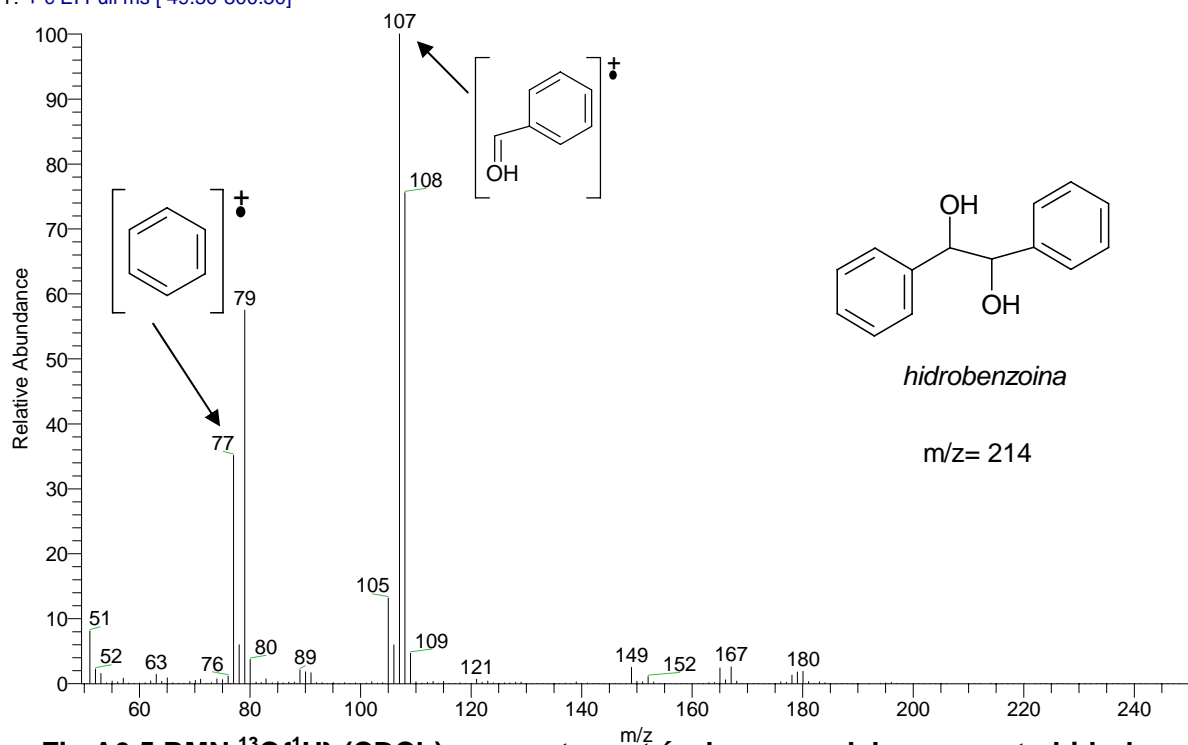


Fig.A6.5 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) y espectrometría de masas del compuesto hidrobenzoina.

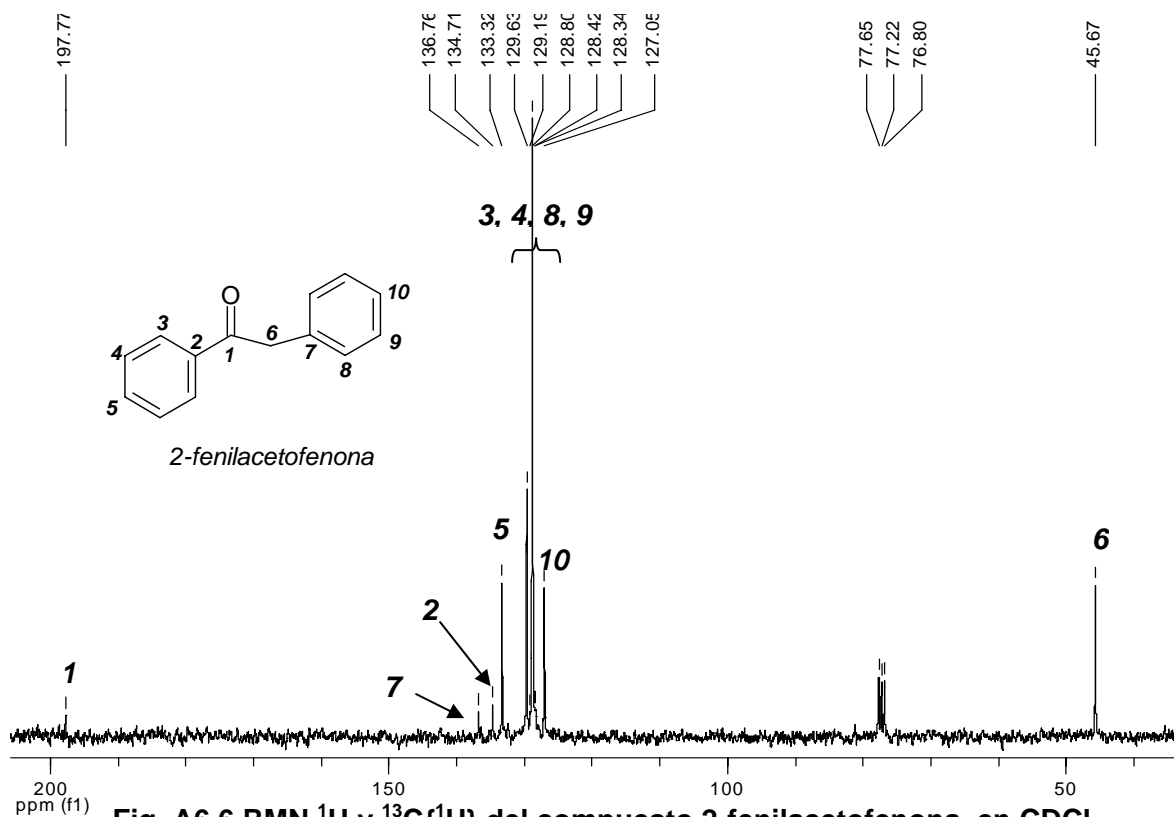
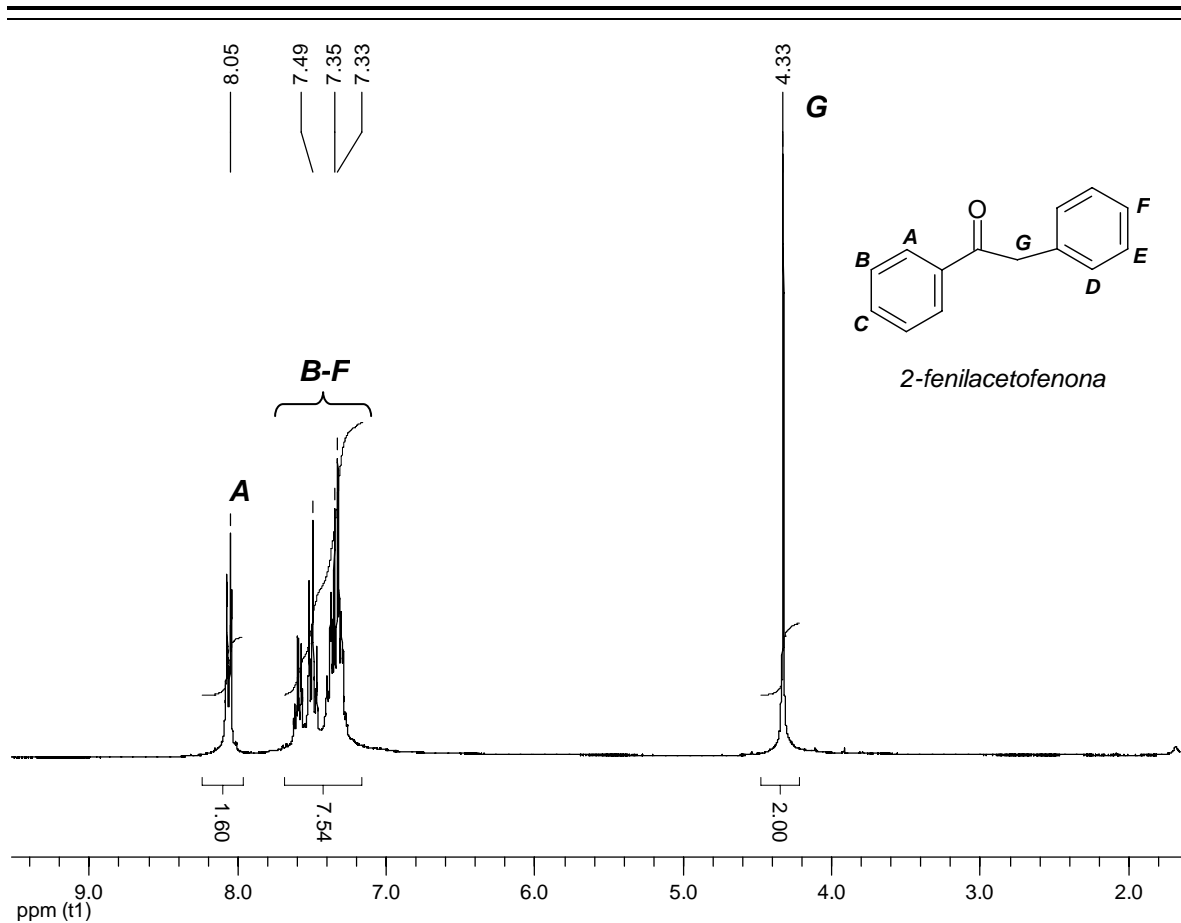


Fig. A6.6 RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2-fenilacetofenona en CDCl_3 .

OT1203_1 #1-2 RT: 0.00-0.21 AV: 2 SB: 5 0.41-1.23 NL: 5.18E7
 T: + c EI Full ms [49.50-800.50]

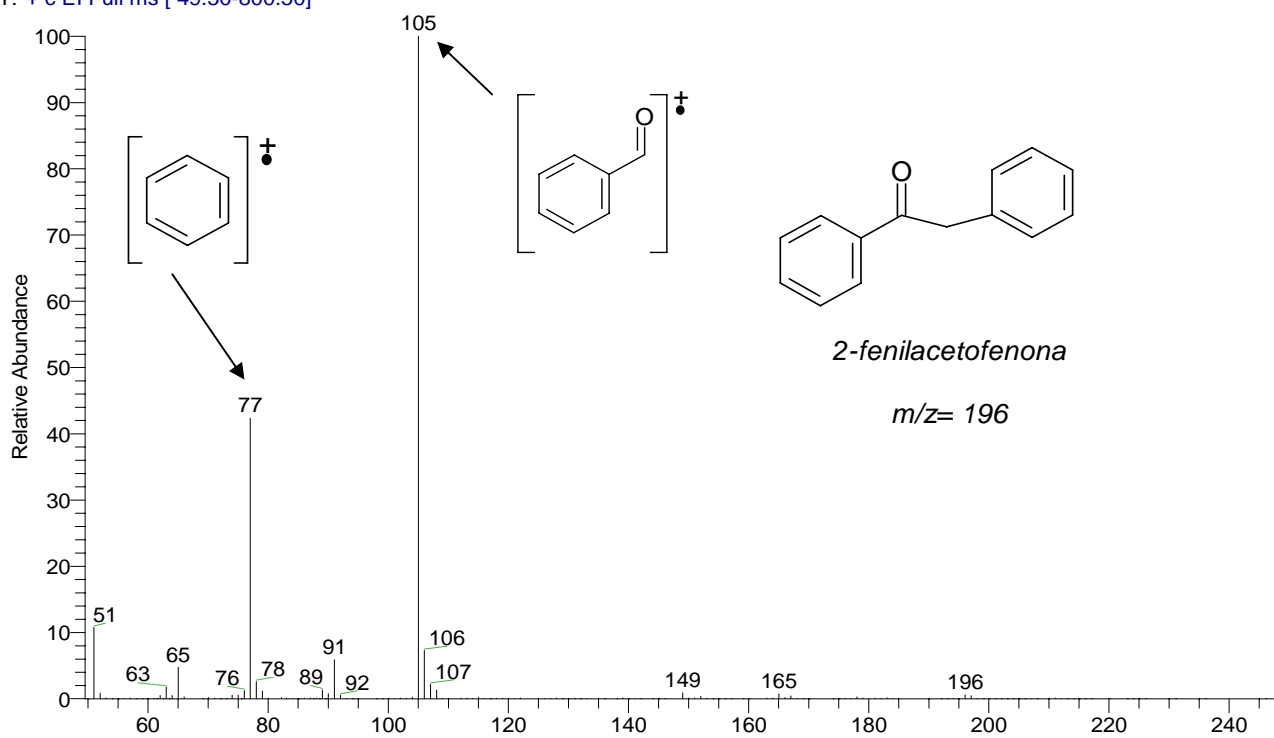


Fig. A6.7 Espectrometría de masas del compuesto 2-fenilacetofenona.

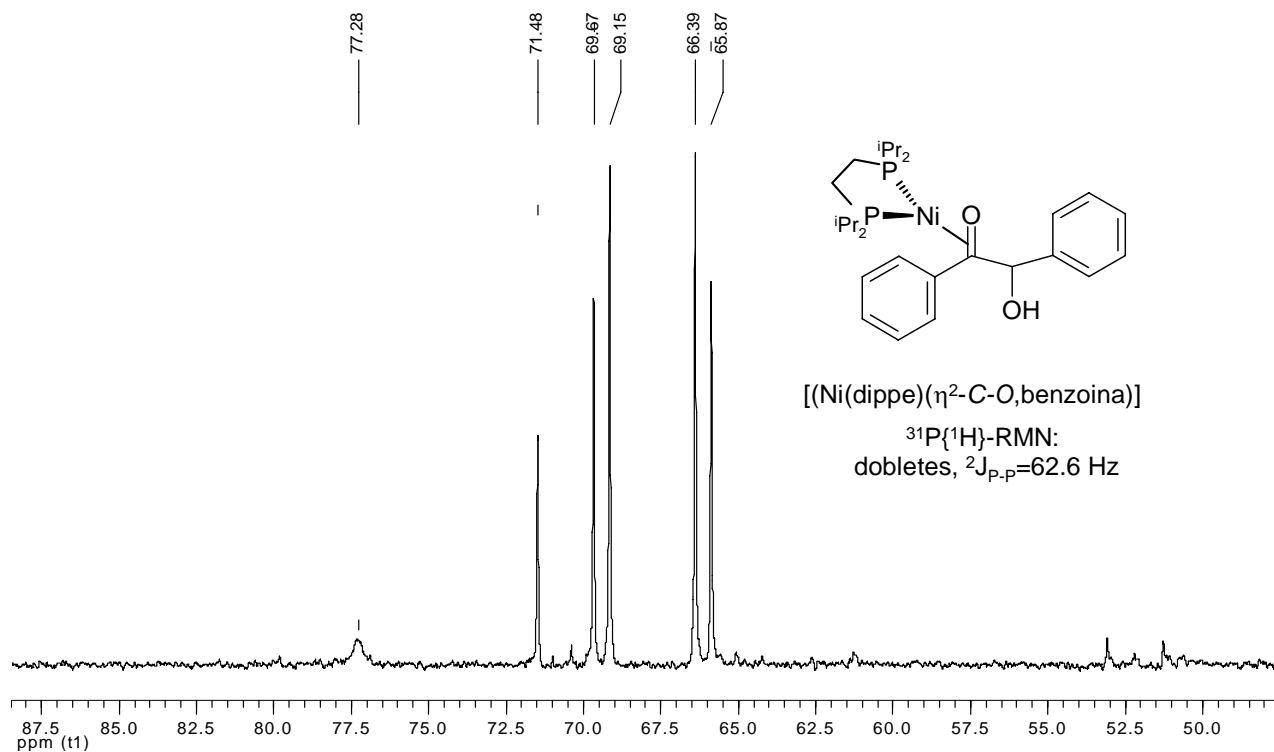


Fig.A7 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con benzoina en benceno- d_6 .

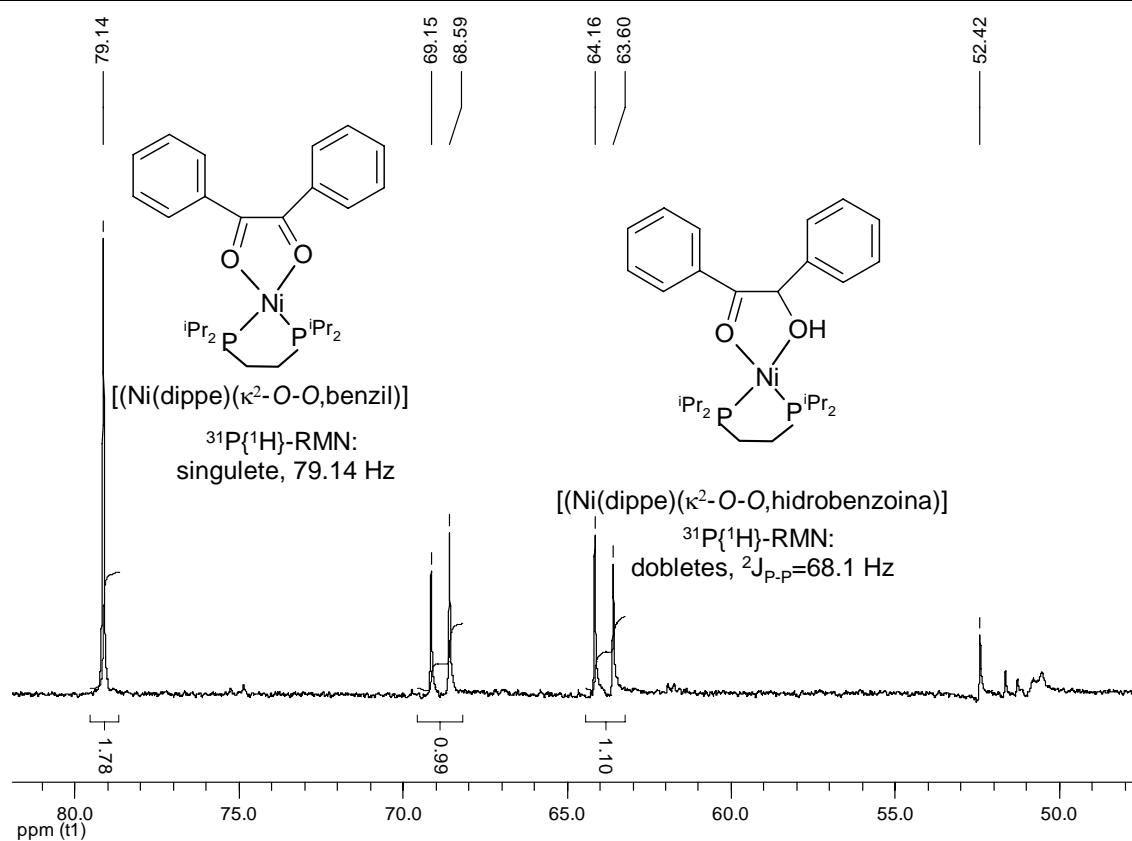


Fig.A8 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con benzoina, 4 días T amb en benceno- d_6 .

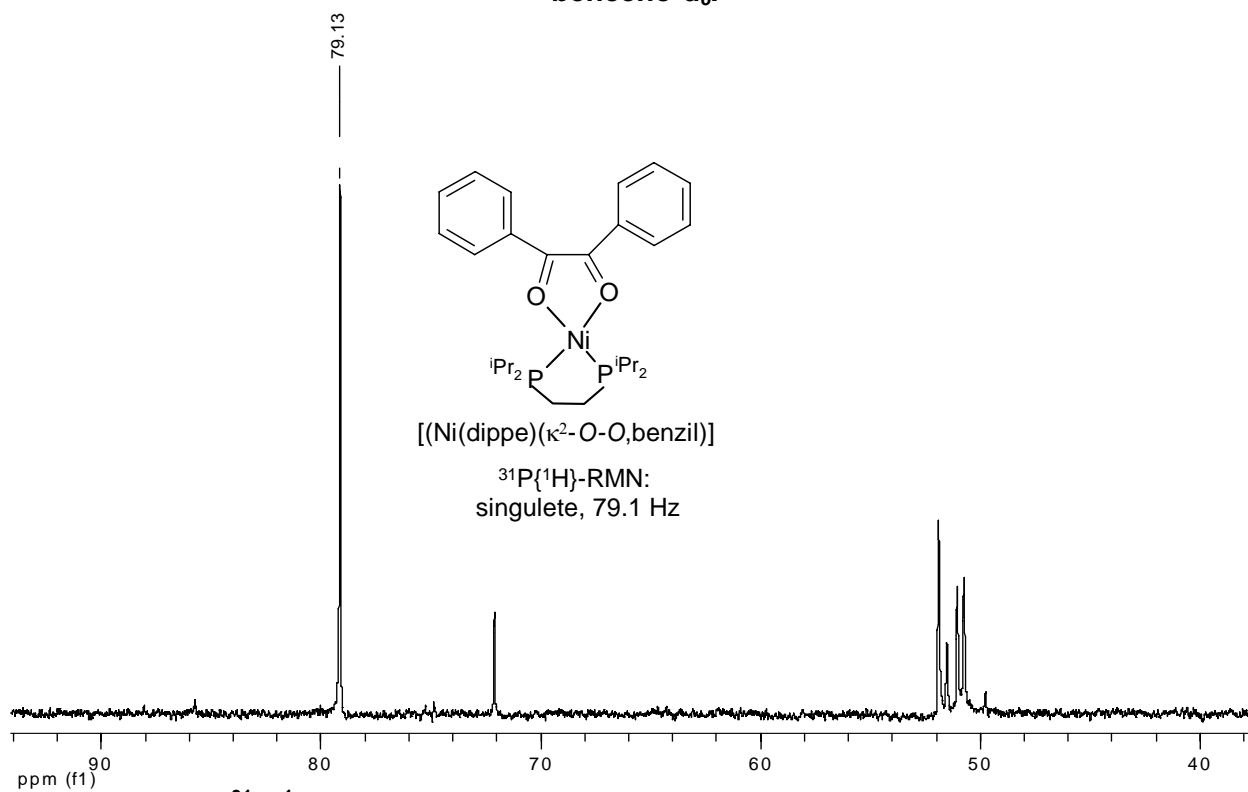


Fig. A9 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con benzoina, 3 días 140° en benceno- d_6 .

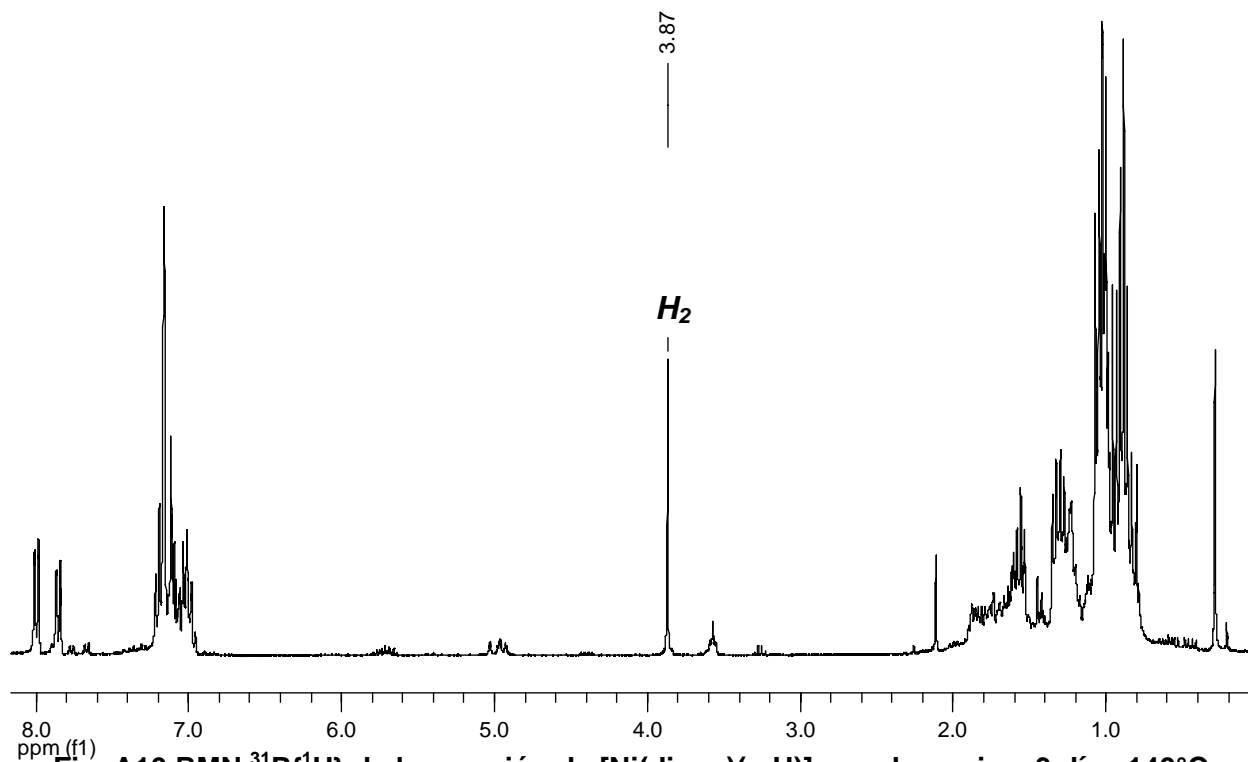


Fig. A10 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con benzoina, 3 días 140°C , formación de H_2 en benceno- d_6 .

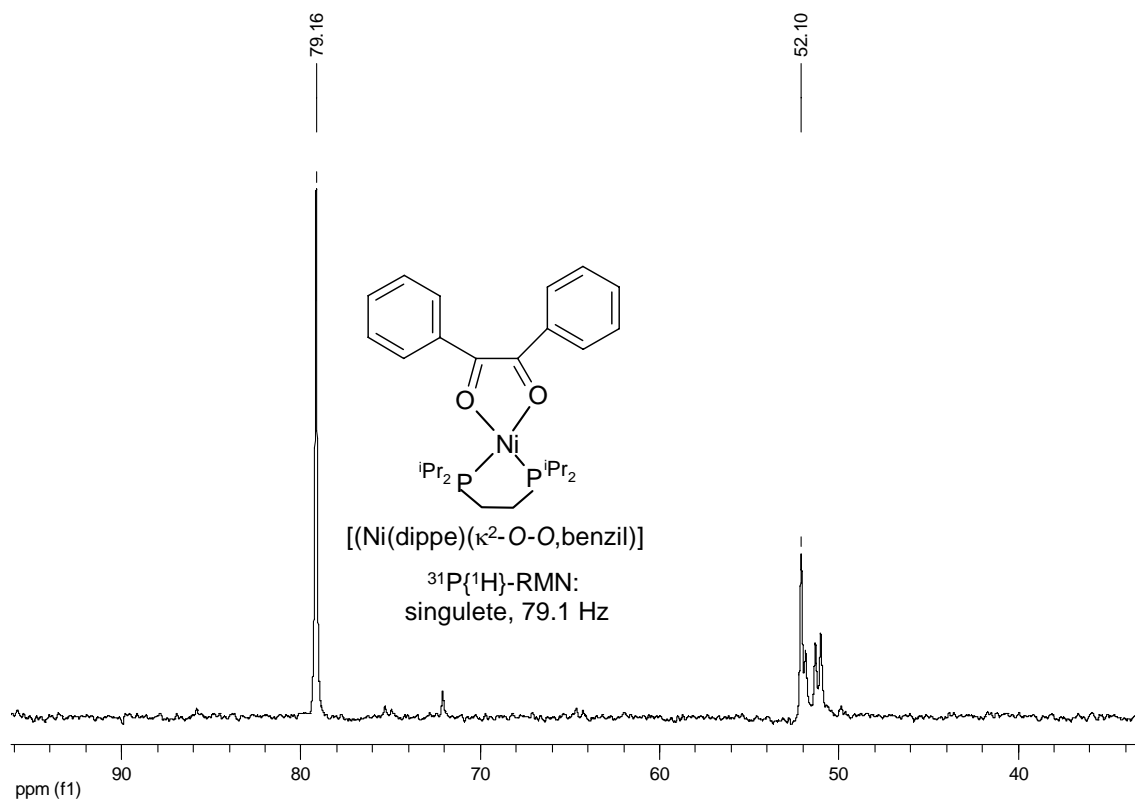


Fig. A10 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ con hidrobenzoina, 2 días 100°C , en benceno- d_6 .

A12. Tablas cristalográficas para del complejo [Ni(dippe)(κ^2 -O-O,benzil)],

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	046mmd08
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₂ Ni O ₂ P ₂
Formula weight	531.27
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 27.766(3) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 15.1846(16) Å $\beta = 120.496(2)^\circ$. c = 22.811(2) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	8287.0(15) Å ³
Z	12
Density (calculated)	1.277 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.840 mm ⁻¹
F(000)	3408
Crystal size	0.152 x 0.132 x 0.082 mm ³
Theta range for data collection	1.64 to 25.50°.
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -18 ≤ k ≤ 18, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	39094
Independent reflections	7669 [R(int) = 0.0836]
Completeness to theta = 25.50°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9315 and 0.7943
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7669 / 0 / 459
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.0987
R indices (all data)	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1088
Largest diff. peak and hole	0.473 and -0.284 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-O-O,benzil})]$, $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	2461(1)	1911(1)	2448(1)	23(1)
P(1)	2581(1)	1323(1)	3363(1)	27(1)
P(2)	1618(1)	1418(1)	1918(1)	26(1)
O(1)	3173(1)	2348(2)	2945(1)	29(1)
O(2)	2433(1)	2386(1)	1684(1)	26(1)
C(1)	3332(1)	2759(2)	2537(2)	23(1)
C(2)	2936(1)	2756(2)	1862(2)	22(1)
C(3)	3901(1)	3116(2)	2916(2)	25(1)
C(4)	4250(1)	2841(2)	3592(2)	32(1)
C(5)	4787(1)	3165(2)	3989(2)	40(1)
C(6)	4997(1)	3779(2)	3731(2)	39(1)
C(7)	4663(1)	4061(2)	3072(2)	33(1)
C(8)	4126(1)	3741(2)	2671(2)	26(1)
C(9)	2962(1)	3086(2)	1265(2)	22(1)
C(10)	3425(1)	2969(2)	1189(2)	27(1)
C(11)	3422(2)	3241(2)	611(2)	38(1)
C(12)	2956(2)	3639(3)	92(2)	43(1)
C(13)	2492(2)	3757(3)	153(2)	40(1)
C(14)	2493(1)	3477(2)	727(2)	30(1)
C(15)	2525(2)	2927(2)	3917(2)	42(1)
C(16)	2867(1)	2080(2)	4090(2)	33(1)
C(17)	2953(2)	1664(3)	4745(2)	56(1)
C(18)	3663(1)	618(3)	3928(2)	46(1)
C(19)	3055(1)	361(2)	3669(2)	36(1)
C(20)	2860(2)	-331(2)	3106(2)	48(1)
C(21)	1167(1)	2861(2)	2233(2)	39(1)
C(22)	1057(1)	2244(2)	1646(2)	32(1)
C(23)	985(2)	2764(2)	1034(2)	42(1)
C(24)	824(2)	389(3)	815(2)	45(1)
C(25)	1418(1)	771(2)	1146(2)	33(1)
C(26)	1846(2)	47(3)	1279(2)	45(1)
C(27)	1916(1)	904(2)	3242(2)	33(1)
C(28)	1524(1)	669(2)	2485(2)	31(1)
Ni(2)	5000	9456(1)	2500	21(1)
P(3)	4512(1)	10454(1)	1790(1)	22(1)
O(3)	4696(1)	8582(1)	1853(1)	26(1)
C(29)	4828(1)	7774(2)	2155(2)	23(1)
C(30)	4558(1)	7041(2)	1674(2)	24(1)
C(31)	4419(2)	7149(2)	1000(2)	37(1)
C(32)	4146(2)	6497(2)	522(2)	47(1)
C(33)	3995(2)	5715(2)	700(2)	40(1)

C(34)	4127(1)	5594(2)	1366(2)	32(1)
C(35)	4399(1)	6252(2)	1843(2)	27(1)
C(36)	4968(1)	10145(3)	963(2)	46(1)
C(37)	4413(1)	10336(2)	934(2)	29(1)
C(38)	4113(2)	11118(2)	460(2)	41(1)
C(39)	3468(1)	9688(2)	1322(2)	37(1)
C(40)	3795(1)	10535(2)	1645(2)	25(1)
C(41)	3796(1)	10728(2)	2301(2)	36(1)
C(42)	4834(1)	11539(2)	2110(2)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] [Ni(dippe)(κ^2 -*O*-*O*,benzil)].

Ni(1)-O(1)	1.832(2)	C(27)-C(28)	1.546(4)
Ni(1)-O(2)	1.851(2)	Ni(2)-O(3)	1.840(2)
Ni(1)-P(1)	2.1357(9)	Ni(2)-O(3)#1	1.840(2)
Ni(1)-P(2)	2.1508(9)	Ni(2)-P(3)#1	2.1276(9)
P(1)-C(16)	1.834(3)	Ni(2)-P(3)	2.1276(9)
P(1)-C(27)	1.836(3)	P(3)-C(37)	1.836(3)
P(1)-C(19)	1.850(3)	P(3)-C(42)	1.840(3)
P(2)-C(28)	1.838(3)	P(3)-C(40)	1.851(3)
P(2)-C(25)	1.840(3)	O(3)-C(29)	1.362(4)
P(2)-C(22)	1.847(3)	C(29)-C(29)#1	1.366(6)
O(1)-C(1)	1.369(3)	C(29)-C(30)	1.473(4)
O(2)-C(2)	1.363(3)	C(30)-C(31)	1.392(4)
C(1)-C(2)	1.364(4)	C(30)-C(35)	1.398(4)
C(1)-C(3)	1.465(4)	C(31)-C(32)	1.380(5)
C(2)-C(9)	1.486(4)	C(32)-C(33)	1.388(5)
C(3)-C(8)	1.400(4)	C(33)-C(34)	1.383(5)
C(3)-C(4)	1.405(4)	C(34)-C(35)	1.385(4)
C(4)-C(5)	1.384(4)	C(36)-C(37)	1.539(4)
C(5)-C(6)	1.382(5)	C(37)-C(38)	1.535(4)
C(6)-C(7)	1.375(5)	C(39)-C(40)	1.530(4)
C(7)-C(8)	1.384(4)	C(40)-C(41)	1.524(4)
C(9)-C(14)	1.390(4)	C(42)-C(42)#1	1.533(6)
C(9)-C(10)	1.393(4)		
C(10)-C(11)	1.378(4)	O(1)-Ni(1)-O(2)	87.62(9)
C(11)-C(12)	1.374(5)	O(1)-Ni(1)-P(1)	87.85(7)
C(12)-C(13)	1.376(5)	O(2)-Ni(1)-P(1)	174.03(7)
C(13)-C(14)	1.377(4)	O(1)-Ni(1)-P(2)	176.35(7)
C(15)-C(16)	1.528(5)	O(2)-Ni(1)-P(2)	95.30(7)
C(16)-C(17)	1.524(5)	P(1)-Ni(1)-P(2)	89.38(4)
C(18)-C(19)	1.529(5)	C(16)-P(1)-C(27)	107.14(16)
C(19)-C(20)	1.529(5)	C(16)-P(1)-C(19)	104.78(16)
C(21)-C(22)	1.533(5)	C(27)-P(1)-C(19)	104.57(16)
C(22)-C(23)	1.526(5)	C(16)-P(1)-Ni(1)	113.77(11)
C(24)-C(25)	1.538(5)	C(27)-P(1)-Ni(1)	110.60(11)
C(25)-C(26)	1.531(5)	C(19)-P(1)-Ni(1)	115.24(12)

C(28)-P(2)-C(25)	105.18(15)	C(26)-C(25)-P(2)	111.5(2)
C(28)-P(2)-C(22)	105.02(15)	C(24)-C(25)-P(2)	113.4(2)
C(25)-P(2)-C(22)	104.33(15)	C(28)-C(27)-P(1)	109.5(2)
C(28)-P(2)-Ni(1)	108.86(11)	C(27)-C(28)-P(2)	111.8(2)
C(25)-P(2)-Ni(1)	115.97(11)	O(3)-Ni(2)-O(3)#1	87.72(13)
C(22)-P(2)-Ni(1)	116.41(11)	O(3)-Ni(2)-P(3)#1	168.47(7)
C(1)-O(1)-Ni(1)	111.30(18)	O(3)#1-Ni(2)-P(3)#1	92.71(7)
C(2)-O(2)-Ni(1)	109.53(18)	O(3)-Ni(2)-P(3)	92.71(7)
C(2)-C(1)-O(1)	114.4(3)	O(3)#1-Ni(2)-P(3)	168.47(7)
C(2)-C(1)-C(3)	132.7(3)	P(3)#1-Ni(2)-P(3)	89.16(5)
O(1)-C(1)-C(3)	112.9(2)	C(37)-P(3)-C(42)	106.85(15)
O(2)-C(2)-C(1)	117.0(3)	C(37)-P(3)-C(40)	104.38(14)
O(2)-C(2)-C(9)	112.7(3)	C(42)-P(3)-C(40)	105.81(14)
C(1)-C(2)-C(9)	130.3(3)	C(37)-P(3)-Ni(2)	115.76(11)
C(8)-C(3)-C(4)	116.2(3)	C(42)-P(3)-Ni(2)	110.06(10)
C(8)-C(3)-C(1)	125.4(3)	C(40)-P(3)-Ni(2)	113.29(10)
C(4)-C(3)-C(1)	118.4(3)	C(29)-O(3)-Ni(2)	110.37(17)
C(5)-C(4)-C(3)	121.8(3)	O(3)-C(29)-C(29)#1	115.69(15)
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(3)	O(3)-C(29)-C(30)	113.6(2)
C(7)-C(6)-C(5)	118.7(3)	C(29)#1-C(29)-C(30)	130.71(17)
C(6)-C(7)-C(8)	121.1(3)	C(31)-C(30)-C(35)	117.2(3)
C(7)-C(8)-C(3)	121.6(3)	C(31)-C(30)-C(29)	119.0(3)
C(14)-C(9)-C(10)	117.2(3)	C(35)-C(30)-C(29)	123.7(3)
C(14)-C(9)-C(2)	119.5(3)	C(32)-C(31)-C(30)	121.5(3)
C(10)-C(9)-C(2)	123.1(3)	C(31)-C(32)-C(33)	120.5(3)
C(11)-C(10)-C(9)	121.5(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119.1(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.2(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.1(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119.4(3)	C(34)-C(35)-C(30)	121.6(3)
C(12)-C(13)-C(14)	120.5(3)	C(38)-C(37)-C(36)	110.5(3)
C(13)-C(14)-C(9)	121.2(3)	C(38)-C(37)-P(3)	114.1(2)
C(17)-C(16)-C(15)	111.7(3)	C(36)-C(37)-P(3)	111.5(2)
C(17)-C(16)-P(1)	114.0(3)	C(41)-C(40)-C(39)	109.8(3)
C(15)-C(16)-P(1)	111.5(2)	C(41)-C(40)-P(3)	111.8(2)
C(18)-C(19)-C(20)	110.5(3)	C(39)-C(40)-P(3)	110.6(2)
C(18)-C(19)-P(1)	112.2(2)	C(42)#1-C(42)-P(3)	110.21(13)
C(20)-C(19)-P(1)	110.2(2)		
C(23)-C(22)-C(21)	111.0(3)	Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:	
C(23)-C(22)-P(2)	110.8(2)	#1 -x+1,y,-z+1/2	
C(21)-C(22)-P(2)	111.2(2)		
C(26)-C(25)-C(24)	111.0(3)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Ni}(\text{dippe})(\kappa^2\text{-}O\text{-}O, \text{benzil})]$.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2[h^2a^2U^{11} + \dots + 2hkab^*U^{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	23(1)	23(1)	27(1)	5(1)	15(1)	-1(1)
P(1)	29(1)	27(1)	32(1)	9(1)	20(1)	3(1)
P(2)	26(1)	23(1)	32(1)	1(1)	18(1)	-3(1)
O(1)	25(1)	37(1)	26(1)	8(1)	14(1)	-4(1)
O(2)	23(1)	28(1)	26(1)	5(1)	12(1)	-3(1)
C(1)	23(2)	24(2)	25(2)	7(1)	14(1)	2(1)
C(2)	22(2)	17(2)	32(2)	7(1)	17(2)	4(1)
C(3)	22(2)	22(2)	29(2)	1(1)	13(2)	4(1)
C(4)	30(2)	29(2)	34(2)	7(2)	13(2)	1(2)
C(5)	31(2)	34(2)	37(2)	-1(2)	5(2)	4(2)
C(6)	23(2)	32(2)	51(2)	-4(2)	12(2)	-1(2)
C(7)	30(2)	27(2)	48(2)	-6(2)	24(2)	-7(2)
C(8)	28(2)	23(2)	31(2)	2(2)	16(2)	1(1)
C(9)	23(2)	19(2)	27(2)	1(1)	14(1)	-1(1)
C(10)	28(2)	21(2)	36(2)	-2(2)	19(2)	0(1)
C(11)	40(2)	43(2)	43(2)	-11(2)	30(2)	-13(2)
C(12)	52(2)	54(3)	29(2)	1(2)	26(2)	-14(2)
C(13)	36(2)	51(2)	26(2)	13(2)	11(2)	-1(2)
C(14)	25(2)	31(2)	30(2)	4(2)	12(2)	-2(2)
C(15)	50(2)	36(2)	40(2)	-5(2)	23(2)	2(2)
C(16)	34(2)	41(2)	28(2)	5(2)	18(2)	1(2)
C(17)	73(3)	68(3)	37(2)	12(2)	35(2)	17(2)
C(18)	36(2)	47(3)	57(3)	23(2)	25(2)	17(2)
C(19)	38(2)	35(2)	43(2)	19(2)	27(2)	13(2)
C(20)	54(3)	32(2)	65(3)	14(2)	37(2)	16(2)
C(21)	36(2)	33(2)	49(2)	4(2)	24(2)	7(2)
C(22)	23(2)	28(2)	42(2)	3(2)	14(2)	-2(2)
C(23)	41(2)	36(2)	38(2)	2(2)	13(2)	-4(2)
C(24)	43(2)	44(2)	46(2)	-11(2)	22(2)	-13(2)
C(25)	36(2)	31(2)	36(2)	-2(2)	20(2)	-5(2)
C(26)	53(2)	41(2)	46(2)	-10(2)	28(2)	-2(2)
C(27)	35(2)	33(2)	38(2)	9(2)	24(2)	1(2)
C(28)	33(2)	24(2)	44(2)	3(2)	26(2)	-4(2)
Ni(2)	23(1)	16(1)	21(1)	0	9(1)	0
P(3)	22(1)	18(1)	23(1)	1(1)	10(1)	0(1)
O(3)	33(1)	18(1)	23(1)	-1(1)	11(1)	0(1)
C(29)	24(2)	21(2)	27(2)	-1(1)	14(1)	-2(1)
C(30)	19(2)	21(2)	31(2)	-2(1)	11(1)	3(1)
C(31)	50(2)	24(2)	31(2)	0(2)	16(2)	-1(2)
C(32)	67(3)	33(2)	28(2)	-2(2)	14(2)	-1(2)
C(33)	39(2)	30(2)	40(2)	-11(2)	10(2)	0(2)

C(34)	31(2)	22(2)	46(2)	-7(2)	22(2)	-3(2)
C(35)	24(2)	24(2)	34(2)	-3(2)	15(2)	1(1)
C(36)	42(2)	66(3)	35(2)	3(2)	23(2)	9(2)
C(37)	32(2)	27(2)	27(2)	0(2)	15(2)	-2(2)
C(38)	41(2)	48(2)	32(2)	11(2)	17(2)	9(2)
C(39)	28(2)	38(2)	42(2)	-7(2)	15(2)	-6(2)
C(40)	24(2)	23(2)	26(2)	2(1)	11(1)	-2(1)
C(41)	29(2)	44(2)	38(2)	-7(2)	19(2)	-2(2)
C(42)	22(2)	18(2)	30(2)	5(1)	9(1)	2(1)

A13. Tablas cristalográficas para del complejo [Ni(dippe)(η^2 -C-O,benzil)],

Table 5. Crystal data and structure refinement.

Identification code	af85m	
Empirical formula	$C_{42}H_{74}Ni_2O_2P_4$	
Formula weight	852.31	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 15.063(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 17.403(3) Å	$\beta = 106.155(3)^\circ$.
	c = 17.427(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4387.9(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.290 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.037 mm ⁻¹	
F(000)	1832	
Crystal size	0.18 x 0.14 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	1.83 to 25.03°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	20872	
Independent reflections	7732 [R(int) = 0.0545]	
Completeness to theta = 25.03°	99.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7732 / 2 / 398	

Goodness-of-fit on F^2	0.861
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0616$, $wR2 = 0.1534$
R indices (all data)	$R1 = 0.0705$, $wR2 = 0.1622$
Absolute structure parameter	0.00(3)
Largest diff. peak and hole	2.139 and -0.605 e.Å ⁻³

Table 6. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$ $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	1787(1)	3847(1)	1867(1)	15(1)
Ni(2)	5070(1)	3741(1)	2263(1)	15(1)
O(1)	2497(4)	3898(3)	1141(3)	22(1)
O(2)	4366(4)	3735(3)	2979(3)	23(1)
P(1)	356(1)	3577(1)	1265(1)	16(1)
P(2)	1491(1)	3999(1)	2982(1)	16(1)
P(3)	5359(1)	3578(1)	1149(1)	16(1)
P(4)	6517(1)	3952(1)	2858(1)	22(1)
C(1)	-242(5)	4149(4)	353(4)	29(1)
C(2)	-71(5)	4995(4)	499(4)	29(1)
C(3)	-1270(5)	3963(4)	32(4)	29(1)
C(4)	61(5)	2582(4)	926(4)	26(2)
C(5)	504(5)	2031(4)	1620(4)	32(2)
C(6)	397(4)	2397(4)	202(4)	28(1)
C(7)	-297(5)	3787(4)	1978(4)	28(1)
C(8)	226(6)	3757(4)	2800(6)	28(1)
C(9)	1622(5)	5003(4)	3349(4)	24(2)
C(10)	1205(6)	5559(4)	2697(4)	35(2)
C(11)	1261(5)	5143(4)	4096(4)	28(2)
C(12)	2043(5)	3418(4)	3878(4)	24(2)
C(13)	3039(5)	3683(4)	4244(5)	28(2)
C(14)	2001(6)	2578(5)	3683(5)	38(2)
C(15)	3077(4)	4099(4)	1851(3)	19(1)
C(16)	3243(4)	4949(3)	1994(4)	16(1)
C(17)	2860(5)	5434(4)	1327(4)	25(2)
C(18)	2930(6)	6229(4)	1407(6)	34(2)
C(19)	3408(6)	6554(4)	2137(6)	32(2)
C(20)	3778(6)	6104(4)	2772(5)	28(2)
C(21)	3715(4)	5304(4)	2700(4)	22(2)
C(22)	3779(5)	3525(4)	2268(4)	25(2)
C(23)	3599(4)	2685(4)	2161(4)	25(2)

C(24)	3956(5)	2199(4)	2795(5)	28(2)
C(25)	3867(5)	1406(5)	2738(5)	34(2)
C(26)	3384(8)	1083(4)	2010(8)	42(2)
C(27)	3051(6)	1549(4)	1374(6)	38(2)
C(28)	3135(5)	2334(4)	1417(5)	27(2)
C(29)	4860(4)	4204(3)	282(3)	14(1)
C(30)	4993(5)	5048(4)	524(4)	21(2)
C(31)	3830(4)	4024(4)	-84(4)	16(1)
C(32)	5118(5)	2609(4)	710(4)	19(2)
C(33)	5525(5)	2006(4)	1401(4)	33(2)
C(34)	5470(6)	2434(5)	9(5)	46(1)
C(35)	6621(7)	3693(5)	1281(7)	46(1)
C(36)	7022(6)	4125(6)	1995(5)	46(1)
C(37)	7211(5)	3120(5)	3274(5)	46(1)
C(38)	6762(6)	2602(5)	3761(5)	46(1)
C(39)	8224(5)	3307(5)	3769(5)	46(1)
C(40)	6849(6)	4817(6)	3439(5)	46(1)
C(41)	6441(6)	5508(5)	3027(5)	46(1)
C(42)	6514(5)	4700(5)	4226(5)	46(1)

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] for [Ni(dippe)(η^2 -C-O,benzil)],

Ni(1)-O(1)	1.872(5)	C(1)-C(3)	1.527(9)
Ni(1)-C(15)	1.999(6)	C(1)-H(1)	1.0000
Ni(1)-P(2)	2.1271(19)	C(2)-H(2A)	0.9800
Ni(1)-P(1)	2.171(2)	C(2)-H(2B)	0.9800
Ni(2)-O(2)	1.848(5)	C(2)-H(2C)	0.9800
Ni(2)-C(22)	1.983(7)	C(3)-H(3A)	0.9800
Ni(2)-P(3)	2.124(2)	C(3)-H(3B)	0.9800
Ni(2)-P(4)	2.168(2)	C(3)-H(3C)	0.9800
O(1)-C(15)	1.347(8)	C(4)-C(6)	1.518(9)
O(2)-C(22)	1.357(8)	C(4)-C(5)	1.541(10)
P(1)-C(7)	1.823(7)	C(4)-H(4)	1.0000
P(1)-C(4)	1.843(7)	C(5)-H(5A)	0.9800
P(1)-C(1)	1.880(7)	C(5)-H(5B)	0.9800
P(2)-C(12)	1.852(7)	C(5)-H(5C)	0.9800
P(2)-C(9)	1.853(8)	C(6)-H(6A)	0.9800
P(2)-C(8)	1.890(8)	C(6)-H(6B)	0.9800
P(3)-C(32)	1.845(6)	C(6)-H(6C)	0.9800
P(3)-C(29)	1.845(6)	C(7)-C(8)	1.431(11)
P(3)-C(35)	1.861(10)	C(7)-H(7A)	0.9900
P(4)-C(40)	1.805(9)	C(7)-H(7B)	0.9900
P(4)-C(37)	1.815(9)	C(8)-H(8A)	0.9900
P(4)-C(36)	1.888(9)	C(8)-H(8B)	0.9900
C(1)-C(2)	1.505(10)	C(9)-C(10)	1.491(10)

C(9)-C(11)	1.563(9)	C(30)-H(30C)	0.9800
C(9)-H(9)	1.0000	C(31)-H(31A)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(32)-C(34)	1.492(11)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(32)-C(33)	1.586(9)
C(11)-H(11B)	0.9800	C(32)-H(32)	1.0000
C(11)-H(11C)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(12)-C(14)	1.497(11)	C(33)-H(33B)	0.9800
C(12)-C(13)	1.529(10)	C(33)-H(33C)	0.9800
C(12)-H(12)	1.0000	C(34)-H(34A)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800	C(34)-H(34C)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800	C(35)-C(36)	1.434(13)
C(14)-H(14A)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9900
C(14)-H(14B)	0.9800	C(35)-H(35B)	0.9900
C(14)-H(14C)	0.9800	C(36)-H(36A)	0.9900
C(15)-C(22)	1.490(8)	C(36)-H(36B)	0.9900
C(15)-C(16)	1.510(9)	C(37)-C(38)	1.520(12)
C(16)-C(21)	1.383(9)	C(37)-C(39)	1.563(11)
C(16)-C(17)	1.422(9)	C(37)-H(37)	1.0000
C(17)-C(18)	1.392(11)	C(38)-H(38A)	0.9800
C(17)-H(17)	0.9500	C(38)-H(38B)	0.9800
C(18)-C(19)	1.395(13)	C(38)-H(38C)	0.9800
C(18)-H(18)	0.9500	C(39)-H(39A)	0.9800
C(19)-C(20)	1.344(12)	C(39)-H(39B)	0.9800
C(19)-H(19)	0.9500	C(39)-H(39C)	0.9800
C(20)-C(21)	1.399(10)	C(40)-C(41)	1.446(12)
C(20)-H(20)	0.9500	C(40)-C(42)	1.602(12)
C(21)-H(21)	0.9500	C(40)-H(40)	1.0000
C(22)-C(23)	1.489(10)	C(41)-H(41A)	0.9800
C(23)-C(24)	1.376(10)	C(41)-H(41B)	0.9800
C(23)-C(28)	1.427(10)	C(41)-H(41C)	0.9800
C(24)-C(25)	1.387(11)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(24)-H(24)	0.9500	C(42)-H(42B)	0.9800
C(25)-C(26)	1.393(15)	C(42)-H(42C)	0.9800
C(25)-H(25)	0.9500		
C(26)-C(27)	1.352(15)	O(1)-Ni(1)-C(15)	40.6(2)
C(26)-H(26)	0.9500	O(1)-Ni(1)-P(2)	156.31(17)
C(27)-C(28)	1.373(10)	C(15)-Ni(1)-P(2)	115.93(18)
C(27)-H(27)	0.9500	O(1)-Ni(1)-P(1)	111.16(18)
C(28)-H(28)	0.9500	C(15)-Ni(1)-P(1)	151.54(18)
C(29)-C(30)	1.525(9)	P(2)-Ni(1)-P(1)	92.02(8)
C(29)-C(31)	1.537(8)	O(2)-Ni(2)-C(22)	41.3(2)
C(29)-H(29)	1.0000	O(2)-Ni(2)-P(3)	156.67(17)
C(30)-H(30A)	0.9800	C(22)-Ni(2)-P(3)	115.4(2)
C(30)-H(30B)	0.9800	O(2)-Ni(2)-P(4)	111.58(18)

C(22)-Ni(2)-P(4)	152.5(2)	C(6)-C(4)-P(1)	111.1(5)
P(3)-Ni(2)-P(4)	91.42(8)	C(5)-C(4)-P(1)	108.6(5)
C(15)-O(1)-Ni(1)	74.8(4)	C(6)-C(4)-H(4)	108.9
C(22)-O(2)-Ni(2)	74.7(4)	C(5)-C(4)-H(4)	108.9
C(7)-P(1)-C(4)	106.2(3)	P(1)-C(4)-H(4)	108.9
C(7)-P(1)-C(1)	104.4(3)	C(4)-C(5)-H(5A)	109.5
C(4)-P(1)-C(1)	102.1(3)	C(4)-C(5)-H(5B)	109.5
C(7)-P(1)-Ni(1)	106.2(2)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(4)-P(1)-Ni(1)	118.5(2)	C(4)-C(5)-H(5C)	109.5
C(1)-P(1)-Ni(1)	118.2(2)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
C(12)-P(2)-C(9)	104.1(3)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(12)-P(2)-C(8)	102.4(4)	C(4)-C(6)-H(6A)	109.5
C(9)-P(2)-C(8)	105.9(3)	C(4)-C(6)-H(6B)	109.5
C(12)-P(2)-Ni(1)	122.9(2)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(9)-P(2)-Ni(1)	113.8(2)	C(4)-C(6)-H(6C)	109.5
C(8)-P(2)-Ni(1)	106.1(3)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(32)-P(3)-C(29)	102.3(3)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(32)-P(3)-C(35)	103.1(4)	C(8)-C(7)-P(1)	115.1(5)
C(29)-P(3)-C(35)	102.0(4)	C(8)-C(7)-H(7A)	108.5
C(32)-P(3)-Ni(2)	115.8(2)	P(1)-C(7)-H(7A)	108.5
C(29)-P(3)-Ni(2)	121.9(2)	C(8)-C(7)-H(7B)	108.5
C(35)-P(3)-Ni(2)	109.5(4)	P(1)-C(7)-H(7B)	108.5
C(40)-P(4)-C(37)	113.7(4)	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.5
C(40)-P(4)-C(36)	101.8(4)	C(7)-C(8)-P(2)	114.1(5)
C(37)-P(4)-C(36)	97.5(4)	C(7)-C(8)-H(8A)	108.7
C(40)-P(4)-Ni(2)	119.6(3)	P(2)-C(8)-H(8A)	108.7
C(37)-P(4)-Ni(2)	116.5(3)	C(7)-C(8)-H(8B)	108.7
C(36)-P(4)-Ni(2)	102.7(3)	P(2)-C(8)-H(8B)	108.7
C(2)-C(1)-C(3)	112.2(6)	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.6
C(2)-C(1)-P(1)	110.8(5)	C(10)-C(9)-C(11)	111.3(6)
C(3)-C(1)-P(1)	113.3(5)	C(10)-C(9)-P(2)	111.5(5)
C(2)-C(1)-H(1)	106.7	C(11)-C(9)-P(2)	114.0(5)
C(3)-C(1)-H(1)	106.7	C(10)-C(9)-H(9)	106.5
P(1)-C(1)-H(1)	106.7	C(11)-C(9)-H(9)	106.5
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5	P(2)-C(9)-H(9)	106.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5	C(9)-C(10)-H(10A)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	C(9)-C(10)-H(10B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	C(9)-C(10)-H(10C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(1)-C(3)-H(3A)	109.5	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(1)-C(3)-H(3B)	109.5	C(9)-C(11)-H(11A)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5	C(9)-C(11)-H(11B)	109.5
C(1)-C(3)-H(3C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	C(9)-C(11)-H(11C)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(6)-C(4)-C(5)	110.3(6)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5

C(14)-C(12)-C(13)	111.3(6)	C(15)-C(22)-Ni(2)	115.8(4)
C(14)-C(12)-P(2)	111.2(5)	C(24)-C(23)-C(28)	116.8(6)
C(13)-C(12)-P(2)	110.2(5)	C(24)-C(23)-C(22)	119.0(6)
C(14)-C(12)-H(12)	108.0	C(28)-C(23)-C(22)	124.0(6)
C(13)-C(12)-H(12)	108.0	C(23)-C(24)-C(25)	123.0(8)
P(2)-C(12)-H(12)	108.0	C(23)-C(24)-H(24)	118.5
C(12)-C(13)-H(13A)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	118.5
C(12)-C(13)-H(13B)	109.5	C(24)-C(25)-C(26)	118.8(8)
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25)	120.6
C(12)-C(13)-H(13C)	109.5	C(26)-C(25)-H(25)	120.6
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(27)-C(26)-C(25)	119.1(6)
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	120.5
C(12)-C(14)-H(14A)	109.5	C(25)-C(26)-H(26)	120.5
C(12)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-C(28)	123.0(9)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27)	118.5
C(12)-C(14)-H(14C)	109.5	C(28)-C(27)-H(27)	118.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(27)-C(28)-C(23)	119.3(7)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(27)-C(28)-H(28)	120.4
O(1)-C(15)-C(22)	117.6(5)	C(23)-C(28)-H(28)	120.4
O(1)-C(15)-C(16)	116.2(6)	C(30)-C(29)-C(31)	110.5(5)
C(22)-C(15)-C(16)	121.0(5)	C(30)-C(29)-P(3)	110.5(4)
O(1)-C(15)-Ni(1)	64.6(3)	C(31)-C(29)-P(3)	110.7(4)
C(22)-C(15)-Ni(1)	114.0(4)	C(30)-C(29)-H(29)	108.3
C(16)-C(15)-Ni(1)	109.3(4)	C(31)-C(29)-H(29)	108.3
C(21)-C(16)-C(17)	117.0(6)	P(3)-C(29)-H(29)	108.3
C(21)-C(16)-C(15)	127.2(6)	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
C(17)-C(16)-C(15)	115.8(6)	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(7)	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(18)-C(17)-H(17)	119.8	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
C(16)-C(17)-H(17)	119.8	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
C(17)-C(18)-C(19)	120.0(8)	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(17)-C(18)-H(18)	120.0	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5
C(19)-C(18)-H(18)	120.0	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5
C(20)-C(19)-C(18)	120.4(6)	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(20)-C(19)-H(19)	119.8	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5
C(18)-C(19)-H(19)	119.8	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
C(19)-C(20)-C(21)	120.2(7)	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(19)-C(20)-H(20)	119.9	C(34)-C(32)-C(33)	109.6(6)
C(21)-C(20)-H(20)	119.9	C(34)-C(32)-P(3)	116.9(5)
C(16)-C(21)-C(20)	121.9(7)	C(33)-C(32)-P(3)	107.4(5)
C(16)-C(21)-H(21)	119.0	C(34)-C(32)-H(32)	107.5
C(20)-C(21)-H(21)	119.0	C(33)-C(32)-H(32)	107.5
O(2)-C(22)-C(23)	115.4(6)	P(3)-C(32)-H(32)	107.5
O(2)-C(22)-C(15)	117.3(5)	C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
C(23)-C(22)-C(15)	121.2(5)	C(32)-C(33)-H(33B)	109.5
O(2)-C(22)-Ni(2)	64.0(3)	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(23)-C(22)-Ni(2)	109.3(5)	C(32)-C(33)-H(33C)	109.5

H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5	C(37)-C(38)-H(38C)	109.5
C(32)-C(34)-H(34A)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5
C(32)-C(34)-H(34B)	109.5	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5	C(37)-C(39)-H(39A)	109.5
C(32)-C(34)-H(34C)	109.5	C(37)-C(39)-H(39B)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5	C(37)-C(39)-H(39C)	109.5
C(36)-C(35)-P(3)	109.4(7)	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
C(36)-C(35)-H(35A)	109.8	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
P(3)-C(35)-H(35A)	109.8	C(41)-C(40)-C(42)	109.8(7)
C(36)-C(35)-H(35B)	109.8	C(41)-C(40)-P(4)	113.7(6)
P(3)-C(35)-H(35B)	109.8	C(42)-C(40)-P(4)	105.7(6)
H(35A)-C(35)-H(35B)	108.2	C(41)-C(40)-H(40)	109.2
C(35)-C(36)-P(4)	116.2(7)	C(42)-C(40)-H(40)	109.2
C(35)-C(36)-H(36A)	108.2	P(4)-C(40)-H(40)	109.2
P(4)-C(36)-H(36A)	108.2	C(40)-C(41)-H(41A)	109.5
C(35)-C(36)-H(36B)	108.2	C(40)-C(41)-H(41B)	109.5
P(4)-C(36)-H(36B)	108.2	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	107.4	C(40)-C(41)-H(41C)	109.5
C(38)-C(37)-C(39)	109.5(7)	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
C(38)-C(37)-P(4)	113.6(6)	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
C(39)-C(37)-P(4)	114.9(6)	C(40)-C(42)-H(42A)	109.5
C(38)-C(37)-H(37)	106.1	C(40)-C(42)-H(42B)	109.5
C(39)-C(37)-H(37)	106.1	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
P(4)-C(37)-H(37)	106.1	C(40)-C(42)-H(42C)	109.5
C(37)-C(38)-H(38A)	109.5	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
C(37)-C(38)-H(38B)	109.5	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5

Table 8. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ni(1)	11(1)	26(1)	7(1)	1(1)	2(1)	0(1)
Ni(2)	9(1)	23(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	13(3)	36(3)	16(3)	-2(2)	3(2)	-1(2)
O(2)	9(3)	50(3)	9(3)	-4(2)	1(2)	2(2)
P(1)	8(1)	24(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
P(2)	11(1)	29(1)	10(1)	1(1)	4(1)	0(1)
P(3)	10(1)	23(1)	16(1)	3(1)	4(1)	2(1)
P(4)	10(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	-2(1)	-1(1)
C(1)	19(2)	42(2)	18(2)	4(2)	-8(2)	6(2)
C(2)	19(2)	42(2)	18(2)	4(2)	-8(2)	6(2)

C(3)	19(2)	42(2)	18(2)	4(2)	-8(2)	6(2)
C(4)	16(3)	22(3)	38(4)	-1(3)	5(3)	-7(3)
C(5)	32(4)	33(4)	30(4)	1(3)	5(3)	-8(3)
C(6)	17(2)	38(2)	36(2)	-4(2)	22(2)	-4(2)
C(7)	17(2)	38(2)	36(2)	-4(2)	22(2)	-4(2)
C(8)	17(2)	38(2)	36(2)	-4(2)	22(2)	-4(2)
C(9)	14(3)	40(4)	20(4)	1(3)	5(3)	6(3)
C(10)	47(5)	35(4)	28(4)	7(3)	18(4)	14(4)
C(11)	29(4)	40(4)	17(3)	-7(3)	13(3)	2(3)
C(12)	28(4)	35(4)	10(3)	7(3)	8(3)	-2(3)
C(13)	25(4)	39(4)	21(4)	1(3)	9(3)	6(3)
C(14)	44(5)	40(5)	39(5)	14(4)	26(4)	8(4)
C(15)	10(3)	42(4)	6(3)	-2(3)	5(2)	-3(3)
C(16)	8(4)	27(3)	14(3)	3(3)	5(3)	-1(2)
C(17)	20(4)	44(4)	12(3)	6(3)	6(3)	-1(3)
C(18)	25(5)	40(5)	43(5)	13(4)	21(4)	11(3)
C(19)	31(4)	27(4)	50(5)	0(4)	29(3)	1(3)
C(20)	12(4)	44(5)	28(5)	-16(3)	7(3)	-8(3)
C(21)	12(3)	38(4)	13(3)	0(3)	-2(3)	3(3)
C(22)	23(3)	34(4)	19(4)	-4(3)	10(3)	-6(3)
C(23)	19(4)	38(4)	20(4)	-5(3)	9(3)	0(3)
C(24)	21(4)	31(4)	33(4)	5(3)	8(3)	2(3)
C(25)	22(4)	44(5)	40(5)	19(4)	17(4)	7(4)
C(26)	26(4)	32(4)	77(6)	-6(5)	29(4)	-16(4)
C(27)	30(4)	26(4)	58(6)	-16(4)	13(4)	-1(3)
C(28)	25(4)	29(4)	31(4)	2(3)	15(3)	6(3)
C(29)	7(3)	25(3)	9(3)	5(2)	0(2)	3(2)
C(30)	23(4)	24(3)	10(3)	3(3)	-4(3)	-1(3)
C(31)	12(3)	25(3)	8(3)	3(3)	-2(2)	0(3)
C(32)	26(4)	11(3)	22(4)	-2(2)	8(3)	-2(2)
C(33)	42(5)	23(4)	33(4)	7(3)	10(4)	13(3)
C(34)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(35)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(36)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(37)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(38)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(39)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(40)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(41)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(42)	32(2)	60(2)	44(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)

Table 9. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C-O,benzil})]$.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	52	4001	-75	35
H(2A)	-288	5274	-7	43
H(2B)	592	5086	728	43
H(2C)	-407	5177	872	43
H(3A)	-1585	4089	438	43
H(3B)	-1347	3415	-97	43
H(3C)	-1538	4266	-451	43
H(4)	-626	2519	779	31
H(5A)	319	1502	1459	49
H(5B)	296	2167	2087	49
H(5C)	1178	2075	1754	49
H(6A)	1061	2501	326	42
H(6B)	65	2716	-249	42
H(6C)	281	1853	63	42
H(7A)	-569	4306	1864	33
H(7B)	-814	3416	1893	2(13)
H(8A)	175	3234	3007	33
H(8B)	-49	4119	3107	60(30)
H(9)	2300	5112	3522	29
H(10A)	540	5462	2496	53
H(10B)	1494	5495	2262	53
H(10C)	1309	6084	2905	53
H(11A)	1416	5667	4294	41
H(11B)	1551	4774	4516	41
H(11C)	588	5075	3947	41
H(12)	1693	3504	4281	28
H(13A)	3339	3347	4692	41
H(13B)	3039	4213	4435	41
H(13C)	3377	3660	3838	41
H(14A)	2337	2480	3285	57
H(14B)	1355	2421	3467	57
H(14C)	2284	2284	4169	57
H(17)	2555	5214	824	30
H(18)	2653	6551	964	40
H(19)	3471	7097	2185	39
H(20)	4085	6330	3272	33
H(21)	4005	4995	3149	26
H(24)	4277	2417	3295	34
H(25)	4131	1089	3188	40
H(26)	3291	544	1962	51
H(27)	2745	1322	875	45
H(28)	2886	2642	957	32
H(29)	5191	4103	-131	17

H(30A)	4776	5372	48	31
H(30B)	5650	5148	775	31
H(30C)	4638	5166	903	31
H(31A)	3503	4074	328	24
H(31B)	3762	3498	-293	24
H(31C)	3567	4385	-519	24
H(32)	4432	2542	536	23
H(33A)	5319	1488	1211	49
H(33B)	5305	2131	1865	49
H(33C)	6201	2027	1552	49
H(34A)	6141	2508	157	69
H(34B)	5177	2780	-433	69
H(34C)	5323	1900	-157	69
H(35A)	6919	3182	1320	55
H(35B)	6725	3964	814	55
H(36A)	6959	4678	1859	55
H(36B)	7691	4007	2176	55
H(37)	7263	2806	2808	55
H(38A)	7131	2134	3910	69
H(38B)	6137	2465	3442	69
H(38C)	6727	2873	4245	69
H(39A)	8221	3520	4288	69
H(39B)	8493	3682	3478	69
H(39C)	8593	2835	3850	69
H(40)	7537	4867	3594	55
H(41A)	5766	5467	2885	69
H(41B)	6639	5572	2541	69
H(41C)	6642	5953	3377	69
H(42A)	7030	4805	4700	69
H(42B)	6304	4169	4247	69
H(42C)	6004	5054	4214	69

Table 10. Torsion angles [$^{\circ}$] for [Ni(dippe)(η^2 -C-O,benzil)].

P(2)-Ni(1)-O(1)-C(15)	8.3(6)	P(2)-Ni(1)-P(1)-C(1)	125.9(3)
P(1)-Ni(1)-O(1)-C(15)	175.9(3)	O(1)-Ni(1)-P(2)-C(12)	-71.3(5)
P(3)-Ni(2)-O(2)-C(22)	-4.2(6)	C(15)-Ni(1)-P(2)-C(12)	-65.3(4)
P(4)-Ni(2)-O(2)-C(22)	-174.0(3)	P(1)-Ni(1)-P(2)-C(12)	120.2(3)
O(1)-Ni(1)-P(1)-C(7)	-165.8(3)	O(1)-Ni(1)-P(2)-C(9)	55.8(5)
C(15)-Ni(1)-P(1)-C(7)	-160.2(5)	C(15)-Ni(1)-P(2)-C(9)	61.7(3)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(7)	9.3(3)	P(1)-Ni(1)-P(2)-C(9)	-112.7(3)
O(1)-Ni(1)-P(1)-C(4)	75.0(3)	O(1)-Ni(1)-P(2)-C(8)	171.8(4)
C(15)-Ni(1)-P(1)-C(4)	80.6(5)	C(15)-Ni(1)-P(2)-C(8)	177.8(3)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(4)	-109.9(3)	P(1)-Ni(1)-P(2)-C(8)	3.3(3)
O(1)-Ni(1)-P(1)-C(1)	-49.1(3)	O(2)-Ni(2)-P(3)-C(32)	-54.3(5)
C(15)-Ni(1)-P(1)-C(1)	-43.5(5)	C(22)-Ni(2)-P(3)-C(32)	-57.4(4)

P(4)-Ni(2)-P(3)-C(32)	116.2(3)	Ni(1)-O(1)-C(15)-C(22)	105.0(5)
O(2)-Ni(2)-P(3)-C(29)	71.0(5)	Ni(1)-O(1)-C(15)-C(16)	-100.0(5)
C(22)-Ni(2)-P(3)-C(29)	67.9(3)	P(2)-Ni(1)-C(15)-O(1)	-176.3(3)
P(4)-Ni(2)-P(3)-C(29)	-118.5(2)	P(1)-Ni(1)-C(15)-O(1)	-8.0(7)
O(2)-Ni(2)-P(3)-C(35)	-170.3(5)	O(1)-Ni(1)-C(15)-C(22)	-110.6(5)
C(22)-Ni(2)-P(3)-C(35)	-173.4(4)	P(2)-Ni(1)-C(15)-C(22)	73.1(4)
P(4)-Ni(2)-P(3)-C(35)	0.2(3)	P(1)-Ni(1)-C(15)-C(22)	-118.6(4)
O(2)-Ni(2)-P(4)-C(40)	-57.5(4)	O(1)-Ni(1)-C(15)-C(16)	110.6(6)
C(22)-Ni(2)-P(4)-C(40)	-66.1(6)	P(2)-Ni(1)-C(15)-C(16)	-65.7(5)
P(3)-Ni(2)-P(4)-C(40)	126.5(4)	P(1)-Ni(1)-C(15)-C(16)	102.6(5)
O(2)-Ni(2)-P(4)-C(37)	85.6(4)	O(1)-C(15)-C(16)-C(21)	171.8(6)
C(22)-Ni(2)-P(4)-C(37)	77.0(6)	C(22)-C(15)-C(16)-C(21)	-34.2(9)
P(3)-Ni(2)-P(4)-C(37)	-90.4(3)	Ni(1)-C(15)-C(16)-C(21)	101.2(6)
O(2)-Ni(2)-P(4)-C(36)	-169.2(3)	O(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-7.5(8)
C(22)-Ni(2)-P(4)-C(36)	-177.7(6)	C(22)-C(15)-C(16)-C(17)	146.6(5)
P(3)-Ni(2)-P(4)-C(36)	14.8(3)	Ni(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-78.0(6)
C(7)-P(1)-C(1)-C(2)	70.6(6)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-2.9(10)
C(4)-P(1)-C(1)-C(2)	-178.9(5)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	176.4(6)
Ni(1)-P(1)-C(1)-C(2)	-47.0(6)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	2.4(11)
C(7)-P(1)-C(1)-C(3)	-56.5(6)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-2.0(13)
C(4)-P(1)-C(1)-C(3)	53.9(6)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	2.1(13)
Ni(1)-P(1)-C(1)-C(3)	-174.2(4)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	3.1(10)
C(7)-P(1)-C(4)-C(6)	167.8(5)	C(15)-C(16)-C(21)-C(20)	-176.2(7)
C(1)-P(1)-C(4)-C(6)	58.7(5)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-2.7(12)
Ni(1)-P(1)-C(4)-C(6)	-73.0(5)	Ni(2)-O(2)-C(22)-C(23)	100.1(6)
C(7)-P(1)-C(4)-C(5)	-70.7(6)	Ni(2)-O(2)-C(22)-C(15)	-107.0(5)
C(1)-P(1)-C(4)-C(5)	-179.7(5)	O(1)-C(15)-C(22)-O(2)	179.3(7)
Ni(1)-P(1)-C(4)-C(5)	48.5(6)	C(16)-C(15)-C(22)-O(2)	25.6(7)
C(4)-P(1)-C(7)-C(8)	102.3(6)	Ni(1)-C(15)-C(22)-O(2)	-107.9(6)
C(1)-P(1)-C(7)-C(8)	-150.3(6)	O(1)-C(15)-C(22)-C(23)	-29.4(8)
Ni(1)-P(1)-C(7)-C(8)	-24.7(6)	C(16)-C(15)-C(22)-C(23)	176.9(7)
P(1)-C(7)-C(8)-P(2)	28.9(7)	Ni(1)-C(15)-C(22)-C(23)	43.3(7)
C(12)-P(2)-C(8)-C(7)	-149.7(6)	O(1)-C(15)-C(22)-Ni(2)	106.7(5)
C(9)-P(2)-C(8)-C(7)	101.6(6)	C(16)-C(15)-C(22)-Ni(2)	-47.0(6)
Ni(1)-P(2)-C(8)-C(7)	-19.7(6)	Ni(1)-C(15)-C(22)-Ni(2)	179.5(3)
C(12)-P(2)-C(9)-C(10)	-179.7(5)	P(3)-Ni(2)-C(22)-O(2)	178.2(3)
C(8)-P(2)-C(9)-C(10)	-72.2(6)	P(4)-Ni(2)-C(22)-O(2)	12.1(7)
Ni(1)-P(2)-C(9)-C(10)	44.0(6)	O(2)-Ni(2)-C(22)-C(23)	-109.6(6)
C(12)-P(2)-C(9)-C(11)	-52.7(6)	P(3)-Ni(2)-C(22)-C(23)	68.6(5)
C(8)-P(2)-C(9)-C(11)	54.9(6)	P(4)-Ni(2)-C(22)-C(23)	-97.5(6)
Ni(1)-P(2)-C(9)-C(11)	171.1(4)	O(2)-Ni(2)-C(22)-C(15)	109.3(6)
C(9)-P(2)-C(12)-C(14)	-179.8(5)	P(3)-Ni(2)-C(22)-C(15)	-72.5(4)
C(8)-P(2)-C(12)-C(14)	70.1(6)	P(4)-Ni(2)-C(22)-C(15)	121.4(5)
Ni(1)-P(2)-C(12)-C(14)	-48.6(6)	O(2)-C(22)-C(23)-C(24)	6.0(10)
C(9)-P(2)-C(12)-C(13)	-55.9(5)	C(15)-C(22)-C(23)-C(24)	-145.7(6)
C(8)-P(2)-C(12)-C(13)	-166.0(5)	Ni(2)-C(22)-C(23)-C(24)	75.6(7)
Ni(1)-P(2)-C(12)-C(13)	75.3(5)	O(2)-C(22)-C(23)-C(28)	-168.9(6)

C(15)-C(22)-C(23)-C(28)	39.4(9)	Ni(2)-P(3)-C(32)-C(33)	-45.6(5)
Ni(2)-C(22)-C(23)-C(28)	-99.3(7)	C(32)-P(3)-C(35)-C(36)	-144.7(7)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.0(11)	C(29)-P(3)-C(35)-C(36)	109.5(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-176.3(7)	Ni(2)-P(3)-C(35)-C(36)	-20.9(8)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.0(12)	P(3)-C(35)-C(36)-P(4)	35.5(9)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	2.8(14)	C(40)-P(4)-C(36)-C(35)	-158.5(8)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-2.6(15)	C(37)-P(4)-C(36)-C(35)	85.3(8)
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	0.5(13)	Ni(2)-P(4)-C(36)-C(35)	-34.1(8)
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	1.3(11)	C(40)-P(4)-C(37)-C(38)	98.0(7)
C(22)-C(23)-C(28)-C(27)	176.3(7)	C(36)-P(4)-C(37)-C(38)	-155.5(7)
C(32)-P(3)-C(29)-C(30)	-179.8(5)	Ni(2)-P(4)-C(37)-C(38)	-47.2(7)
C(35)-P(3)-C(29)-C(30)	-73.4(5)	C(40)-P(4)-C(37)-C(39)	-29.1(8)
Ni(2)-P(3)-C(29)-C(30)	48.9(5)	C(36)-P(4)-C(37)-C(39)	77.4(7)
C(32)-P(3)-C(29)-C(31)	57.3(5)	Ni(2)-P(4)-C(37)-C(39)	-174.3(5)
C(35)-P(3)-C(29)-C(31)	163.8(5)	C(37)-P(4)-C(40)-C(41)	167.3(6)
Ni(2)-P(3)-C(29)-C(31)	-73.9(5)	C(36)-P(4)-C(40)-C(41)	63.5(7)
C(29)-P(3)-C(32)-C(34)	55.9(6)	Ni(2)-P(4)-C(40)-C(41)	-48.6(8)
C(35)-P(3)-C(32)-C(34)	-49.6(7)	C(37)-P(4)-C(40)-C(42)	-72.2(7)
Ni(2)-P(3)-C(32)-C(34)	-169.2(5)	C(36)-P(4)-C(40)-C(42)	-175.9(6)
C(29)-P(3)-C(32)-C(33)	179.6(5)	Ni(2)-P(4)-C(40)-C(42)	71.9(6)
C(35)-P(3)-C(32)-C(33)	74.0(6)		

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Kuhn, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1510.
2. Davies, R. R., Hodgson, H. H., *J. Chem. Soc.*, **1943**, 281.
3. Brown, H. C., Wang, K. K., Chandrasekharan, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2340.
4. Sato, T., Goto, Y., Fujisawa, T., *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 4111.
5. Fujita, M., Hiyama, T., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 5405.
6. Neumann, W. P., *Synthesis*, **1987**, 665.
7. Gaus, P. L., Kao, S. C., Youngdahl, K., Darensbourg, M. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2428.
8. March, J., Smith, M. B., *March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure*, **2001**, fifth edition, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc, pag. 1197.
9. Adkins, H., Gillespie, R. H. *Org. Syn.*, **1955**, Coll. Vol. 3, .671.
10. a) Perdocin, G., Castaldi, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 499.
b) Pradhan, S. K., *Tetrahedron*, **1986**, 42, 6351.
11. Noorani, V. R., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 5085.
12. Chen, C. S., Chen, H. W., *Applied Catalysis A. General*, **2004**, 260, 207.
13. Ram, S., Spicer, L. D., *Tetrahedron Letters*, **1982**, 23, 2415.
14. Sauset, P., Delbecq, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2446.
15. a) Fernández, J. M., Emerson, K., Larsen, R. D., Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 8268.
b) Fernández, J. M., Emerson, K., Larsen, R. D., Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc. Chem. Común.*, **1888**, 37.
16. McMurry, J., *Química Orgánica*, **2001**, quinta edición, Internacional Thomson Editores, pag 745.
17. Huang, Y., Gladysz, J. A., *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 298.
18. Schrock, R. R., Osborn, J. A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 567.
19. a) Tani, K., Suwa, K., Tanigawa, E., Yoshida, T., Okano, T., Otsuka, S., *Chem Lett.*, **1982**, 261.

-
-
- b) Tani, K., Tanigawa, Tatsuno, Y., Otsuka, S., *J. Organom. Chem.*, **1985**, 279, 87.
20. Bianchini, C., Frediani, P., Masi, D., Peruzzini, M., Zanobini, F., *Organometallics*, **1994**, 13, 4616.
21. a) Sanchez-Delgado, R. A., Bradley, J., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 399.
- b) Ohkuma, T., Ooka, H., Ikariya, T., Noyori R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10417.
22. Bianchini, C., Farnetti, E., Graziani, M., Peruzzini, M., Polo, A., *Organometallics*, **1993**, 12, 3753.
23. Grey, R. A., Pez, G. P., Wallo, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7536.
24. Linn, D. E., Halpern, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 59, 173.
25. Salvini, A., Frediani, P., Gallerini S., *Applied Organometallic Chemistry*, **2000**, 14, 570.
26. a) Ohkuma, T., Ooka, H., Ikariya, T., Noyori, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10417.
- b) Doucet, H., Ohkuma, T., Murata, K., Yokozawa, T., Kozawa, M., Katayama, E., England A. F., Ikariya, T., Noyori, R., *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1792.
- c) Doucet, H., Ohkuma, T., Murata, K., Yokozawa, T., Kozawa, M., Katayama, England A. F., Ikariya, T., Noyori, R., *Angew. Chem Int Ed.*, **1998**, 37, 1703.
- d) Ohkuma, T., Noyori, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 40.
27. a) Morilla, M. E., Rodríguez, P., Belderrain, T. R., Graiff, C., Tripicchio, A., Nicasio, M. C., Pérez, P. J., *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 9405.
- b) Guibin, M., McDonald, R., Ferguson, M., Cavell, R. G., Patrick, B. O., James, B. R., Hu, T. Q., *Organometallics*, **2007**, 26, 846.
- c) Koike, T., Murata, K., Ikariya, T., *Org. Lett.*, **2000**, 24, 3833.
- d) Abdur-Rashid, K., Lough, A. J., Morris, R. H., *Organomet.*, **2000**, 19, 2655.
- e) Hu, A., Lin, W., *Organic Letters*, **2005**, 7, 455.
- f) Cheung, F. K., Graham, M. A., Minissi, F., Wills, M., *Organomet.*, **2007**, 26, 5346.
- g) Cadierno, V., Crochet, P., Díez, J., García-Garrido, S. E., Gimeno, J., *Organomet.*, **2004**, 23, 4836.

-
-
- h) Hedberg, C., Kallstrom, K., Arvidsson, P., Brandt, P., Andersson, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15083.
28. Choualeb, A., Lough, A. J., Gusev, D. G., *Organometallics*, **2007**, 26, 5224.
29. Baratta, W., Ballico, M., Del Zotto, A., Siega, K., Magnolia, S., Rigo, P., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 2557.
30. a) Casey, C. P., Guan, H., *J. Am Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5816.
b) Bullock, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7360.
31. a) Liang, Y., Wang, Z., Ding, K., *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1533.
b) Debono, N., Pinel, C., Jahjah, R., Alaaeddine, A., Delichere, P., Lefebvre, F., Djakovitch, L., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2008**, 287, 140.
32. Islam, S. M., Saha, C. R., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2004**, 212, 131.
33. Choi, J., Kang, Y., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, 26, 343.
34. a) Wiberg, E., Dittmann, O., Schmidt, M., *Zeitschrift fuer Naturforschung*, **1957**, 12b, 57.
b) Wiberg, E., Dittmann, O., Noth, H., Schmidt, M., *Zeitschrift fuer Naturforschung*, **1957**, 12b, 56.
c) Wiberg, E., Schmidt, M., *Zeitschrift fuer Naturforschung*, **1957**, 12b, 54.
35. Miyai, T., Inoue, K., Yasuda M., Shibata, I., Baba, A., *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 1929.
36. Miyai, T., Ueba, M., Baba, A., *Synlett*, **1999**, 2, 182
37. Fu, N. Y., Zhao, X. M., Yuan, Y. F., Wang, J. T., *Chinese Chemical Letters*, **2003**, 14, 1018.
38. Villiers, C., Vandais, A., Ephritikhine. M., *J. Organom. Chem.*, **2001**, 617-618, 744.
39. Zahalka, H. A., Alper, H., *Organometallics*, **1986**, 5, 1909.
40. a) Satoh, T., Mitsuo, N., Nishiki, M., Nanba, K., Suzuki, S., *Chemistry Letters*, **1981**, 1029.
b) Arcadi, A., Cericheli, G., Chiarini, M., Vico, R., Zorzan, D., *Eur. J. Org. Chem*, **2004**, 3404. Chen, C. S., Chen, H. W., *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 260, 207.
41. a) Tundo, P., Perosa, A., Zinovyev, S., *J. Mol. Cat. A: Chem*, **2003**, 204-205, 747.
b) Basu, B., Das, S., Das, P., Nanda, A. K., *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46, 8591

-
-
42. Zaccheria, F., Ravasio, N., Ercoli, M., Alledrini, P., *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46, 7743.
43. Murai, S., *Topics in Organometallic Chemistry. Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, Ed. Springer-Verlag, **1999**, Berlin.
44. a) Vicic, D. A., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10855.
b) Vicic, D. A.; Jones, W. D.; *Organometallics*, **1998**, 17, 3411.
c) Edelbach, B. L., Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D., *Organometallics*, **1998**, 17, 4784.
45. a) Edelbach, B. L.; Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D., *Organometallics*, **1998**, 17, 4784.
b) Edelbach, B. L.; Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D. *Organometallics*, **1999**, 18, 4040.
46. Muller, C., Iverson, C., Lachiotte, R. J., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9718.
47. Garcia, J. J., Jones, W. D.; *Organometallics*, **2000**, 19, 5544.
48. Garcia, J. J., Arévalo, A., Brunkan, N. M., Jones, W. D.; *Organometallics*, **2004**, 23, 3997.
49. Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9547.
50. Zerecero Silva, E. P., “Evaluación del precursor catalítico de Ni(I) [(dippe)Ni(μ -H)]₂ en reacciones de hidrogenación de benzonitrilo”, Tesis, UNAM, Facultad de Química, México, **2008**.
51. Pinedo González, P., “Síntesis y reactividad de compuestos de Ni(0) en cetonas simétricas y asimétricas”, Tesis, UNAM, Facultad de Química, México, **2006**.
52. Edelbach, B. L., Lachiotte, R. J., Jones, W. D., *Organometallics*, **1999**, 18, 4040.
53. Brown, C. J., Sadanaga, R., *Acta Cryst.*, **1965**, 18, 158.
54. Imuta, M., Ziffer., H., *J. Org. Chem*, **1978**, 43, 3319.
55. Cloke, F.G.N., Gibson, V. C., Green, M. L. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 2227.
56. a) McAuliffe, C. A., Meek, D. W., *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8, 4, 904;
b) Vicic, D. A., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10855.