

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

OBTENCIÓN DE COMPLEJOS DE NÍQUEL BAJO-VALENTES EN MEDIO ACUOSO Y SU APLICACIÓN EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODEFLUORACIÓN

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

Q. ILLAN MORALES BECERRIL

TUTOR

DR. JUVENTINO GARCÍA ALEJANDRE

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

MÉXICO, D.F. FEBRERO 2014



Universidad Nacional Autónoma de México



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.



OF.CPCQ.1070/13

ienc

DR. MANUEL ENRIQUE VAZQUEZ VALDES Coordinador de la Unidad de Administración del Posgrado P r e s e n t e

Me es grato informarle que el Comité Académico en su sesión del 14 de octubre del presente, autorizó al alumno ILLAN MORALES BECERRIL, con número de cuenta 512024741, presentar su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "Obtención de complejos de níquel bajo-valentes en medio acuoso y su aplicación en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodefluoración", realizado bajo la supervisión del Dr. Juventino José García Alejandre, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens	Facultad de Quím
Vocal	Dr. Armando Daniel Cabrera Ortíz	Instituto de Quími
Vocal	Dra. Virginia Montiel Palma	UAEMorelos
Vocal	Dr. Ivan Castillo Pérez	Instituto de Quími
Secretario	Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro	Instituto de Ciencia

Facultad de Química, UNAM Instituto de Química, UNAM UAEMorelos Instituto de Química, UNAM Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU" Cd. Universitaria, D.F. a 15 de octubre de 2013. A t e n t a m e n t e.

DR. ROBERTO MARTINEZ Coordinador el Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado Alumno Expediente Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

> Tel. 56 23 70 13 Fax 56 65 53 04 pcquimicas@posgrado.unam.mx http://cienciasquimicas.posgrado.unam.mx

Dedicada a mis padres que con tanto anhelo han guiado mis pasos.

Este trabajo fue desarrollado en el laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear (Edificio B) de la Facultad de Química de la UNAM, bajo la dirección y supervisión del Dr. Juventino García.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México a través de su Facultad de Química por su generosidad durante la formación recibida, por los recursos humanos y la infraestructura aportada.

Al Dr. Juventino García agradezco por su valiosa asesoría, quien a través de recomendaciones, consejos, paciencia y ejemplo de compromiso ha resultado ser un factor clave para la conclusión de este proyecto.

Al CONACYT (No. Becario 271105) por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado, así como a los proyectos DGAPA-UNAM(210613) y CONACYT (178265).

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el apoyo económico otorgado para la presentación de este trabajo en los diversos congresos y simposios.

Gracias a los miembros del H. Jurado, por las correcciones, recomendaciones y comentarios vertidos durante la revisión del presente escrito.

A la Dra. Alma Arevalo, al Dr. Marcos Flores y a la M.C. Rosa del Villar por su apoyo y asesoría técnica a lo largo de este proyecto.

Finalmente, a mis compañeros del laboratorio 304 por tener el gusto de compartir y aprender de cada uno de ustedes. Gracias a todos.

PUBLICACIONES REALIZADAS

- (1) I. Morales-Becerril, J. García. 2013 "On the way to yield low-valent nickel complexes in aqueous media" como Cartel en el International Conference on Polymers and Advanced Materials, POLYMAT / Simposio Lationamericano de Química de Coordinación y Organometálica, SILCOM 2013; Huatulco, México del 13 al 17 de octubre.
- (2) I. Morales-Becerril, J. García. 2013 "Obtención de complejos de níquel en bajo estado de oxidación usando medio acuoso" como Presentación Oral en la Actividad QuimiUNAM 2013; México, DF. del 13 al 15 de noviembre.
- (3) I. Morales-Becerril, J. García. 2013 "Applications of low-valent nickel compounds in selected metal-mediated transformations" como Cartel en el IX Simposio Internacional: Investigación Química en la Frontera; Tijuana, México del 20 al 22 de noviembre.
- (4) I. Morales-Becerril, M. Flores-Alamo, J. García. "[1,2-Bis(diisopropylphosphanyl)ethane-κ²P,P'] (carbonato-κ²O,O-')nickel(II)" en Acta Cryst. **2013** E69, m200-m201
- (5) I. Morales-Becerril, A. Tlahuext-Aca, A. Arevalo, M. Flores-Alamo, J. Garcia. "Synthesis of lowvalent nickel complexes in aqueous media: From mechanistic insights to some applications" en Inorg. Chem. **2014** (en tramite).

ÍNDICE DE COMPUESTOS

[(dippe)NiCl ₂]	(A)
[Ni(dippe)n(dippeOx)2-n]	(B)
[(dippe)Ni(CO3)]	(C)
[Ni(dippe) ₂]	(D)
[(dippe)Ni(µ-Cl)] ₂ (OH) ₂	(E)
[(dippe)Ni(µ-OH)] ₂ (OH) ₂	(F)
[(dippe)Ni(µ-OH)]2(PF6)2	(F _{PF6})
[(dippe)Ni(µ-OH)] ₂ (OTf) ₂	(F _{OTf})
[(dippe)(dippeO)Ni(H)](OH)	(G)
[(dippe)(dippeO)Ni(H)](PF ₆)	(G _{PF6})
[(dippeO ₂)Ni(Acetona) ₂](PF ₆) ₂	(H)
[(dippe)Ni(HFB)]	(J)
[(dippe)Ni(c-HFb)]	(K)
[(dippe)Ni(t-HFb)]	(L)
[(dippe)Ni(H)(HFB)](OH)	(M)
[(dippe)Ni(H-HFb)](OH)	(N)
[(dippeO)Ni(H)(H-HFb)]	(O)
[(dippe)Ni(F)(PFb)]	(P)
[(dippe)Ni(H)(PFb)]	(Q)
[(dippe)Ni(F-HFb)](OH)	(R)

[(dippeO)Ni(F)(H-HFb)] (S)

ABREVIATURAS

Å	Angstrom
Acetona-d $_6$	Acetona deuterada
ADS	Agente desulfurante de sacrificio
BPH	1,1'-Bifenilo
°C	Grados Celsius
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CG-DEA	Cromatografía de gases acoplada a un detector de emisión atómica
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
DBT	Dibenzotiofeno
dippe	1,2-Bis(diisopropilfosfino)etano
dippeO	Monóxido de la 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano
dippeO ₂	Dióxido de la 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano
D_2O	Agua deuterada
DPA	Difenilacetileno
EM	Espectrometría de masas
Eq.	Equivalentes
H-D	Hidrógeno-deuterio
HDF	Hidrodefluoración
HDO	Agua parcialmente deuterada
HDS	Hidrodesulfuración

HFB	1,1,1,4,4,4-Hexafluorobutino
HFC	Hidrofluoración
c-HFb	1,1,1,4,4,4-Hexafluorobut-(Z)-eno
t-HFb	1,1,1,4,4,4-Hexafluorobut-(E)-eno
hr	Horas
Hz	Hertz
IR-TF	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
${}^{n}J_{XY}$	Constante de acoplamento entre los núcleos X-Y a n enlaces de dist.
M^+	lón molecular
m/z	Relación masa/carga
ORTEP	(Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) Diagrama de elipsoides térmicos
OTf	Ión trifluorometilsulfonato, $CF_3SO_4^-$
PFb	1,1,1,4,4-Pentafluorobuteno
ppm	Partes por millón
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹⁹ F	Resonancia magnética nuclear de flúor-19
RMN ³¹ P{ ¹ H}	Resonancia magnética nuclear de fósforo-31 desacoplada de protón
RX	Rayos X
t	Tiempo
Т	Temperatura
TA	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
THF-d ₈	Tetrahidrofurano deuterado
TFb	1,1,1,4-Tetrafluorobuteno
δ	Desplazamiento químico
μ	Ligante puente

CONTENIDO

Introducción 1
Antecedentes 4
Objetivos 18
Hipótesis 20
Resultados y Discusión 22
Conclusiones 56
Sección Experimental 59
Anexos 75
Publicaciones 96
Referencias 102

Introducción

os complejos de níquel en bajo estado de oxidación son ampliamente usados como catalizadores en diversos procesos debido a su gran versatilidad en reacciones de isomerización, defluoración, hidrogenación, hidrodesulfuración e incluso activaciones de enlaces C–C.

Sin embargo, la falta de metodologías sencillas para la obtención de estos compuestos de níquel ha propiciado el uso extendido de agentes reductores poderosos para su síntesis, así como condiciones de reacción poco amigables con el medio ambiente. Por esta razón, la búsqueda de metodologías alternas para evitar el uso de dichas condiciones sintéticas ha cobrado gran importancia.

En este trabajo se usó el complejo de níquel, *[(dippe)NiCl₂]*, como precursor modelo para generar un producto en bajo estado de oxidación en medio acuoso. Una serie de intermediarios fueron aislados y caracterizados, permitiendo elucidar el mecanismo a través del cual esta reacción se lleva a cabo.

Además, algunos estudios de reactividad mostraron que el disolvente puede actuar como una fuente de hidruros a través de un proceso mediado por el metal, permitiendo observar reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenación e hidrodefluoración sobre moléculas que difícilmente lograrían ser activadas bajo estas mismas condiciones de reacción. Ejemplos de estas reacciones son presentados usando Dibenzotiofeno (*DBT*) y Hexafluorobutino (*HFB*).

Para comenzar, como antecedentes serán mencionados algunos de los métodos más comunes para la síntesis de especies de níquel en bajo estado de oxidación, así como ejemplos de sus aplicaciones en procesos selectos ya ampliamente estudiados. Por su parte, algunos sistemas en medio acuoso serán descritos a fin de contrastar el tipo de complejos que comúnmente son empleados en presencia de agua.

Por otro lado, los objetivos e hipótesis serán presentados buscando delimitar los alcances de este proyecto. Tanto la sección experimental, como los anexos, fueron elaborados para complementar la discusión de resultados. Para facilitar su lectura, la sección experimental fue dividida en tres partes: síntesis de complejos, reactividad de sistemas y técnicas adicionales. Mas adelante, la sección de anexos presenta un compendio de espectros, tablas y datos que respaldan la información presentada. El número de página será presentado cada vez que un anexo sea citado.

Para terminar, las conclusiones serán presentadas englobando los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, así como una sección adicional donde se ilustran las publicaciones realizadas. En todo momento, la tabla de contenidos presentada al inicio puede resultar de gran ayuda para desplazarse entre las secciones de esta tesis, así como el índice de compuestos que resume las abreviaturas de los complejos mencionados. De cualquier manera, en la parte final de la sección de anexos se pueden encontrar las estructuras esquematizadas de estos mismos productos (*Ver índice de compuestos, pág. 94-95*). Cabe mencionar que las referencias han sido agrupadas en una misma sección ubicada al final de este escrito para su fácil acceso.

Antecedentes

pesar de que el uso de catalizadores basados en metales de transición se ha extendido ampliamente en las últimas décadas,¹ resulta interesante destacar que son pocos los ejemplos que involucran el uso de níquel a nivel industrial,² aún a pesar de su bajo coste y la diversidad de reacciones en que puede participar.³

En gran medida, la falta de condiciones de reacción asociadas a procesos sostenibles,⁴ así como la relativa dificultad para sintetizar dichas especies de níquel,⁵ han contribuido a la lenta adopción de este metal. Sin embargo, con la rápida expansión de los catalizadores de Paladio aplicados en síntesis orgánica,⁶ los complejos de níquel han comenzado a cobrar importancia ya que muestran gran capacidad para activar sustratos inaccesibles para este metal noble, utilizándose incluso bajo condiciones suaves de reacción.⁷

OBTENCIÓN DE NÍQUEL BAJO-VALENTE

Hasta los años 50's la química del níquel en bajo estado de oxidación se limitaba únicamente a los derivados carbonílicos desarrollados a finales del siglo XIX, cuando por primera vez se había establecido una metodología para la obtención de Ni(0).⁸ Durante los últimos años de ese siglo, el desarrollo de los compuestos a base de níquel fue tan grande que los primeros procesos a nivel catalítico vieron la luz, abriendo con ello una nueva brecha en la química mediada por este metal.⁹ Procesos como la hidrogenación, ciclomerización y polimerización de olefinas comenzaron a desarrollarse a nivel industrial.

Fue hasta principios de los 60's, que una serie de alternativas a los tóxicos derivados del [Ni(CO)₄] se comenzaron a desarrollar.¹⁰ Dentro de estas metodologías destaca el uso de poderosos agentes reductores, mismos que hoy en día siguen siendo empleados para la síntesis de una gran variedad de complejos en bajo estado de oxidación.¹¹ En el *esquema 1* se muestra un panorama general para la obtención de este tipo de complejos de níquel, donde *L-L* es el ligante y *X* es el grupo saliente. Cabe mencionar que la mayor parte de los agentes reductores corresponden a una serie de compuestos donadores de hidruros conocidos por su capacidad redox, siendo algunos de ellos el LiHBEt₃, LiAIH₄, NaBH₄, Ph₂SiH₂ e NaH.



Esquema 1 / Reacción general para la obtención de Ni(0).

Lentamente, algunas metodologías alternas para la obtención de Ni(0) fueron desarrollándose por consecuencia de grandes descubrimientos como las reacciones de acoplamiento cruzado,¹² la reactividad de los sistemas π -alilos en complejos de níquel,¹³ la oligomerización de olefinas¹⁴ y algunas reacciones de isomerización.¹⁵

Por largo tiempo, la gran mayoría de los mecanismos por los cuales el centro de Ni(0) era obtenido permanecieron sin ser conocidos. Incluso hoy en día siguen siendo tema de debate.¹⁶ Desde entonces, diversas propuestas han surgido para explicar la formación de las especies de Ni(0) en sistemas que no emplean agentes reductores poderosos. En el *esquema 2*, se presenta la reducción de un complejo de Ni(II) promovida por metanol.¹⁷



Esquema 2 / Mecanismo de reducción de níquel promovido por metanol.¹⁷

En general, se ha observado que el proceso de eliminación reductiva resulta decisivo para la formación de especies bajo-valentes. Dicho proceso puede ser inducido al controlar las propiedades estéricas y electrónicas de los ligantes,¹⁸ o bien, guiado por el tipo del enlace que se genera, resultando los enlaces C-H los más favorecidos.¹⁹ Este último aspecto resulta de gran importancia para la formación de complejos en bajo estado de oxidación, ya que el paso previo a la eliminación reductiva involucra un intermediario Ni-H. Por esta razón, los hidruros metálicos son considerados precursores potenciales para la obtención de especies en bajo estado de oxidación.

Sistemas Níquel-Hidruro

En años recientes, un sin número de complejos metal-hidruro estabilizados por ligantes tipo pinza han sido aislados y caracterizados.¹¹ Ejemplos de estos complejos se muestran en la siguiente página, en la *figura 1*. La mayoría de las metodologías utilizadas emplean agentes reductores donadores de hidruros, los mismos que sirven para la obtención de Ni(0). Se ha

observado que un exceso del agente reductor permite convertir el hidruro de níquel(II) en una especie de bajo estado de oxidación.²⁰ No obstante, sería deseable que la obtención de estos complejos hidruro no hiciera uso de agentes reductores, logrando así que la síntesis de compuestos de níquel en bajo estado de oxidación sea más accesible.

Los complejos metal-hidruro han sido de gran interés durante las últimas décadas debido a que son intermediarios de una gran variedad de procesos catalíticos, brindando la versatilidad que tanto caracteriza al níquel. En particular, han sido identificados en procesos de isomerización y polimerización,²¹ hidrosililación,²² hidrodesulfuración,²³ activación de enlaces C-C, C-H, activación de H₂,²⁴ así como reducción de CO₂.²⁵ Aparentemente, los hidruros de níquel son intermediarios clave en todos estos procesos mencionados.



Figura 1 / Complejos níquel-hidruro reportados recientemente.

APLICACIONES DE NIQUEL BAJO-VALENTE

Algunas aplicaciones de los complejos de níquel ya han sido mencionadas al describir la importancia de los hidruros metálicos. Particularmente, el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂, ha demostrado ser un eficaz precursor en la conversión catalítica de diversas especies. El *esquema 3* presenta algunas de las reacciones más representativas informadas hasta el momento para este compuesto de níquel en bajo estado de oxidación.



Esquema 3 / Sistemas catalíticos informados con el dímero de níquel [(dippe)Ni(µ-H)]₂.

Las reactividades observadas van desde la reducción de alquinos,²⁶ cetonas²⁷ e iminas,²⁸ hasta la hidratación,²⁹ isomerización³⁰ y acoplamiento³¹ de nitrilos, así como algunas reacciones de hidrodesulfuración,³² hidroaminación,³³ reducción de CO_2^{34} y más recientemente reacciones de hidrodefluoración³⁵ e hidroesterificación.³⁶

En la literatura existen informados muchos otro ejemplos de complejos de níquel que han mostrado reactividades muy interesantes, sin embargo, se ha prestado mayor atención al [(dippe)Ni(µ-H)]₂ ya que puede ser considerado un análogo al sistema estudiado en este trabajo, por compartir el mismo ligante y una naturaleza bajo-valente. Por esta razón, a continuación se presentan detalles de algunas reacciones selectas que inciden sobre las temáticas abordadas en el presente trabajo de tesis.

Reacciones de Hidrodesulfuración

Con el fin de remover la mayor parte de los compuestos de azufre, el petróleo suele someterse a altas temperaturas en casi todos los procesos establecidos a nivel industrial. El tratamiento térmico por si mismo permite remover un alto porcentaje en peso de productos azufrados, sin embargo, existen algunos compuestos poliaromáticos que no son fácilmente removidos aún bajo estas condiciones.³⁷ La *figura 2* permite observar que muchos de estos compuestos son derivados sustituidos del benzotiofeno.



Figura 2 / CG-DEA de los compuestos poliaromáticos de azufre presentes en el petróleo.³⁷

Para hacer frente a esta problemática, algunos procesos de hidrodesulfuración (**HDS**) han sido desarrollados alcanzando una remoción profunda de los compuestos antes mencionados.³⁸ A nivel industrial, una serie de catalizadores heterogéneos elaborados a base de sulfuros de molibdeno dopados con níquel y cobalto son ampliamente utilizados con la enorme desventaja de someterse a temperaturas elevadas (500 - 800 °C) y altas presiones de H₂ (150 - 3000 psi).³⁹

Diversos estudios han sido realizado para entender el mecanismo por el cual el proceso HDS se lleva a cabo.⁴⁰ Por su parte, se ha observado que los metales del grupo 10 exhiben mayor actividad en este tipo de reacciones,⁴¹ ya que tienden a formar intermediarios tiometalaciclos que han resultado ser precursores importantes en la eliminación de azufre.⁴²



Esquema 4 / Propuesta mecanística para el proceso catalítico HDS.⁴⁵

Diversos informes demostraron que el níquel puede ser aplicado exitosamente en procesos catalíticos para la remoción de azufre,⁴³ desulfurando con relativa facilidad hasta los compuestos organoazufrados más robustos en la presencia de agentes reductores⁴⁴ seguido de un tratamiento ácido.⁴⁵ El *esquema 4* muestra un diagrama en el cual se aprecia la ruta mecanística para remover el azufre usando un compuesto organometálico de magnesio que actúa como agente desulfurante de sacrificio y promotor del proceso catalítico.

Reacciones de Hidrodefluoración

La demanda creciente de moléculas fluoradas en industrias como la farmacéutica, agroquímica, de polímeros y materiales avanzados ha resultado en el renacimiento de la química del flúor, pero ahora mediada por metales.⁴⁶ En gran medida, el interés en moléculas orgánicas fluoradas se debe a las propiedades únicas que ofrecen los enlaces carbono-flúor.⁴⁷

Específicamente, el proceso por el cual el átomo de flúor es reemplazado por hidrógeno en una molécula orgánica recibe el nombre de hidrodefluoración (**HDF**). Para que ese proceso se lleve a cabo, se debe compensar la energía de disociación del enlace C-F (500±50 kJ mol⁻¹) a través de la formación de otro más estable.⁴⁸ En la *figura* 3 se observan las energías de disociación de enlace E-F en moléculas diatómicas selectas, donde E corresponde al elemento ubicado sobre el eje de las abscisas.



Figura 3 / Energías de disociación E-F en algunos enlaces de moléculas diatómicas.48

Como lo muestran las energías de disociación, la formación de fluoro complejos únicamente es favorecida para elementos de transición temprana, donde la energía de formación del enlace M-F es lo suficientemente alta para guiar el proceso de HDF.⁴⁹ Conforme se disminuye la afinidad por el flúor a lo largo de la serie de transición, el uso de elementos como Si, B, Sn y Al resulta adecuado para compensar la escisión del enlace C-F y formar un intermediario organometálico precursor del producto de hidrodefluoración.⁵⁰ Hasta la fecha, solamente la ruta de adición oxidativa resulta viable para elementos del final de la serie de transición como el níquel, involucrando la formación simultánea de un enlace metal-carbono y metal-flúor.⁵¹ El intercambio del fluoruro por un hidruro permite obtener el producto de HDF después de una eliminación reductiva que regenera la especie en bajo estado de oxidación. En la *figura 5* se muestran cuatro perfiles mecanísticos para llevar a cabo la reacción de HDF guiadas por la formación de distintos tipos de enlace que varían dependiendo de las propiedades redox del complejo de partida.⁵²

Perfil	Ecuación general
Formación del fluoro complejo	[M]-H► F-[M] + R-H
Formación del enlace metal-carbono	[M]-E ————————————————————————————————————
Adición oxidativa	[M]
Hidrodefluoración reductiva	$\frac{2}{n}[M]^{N} \xrightarrow{R-F} \frac{2}{n}[M]^{N+n} + R^{-} + F^{-}$

Figura 5 / Perfiles de reacción para el proceso de hidrodefluoración.⁵²

A pesar de que el primer reporte de la activación de fluoroarenos mediado por Ni(0) data de finales de 1970,⁵³ no fue hasta 20 años después cuando los detalles del proceso HDF comenzaron a explorarse.⁵⁴ Desde un punto de vista mecanístico, estas reacciones se mantienen bajo un constante debate. Se ha observado desde la participación de especies dinucleares que guían la regioselectividad de la reacción,⁵⁵ hasta la formación de especies de Ni(I) que actúan como agentes de transferencia de un solo electrón.⁵⁶ Además, diversos mecanismos asistidos por el ligante fosfina parecen resultar adecuados según lo demuestran alqunos cálculos teóricos.⁵⁷

Son diversos los ejemplos que existen para la activación de sustratos aromáticos en procesos catalíticos mediados por níquel.⁵⁸ La mayoría de ellos utiliza poderosos agentes reductores

como fuentes de hidruros.⁵⁹ En el *esquema 6* se muestra una propuesta mecanística para el proceso HDF del hexafluorobenzeno utilizando trifenilsilano como fuente de hidruros en un proceso catalítico mediado por níquel.⁶⁰



Esquema 6 / Ciclo catalítico para la hidrodefluoración de fluoroarenos catalizado por níquel.⁶⁰

Es importante destacar que la activación de sustratos no aromáticos aún resulta un reto muy grande no solo para la química del níquel, sino en general para los procesos mediados por metales. Diversos ejemplos de la activación de sustratos olefínicos han sido reportados mediante el uso de metales de transición,⁶¹ sin embargo, tanto las especies alifáticas como los grupos -CF₃,⁶² aún continúan siendo un desafío para la química organometálica.

SISTEMAS EN MEDIO ACUOSO

Hasta hace unos años, la mayoría de los ejemplos informados de complejos de níquel en medio acuoso eran una simple curiosidad. Los ligantes más comúnmente usados han sido aquellos modificados con grupos funcionales que le brindan solubilidad al sistema.⁶³ En la

figura 4 se presentan algunos ejemplos de los ligantes utilizados durante el desarrollo de la química del níquel en medio acuoso.



Figura 4 / Ejemplos de ligantes solubles en sistema acuosos.

El uso de este tipo de sistemas ha permitido ampliar el abanico de aplicaciones de los catalizadores basados en níquel, permitiendo trasladar al medio acuoso algunas de las reacciones más conocidas, e incluso permitiendo desarrollar nuevos sistemas catalíticos con aplicaciones muy diversas. Algunos ejemplos exitosos son las reacciones de polimerización⁶⁴ y reducción de olefinas,⁶⁵ reacciones de acoplamiento cruzado,⁶⁶ y más recientemente la formación de hidrógeno molecular en sistemas fotocatalíticos.⁶⁷ El *esquema* 7 muestra un diagrama del sistema catalizado por níquel para la generación de hidrógeno.



Esquema 7 / Sistema fotocatalítico para la generación de hidrógeno en un sistema acuoso.⁶⁷

Sistemas Metal-Hidroxo en complejos de Níquel

Son relativamente pocos los ejemplos de compuestos de coordinación que poseen un solo ligante OH⁻, ya que la mayoría de ellos tienden a formar puentes entre los centros metálicos incluso en sistemas biológicos.⁶⁸

Algunos ligantes voluminosos han sido utilizados para prevenir la formación de especies multinucleares protegiendo el enlace Ni-OH por efecto estérico e interacciones tipo enlace puente de hidrógeno.⁶⁹ Algunos de los complejos de níquel con ligantes hidroxo terminal informados hasta la fecha se muestran en la *figura 5*.



Figura 5 / Complejos de níquel con ligantes OH terminal.

La reactividad del estos sistemas demuestra que el grupo OH⁻ presenta un alto carácter nucleofílico, por lo cual se pueden intercambiar fácilmente por otros sustituyentes para dar lugar a complejos de mayor estabilidad termodinámica.⁷⁰



Esquema 8 / Reactividad nucleofílica de los complejos de níquel con OH terminales.⁷⁰

En este sentido, la fijación de dióxido de carbono es el proceso que mayor impacto ha tenido respecto al uso de estos hidroxo compuestos.⁷¹ Algunos ejemplos de la reactividad de estos sistemas se muestran en el *esquema 8*.

Objetivos

D esarrollar una metodología para la síntesis de compuestos de níquel en bajo estado de oxidación utilizando agua como medio de reacción, para ser aplicada en procesos selectos ya conocidos que involucran la participación de Ni(0).

Objetivos Específicos

- Evaluar los precursores, así como las condiciones de reacción más favorables para la obtención de Ni(0) en medio acuoso.
- Ensayar la reactividad de los complejos sintetizados en medio acuoso haciendo uso de diferentes sustratos que hayan mostrado actividad frente a Ni(0) en informes previos.
- Estudiar el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, disolventes, tiempos de reacción, etc.) a fin de adecuar dichos procesos a la metodología desarrollada.

Hipótesis

a reacción modelo del complejo [(dippe)NiCl₂] con KOH en medio acuoso puede generar un producto de níquel en bajo estado de oxidación que debe ser activo en reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenación e hidrodefluoración como suelen serlo típicamente los complejos de Ni(0).



Esquema 9 / Reactividad esperada para el producto de níquel bajo-valente.

Resultados y Discusión

A continuación se presentan y discuten los resultados derivados de este proyecto. En primer lugar, se desarrollará una descripción a detalle de la metodología planteada para la obtención del complejo de níquel en bajo estado de oxidación en medio acuoso, acompañado de una propuesta que explica el proceso global de la reacción. Como segunda parte, esta especie de níquel será evaluada tomando en consideración algunas aplicaciones selectas ya informadas a fin de conocer su viabilidad como posible agente catalítico. Finalmente, se evaluarán las condiciones de reacción con el objetivo de favorecer la selectividad y rendimiento de algunos de los productos obtenidos.

OBTENCIÓN DE NÍQUEL BAJO-VALENTE

Reactividad del Complejo [(dippe)NiCl₂] frente a KOH

Buscando establecer una reacción modelo, se planeó el uso del complejo de níquel(II) [(*dippe*)*NiCl*₂] (**A**) cuya síntesis ya fue reportada para fosfinas análogas.⁷² El ligante auxiliar 1,2*bis*(*diisopropilfosfino*)*etano* (*dippe*) pudo ser sintetizado a partir de una reacción de metátesis entre el cloruro de alquil-magnesio y la difosfina clorada correspondiente.⁷³ (*Ver anexos 1 y 2*, *pág. 76-77*). Se seleccionó esta fosfina debido a su peculiar relación entre los efectos electróni-



Esquema 10 / Síntesis del ligante auxiliar dippe⁷³

cos y estéricos, mostrado muy buenas conversiones en sistemas catalíticos informados previamente. En este trabajo se utilizó KOH comercialmente disponible para llevar a cabo los ensayos de reactividad adaptando algunas metodologías ya reportadas para la síntesis de especies bajo-valentes.⁷⁴ Cabe mencionar, que el complejo (**A**) es un sólido naranja insoluble en una gran variedad de disolventes, incluyendo agua. Aún así, diversas metodologías que involucran el uso de este complejo han sido reportadas usando disolventes orgánicos, ya que los productos obtenidos suelen ser solubles en el medio.

Para comenzar, dos equivalente de KOH fueron disueltos en medio acuoso en donde se agregó posteriormente el compuesto diclorado (**A**), observándose la paulatina coloración del sistema hasta obtener un rojo muy característico después de 30 min de agitación a temperatura ambiente. Tras ser llevado a sequedad, un nuevo sistema fue obtenido con la peculiaridad de mostrar un cambio de color repentino al final de la evaporación. Así, un aceite de color morado muy soluble en disolventes orgánicos fue aislado. El *esquema 11* muestra una representación de la reacción recién descrita.



Esquema 11 / Reacción entre [(dippe)NiCl₂] y KOH en medio acuoso

Se realizó un análisis por RMN ³¹P{¹H} del producto obtenido. La *figura 6* muestra el espectro de la mezcla aislada después de aplicar vacío, donde se observa que las señales generadas corresponden a una serie de dobletes no asignados debido a la cercanía que presentan unos con respecto a los otros. Por este motivo resultó necesario analizar cada uno de los compuestos de esta mezcla por separado para conocer su identidad, *vide infra*.



Figura 6 / Espectro de RMN ³¹P{¹H} en THF-d8 de la mezcla de reacción entre [(dippe)NiCl₂] y KOH en medio acuoso después de aplicar vacío.

Para establecer una relación directa entre los productos observados, la mezcla de productos con tonalidad morada [Ni(dippe)_n(dippeO_x)_{2-n}] (**B**) fue sometida a una termólisis. Tal como se muestra en la *figura 7*, los compuestos más estables como el [Ni(dippe)₂] y los óxidos de la fosfina fueron identificados dentro del conjunto de señales dado su desplazamiento químico ya conocido. Algunos análisis de cromatografía de gases acoplado a masas (CG-EM) evidenciaron la participación de los óxidos de las fosfinas en el producto obtenido. (*Ver anexo 3, pág. 78*).



Figura 7 / Termólisis del producto morado [Ni(dippe)_n(dippeO_x)_{2-n}] (B) monitoreado por RMN $^{31}P_{1}^{(1)}$
A fin de establecer la naturaleza bajo-valente del producto obtenido, un alquino fue adicionado a la mezcla (**B**). El difenilacetileno (**DPA**) fue seleccionado por ser un producto rico en densidad electrónica, capaz de coordinarse para formar un complejo muy estable. En la *figura 8* se puede observar que la mayor parte de las señales mostradas inicialmente en (**B**) han desaparecido para generar un singulete en δ_{31P} = 79.0 ppm, obteniéndose como residuo los óxidos de la fosfina. Este experimento es evidencia directa de que se ha obtenido una especie de níquel en bajó estado de oxidación a partir de la reacción del compuesto KOH con el complejo (**A**) en medio acuoso.



Figura 8 / Formación de [(dippe)Ni(DPA)] a partir de la mezcla (B) en presencia de PDA.

Con el objetivo de conocer la identidad de los productos de níquel dentro de la mezcla (**B**), una muestra fue sometida a cristalización dentro del refrigerador de la caja de guantes a -30°C. Después de un par de días se observó la formación de algunos cristales de color amarillo con buen tamaño para ser analizados por difracción de RX. La estructura obtenida fue identificada como el compuesto [(dippe)Ni(CO₃)] (**C**). Un diagrama ORTEP del producto (**C**) se puede apreciar en la *figura* 9. Los detalles de esta adquisición, y demás estructuras obtenidas pueden ser consultados en las tablas cristalográficas ubicados en la sección de Anexos. (*Ver tablas cristalográficas, pág.* 91). Para esta estructura las distancias y ángulos de enlace son muy parecidas a estructuras isomorfas con celda unitaria distinta,⁷⁵ cuyas distancias de enlace C-O son características de aniones carbonato que presentan dobles enlaces deslocalizados,⁷⁶ mostrando un ligero alargamiento para los oxígenos unidos al metal.

El complejo (**C**) realmente es una especie de Ni(II), pues en estado sólido presenta un arreglo plano cuadrado característico de este estado de oxidación, donde el ión CO_3^{-2} actúa como ligante bidentado generando un complejo neutro. Sin embargo, este producto fue la única especie que pudo de ser cristalizada debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos como THF, tolueno y hexano en los que la mezcla (**B**) es muy soluble.



Figura 9 / Representación ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [(dippe)Ni(CO₃)].

Resulta evidente que la formación de los carbonatos en la mezcla (**B**) esta asociada al KOH empleado, el cual al estar expuesto al medio ambiente puede fijar el CO₂ atmosférico produciendo el respectivo carbonato en la superficie de las grageas de KOH. Con el objetivo de conocer la participación de los carbonatos en la formación de la mezcla (**B**), se decidió evaluar *ex profeso* la reactividad del K₂CO₃ dentro de la reacción modelo estudiada.

Reactividad del Complejo [(dippe)NiCl₂] frente a K₂CO₃

El complejo (**A**) se adicionó lentamente a la fase acuosa donde previamente se disolvieron los compuestos K₂CO₃ y KOH, generando así un sistema acuoso de color naranja. Se realizaron una serie de reacciones usando diferentes proporciones de K₂CO₃. Durante las pruebas se observó que a mayor concentración de carbonatos, mayor fue el tiempo de solubilización de la especie (**A**). Sin embargo, la mezcla (**B**) no pudo ser observada después de llevar el sistema a sequedad, generándose en su lugar un sistema de color amarillo. Para todos los casos, el producto final siempre resultó ser el carbonato (**C**) acompañado de producto dippeO₂. Un panorama general de esta reacción se muestra en el *esquema 12*.



Esquema 12 / Reactividad observada entre el complejo (A) y el K₂CO₃.

Se puede apreciar que los carbonatos presentes en el sistema favorecen la oxidación completa de las fosfinas, probablemente a través de una serie de reacciones que involucran la activación de los enlaces C-O en el carbonato para producir las respectivas especies reducidas CO_2 y CO en un proceso mediado por el metal. Informes de este tipo de reactividad han sido reportados usando el dímero de níquel, [(dippe)Ni(µ-H)].⁷⁵

Considerando que los carbonatos favorecen la oxidación de las fosfinas, el espectro de la mezcla (**B**) mostrado en la *figura 6* debe corresponder a una mezcla de productos de níquel en bajo estado de oxidación, coordinados a fosfinas y algunos de sus óxidos en una mezcla del tipo [Ni(dippe)_n(dippeO_x)_{2-n})].

Para evitar la participación de los carbonatos, se desarrolló un tratamiento para purificar el KOH obteniendo un producto libre de K_2CO_3 . Esta proceso puede ser consultado en la Sección Experimental (*Ver purificación del KOH, pág. 72*). Así, la reactividad del sistema modelo fue estudiada sin la interferencia de los carbonatos.

Reactividad del Complejo [(dippe)NiCl₂] frente a KOH libre de K₂CO₃

El KOH fue purificado mediante el empleo de CaO para generar el CaCO₃ correspondiente en medio acuoso, producto insoluble (0.01 mg mL⁻¹) que se generó conforme a los equilibrios mostrados en el *esquema 13*. De esta forma, los carbonatos fueron removidos dejando exclusivamente en el medio acuoso la parte soluble que corresponde a la potasa libre de carbonatos, KOH_(free). Tras llevarse a sequedad, el sólido obtenido fue almacenado bajo atmósfera inerte a fin de evitar de nuevo la formación de carbonatos. Este sólido resultó ser mucho más reactivo e higroscópico que el KOH comercialmente disponible, ya que en su superficie no hay una capa de óxidos y carbonatos alterando su reactividad.





La síntesis de la especie de níquel en bajo estado de oxidación fue llevada a cabo usando la base recién purificada. La adición de (**A**) al sistema acuoso preparado con dos equivalentes de KOH se realizó lentamente, observándose la paulatina y rápida coloración del sistema hasta obtener un color naranja tras 15min de agitación a temperatura ambiente, transformándose en un sólido café rojizo después de evaporar dicho sistema. Una fracción muy soluble en disolventes orgánicos se obtuvo a partir de dicho sólido. El residuo remanente presentó una coloración verde identificándose como Ni(OH)₂ y KCl según análisis de RX de polvos e IR-TF después de compararse contra la base de datos. (*Ver anexo 4, pág. 79*)

A diferencia de la metodología que no involucraba la purificación del KOH, en esta nueva síntesis no se observó el conjunto de señales en RMN ³¹P{¹H} del *esquema 16*, sino más bien, un singulete en δ_{31P} = 53.9 ppm (*Ver anexo 5, pág. 80*) que corresponde a la especie [Ni(dippe)₂] (**D**), como se representa en la reacción balanceada del *esquema 14*.



Esquema 14 / Reactividad del [(dippe)NiCl₂] frente al KOH libre de carbonatos en medio acuoso.

El producto (**D**) pudo ser confirmado gracias la formación de cristales de tamaño adecuado que fueron analizados por difracción de RX de monocristal. La estructura obtenida presenta un entorno tetraédrico característico de las especies de níquel en bajo estado de oxidación, tal como se muestra en la *figura 10*. Este complejo fue previamente reportado empleando para su síntesis al compuesto [(dippe)NiCl₂] (**A**) en una metodología que involucra la participación del LiHBEt₃,⁷⁷ un agente reductor muy poderoso comúnmente usado para la síntesis de especies en bajo estado de oxidación.



Figura 10 / Representación ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [Ni(dippe)₂].⁷⁷ Los hidrógenos han sido omitidos por claridad.

Resulta interesante remarcar que la especie de níquel(0) (**D**), se sintetizó selectivamente al purificar la base KOH. Esto pone en evidencia la participación negativa de los carbonatos en el seno de reacción, los cuales favorecen la obtención de subproductos de níquel en la mezcla (**B**) a partir del principal producto de reacción, [Ni(dippe)₂].

No obstante, dentro de la metodología que emplea LiHBEt₃ es claro que los hidruros se oxidan generando H₂ y reduciendo así al centro de níquel. Sin embargo, el KOH en medio acuoso no posee las características redox que expliquen la formación de una especie en bajo estado de oxidación, razón por lo cual se decidió realizar un seguimiento de los intermediarios involucrados en el proceso global que dan lugar a la especie de níquel en bajo estado de oxidación usando medio acuoso.

Seguimiento de Intermediarios en la síntesis de [Ni(dippe)₂]

Una vez establecida una metodología que favorece buenos resultados sobre la selectividad del producto de Ni(0), se realizó el seguimiento de los intermediarios en medio acuoso a través de RMN ³¹P{¹H}, previo a la formación de la especie (**D**), la cual es generada al aplicar vacío sobre el sistema acuoso.

Un experimento realizado en un tubo de RMN hizo evidente la necesidad de tener un buen sistema de agitación para favorecer la reacción, por lo cual fue necesario escalar el procedimiento utilizando agua deuterada como medio de reacción dentro de un matraz Schlenk. Se observó que el sólido naranja era lentamente consumido, destacándose la participación del agua en el proceso redox debido a una cinética más lenta por efecto del deuterio. Este fenómeno es comúnmente conocido como efecto isotópico cinético.⁷⁸

El seguimiento fue realizado tomando una alícuota del sistema en determinados momentos de la reacción. La *figura 11* muestra la evolución de los intermediarios. El seguimiento por RMN ³¹P{¹H} del sistema acuoso, permitió observar a diferentes tiempos de reacción la participación de tres principales productos.

El producto que pertenece a la señal en δ_{31P} = 89.7 ppm y que pudo ser observado durante los primeros minutos, fue identificado como [(dippe)Ni(µ-Cl)]₂(OH)₂ (**E**), el cual puede ser considerado como la parte soluble del [(dippe)NiCl₂] durante el inicio de la reacción. Para identificarlo, una síntesis independiente se realizó utilizando únicamente un equivalente de KOH en medio acuoso frente a [(dippe)NiCl₂] (**A**) (*Ver anexo 6, pág. 81*), sorprendentemente no se observó la formación de un producto café rojizo al aplicar vacío sobre este sistema como más adelante se detalla con el resto de los intermediarios. Sin embargo, la especie (**E**) en presencia de KOH acuoso evolucionó rápidamente al siguiente intermediario observado, la

especie [(dippe)Ni(µ-OH)]₂(OH)₂ (**F**). Por otro lado, el complejo (**E**) lentamente descompone hacia el producto diclorado (**A**) si se mantiene en medio acuoso por un largo tiempo. Por su parte, la especie (**G**) también logró ser aislada y caracterizada como [(dippe)(dippeO)Ni(H)] (OH).



Figura 11 / Seguimiento de los intermediarios involucrados en la formación del [Ni(dippe)₂]

Durante el seguimiento de reacción en la *figura 11* se observó que la especie (**F**) identificada como una señal en δ_{31P} = 85.0, es el único producto presente a los 30 min. Este compuesto logró ser caracterizado por medio de difracción de rayos X de monocristal. Para inducir la formación de una estructura estable cristalina, se realizó una reacción de intercambio iónico con [(ⁿBu₄N)(PF₆)] obteniéndose el producto [(dippe)Ni(µ-OH)]₂(PF₆)₂ (**F**_{PF6}). Además, una estructura isomorfa pudo ser obtenida presentando una molécula de acetona dentro del arreglo cristalino, cuya representación se muestra en la sección de anexos. (*Ver anexo 7, pág. 82, figura superior*). En la *figura 12* se muestra el fragmento catiónico que corresponde a la especie hidroxo puente aislada.



Figura 12 / Representación ORTEP al 50% de probabilidad del fragmento catiónico (F_{PF6})

Son pocas las estructuras de níquel reportadas con ligantes hidroxo puente.⁷⁹ Sin embargo, la distancia del enlace Ni-O observada, así como el ángulo O1-Ni1-O2, son muy característicos para estos complejos ubicándose en un arreglo plano cuadrado.

Es interesante destacar que no fue posible generar el complejo de níquel [Ni(dippe)₂] (**D**) después de aplicársele vacío al producto obtenido por intercambio iónico (**F**_{PF6}), muy contrario al comportamiento observado cuando se utiliza el compuesto libre del ion hexafluorofosfato, el [(dippe)Ni(μ -OH)]₂(OH)₂ (**F**). Esta reactividad es evidencia de la participación de las especies hidróxido en la esfera externa como contraión clave dentro de los intermediarios que forman parte del proceso global.

Sin embargo, llama la atención que ni los hidróxidos en la esfera externa, ni los hidroxo puentes lograron ser observados en RMN ¹H, lo cual podría significar que existe intercambio

H-D con el agua deuterada que fue utilizada como disolvente. Para resolver este problema, se fabricaron una serie de capilares, permitiendo observar dichas señales en RMN ¹H. Los detalles de esta metodología se pueden encontrar en la sección experimental (*Ver elaboración de capilares con D*₂O para experimentos RMN, pág. 72).

Este fenómeno de intercambio puede ser explicado al considerar que los ligantes OH generan interacciones muy lábiles con el metal, mostrando una reactividad como buenos grupos salientes. Así, el agua deuterada podría estar siendo intercambiada para generar una especie hidroxo deuterada que finalmente podría actuar como puente en el complejo o como hidróxido en esfera externa. El *esquema 15* muestra un diagrama de la propuesta de este tipo de interacciones en medio acuoso.

$$\left[\begin{pmatrix} P_{n}\\ Ni-OH \end{pmatrix}(OH) \xrightarrow{D_{2}O} \left[\begin{pmatrix} P_{n}\\ P' \end{pmatrix}(OD) \xrightarrow{P_{n}} \left[\begin{pmatrix} P_{n}\\$$

Esquema 15 / Reacción de intercambio H-D promovida por complejos hidroxo

Una metodología alterna para la síntesis de la especie hidroxo puente fue desarrollada, obteniéndose resultados semejantes a la reacción de intercambio iónico (*Ver anexo 8, pág. 83*). Esta vez, los cloruros del [(dippe)NiCl₂] fueron removidos usando AgOTf en medio acuoso y como segundo paso se agregó KOH. La especie [(dippe)Ni(µ-OH)]₂(OTf)₂ fue aislada, y así como el producto de intercambio iónico (**F**_{PF6}), tampoco se presenta cambio alguno después de aplicarse vacío. Los cristales de esta estructura también fueron obtenidos. Sus datos cristalográficos se presentan en la sección anexos (*Ver tablas cristalográficas, pág. 92*), acompañados de la representación ORTEP de dicha estructura (*Ver anexo 7, pág. 82, figura inferior*).

Finalmente, y continuando con el seguimiento de los intermediarios, se logró observar que una serie de señales en RMN ³¹P{¹H} surgen transcurridos algunos días de reacción, conforme la especie dihidroxo puente (**F**) desaparece. En la *figura 13* se muestra el espectro de RMN ³¹P{¹H} del producto obtenido [(dippe)(dippeO)Ni(H)](OH) (**G**).



Figura 13 / Espectro de RMN ³¹P{¹H} en H₂O del producto [(dippe)(dippeO)Ni(H)](OH) (G) utilizando un capilar de D₂O para evitar el intercambio H-D.

Este producto no mostró ningún rasgo peculiar en el espectro de RMN ¹H en los primeros análisis, sin embargo, tras el uso de los capilares fabricados para evitar el intercambio H-D se hizo evidente la aparición de una señal en campo alto en la zona de hidruros. Se observó una señal en δ_{1H} = -11.1 ppm que resultó ser el doblete tripleteado de la *figura 13*, mostrando constantes de acoplamiento de 105 y 60Hz.

El patrón del hidruro mostrado en RMN ¹H se debe al acoplamiento fósforo-hidrogeno a dos enlaces de distancia. A pesar de encontrarse en entornos químicos semejantes, el fósforo *trans* presenta una mayor constante de acoplamiento que los dos fósforos en posición *cis*, explicando así el patrón de desdoblamiento observado que corresponde a un doblete (Por el acoplamiento con el fósforo *trans*) tripleteado (Por el acoplamiento con los dos fósforos *cis*).



Figura 14 / Representación ORTEP al 50% de probabilidad del complejo (G).

La identidad de (**G**) pudo ser plenamente elucidada mediante una estructura cristalina obtenida por intercambio iónico usando la misma metodología señalada previamente con [(ⁿBu₄N)(PF₆)]. La *figura 14* muestra el diagrama ORTEP del catión en la especie hidruro caracterizada como [(dippe)(dippeO)Ni(H)](OH) (**G**). Nuevamente, los hidrógenos no son mostrados por claridad, a excepción del hidruro marcado como **H1**, el cual fue calculado en base a distancias típicas de sistemas metal-hidruro.

Se observa que el centro de níquel adopta una geometría de plano cuadrado con una ligera desproporción en la distribución espacial de los ligantes, ya que hidruro no representa un volumen muy grande respecto a los tres fósforos que están a su alrededor, en gran medida por la fosfina oxidada que ejerce un mayor impedimento estérico al estar coordinada por solo uno de los fósforos, abriendo el ángulo P2-Ni1-P3 hasta parecerse al ángulo estéricamente impedido (112.9°) de las fosfinas en [Ni(dippe)₂] dentro de un entorno tetraédrico.⁷⁷ Las distancias de enlace Ni-P se encuentran dentro del valor promedio para los complejos de níquel con la fosfinas bidentadas, *dippe*.

El producto (**G**) descompone lentamente, observándose un sólido café insoluble como producto final, el cual no pudo ser monitoreado por RMN ³¹P{¹H} a causa de su poca solubilidad. Este producto fue identificado como [Ni(dippe)₂] (**D**) obtenido sin necesidad de aplicar vacío, pero transcurridos 10 días de reacción a temperatura ambiente.

Tanto el complejo [(dippe)Ni(μ -OH)]₂(OH)₂ (**F**), como la especie hidruro (**G**) resultaron ser precursores del complejo [Ni(dippe)₂], sin embargo en este punto resulta de interés destacar la formación de otros subproductos que podrían estar dirigiendo la reacción. Tal es el caso del dippeO₂, con una señal en δ_{31P} = 51.8 ppm que acompaña a la especie bajo-valente (**D**) después de aplicarle vacío a (**G**), tal como se muestra en la *figura 15*.



Figura 15 / Productos obtenidos al aplicar vacío sobre el complejo (G)

La participación de los óxidos de la fosfina resulto ser un factor clave en la obtención del producto de níquel en bajo estado de oxidación como agente redox de sacrificio. Algunos cristales de la dippeO₂ fueron obtenidos, confirmando la identidad de dicha especie, que a pesar de ser un compuesto organofosforado conocido desde hace tiempo, su estructura cristalina no había sido reportada.



Figura 16 / Representación ORTEP al 50% de probabilidad del óxido de la fosfina, dippeO₂.

En la *figura 16* se puede observar el resultado de difracción de RX de la estructura obtenida, donde se aprecia que las distancias y ángulos de enlace corresponden a los valores reportados en la bibliografía.⁷⁶ Incluso, algunos productos formados por los óxidos fueron observados como residuos. Tal es el caso de [(dippeO₂)₂Ni(Acetona)₂](PF₆)₂ (**H**), cuya estructura cristalina logró ser estabilizada por intercambio iónico y analizada por difracción de RX. (*Ver anexo 9, pág. 84*).

Propuesta mecanística para la síntesis de [Ni(dippe)₂]

En base a todos estos intermediarios aislados se decidió realizar una propuesta mecanística que lograra explicar la formación de [Ni(dippe)₂] (**D**) a partir de especie de Ni(II) [(dippe)NiCl₂] (**A**) en medio acuoso.

De acuerdo a lo mostrado en la *figura 11* son varios los intermediarios que anteceden a la especie bajo-valente de níquel. El principal producto observado en el medio acuoso es la especie hidroxo puente (**F**) que al paso de unos días desaparece transformándose en el complejo hidruro de níquel (**G**) que a su vez, lentamente reacciona en el medio formando el producto de níquel en bajo estado de oxidación. El *esquema 16* muestra un diagrama del seguimiento de intermediarios realizado desde la materia prima (**A**) hasta el producto (**D**).



Esquema 16 / Secuencia de intermediarios observados espectroscópicamente en la obtención de Ni(0).

La transformación de la especie diclorada (**A**) hacia el complejo hidroxo puente (**F**) debe ser guiada por la formación de una sal como el KCl, favoreciendo así el equilibrio hacia una especie dinuclear soluble en el medio. Se ha observado que una especie diclorada puente (**E**) es un punto intermedio entre ambos productos y que el equilibrio puede ser guiado hacia uno u otro lado dependiendo de las condiciones del medio.

El siguiente paso resulta interesante, pues la especie hidroxo (**F**) genera un hidruro a costa de la oxidación de la fosfina, acompañado de la pérdida de una molécula de Ni(OH)₂. Sin embargo, la formación del hidruro muy probablemente debe estar relacionada con la activación del agua presente en el medio de reacción. Además, es importante resaltar la participación de las especies hidróxido ubicadas en la esfera externa, sin los cuales el proceso redox no podría llevarse a cabo como se observó en los experimentos de intercambio iónico. Finalmente, la especie hidruro (**G**) puede perder agua mediante una eliminación reductiva, generando así la especie de níquel en bajo estado de oxidación, que intercambia el óxido de la fosfina por una fosfina libre para formar el producto [Ni(dippe)₂] (**D**).

REACTIVIDAD DE NÍQUEL BAJO-VALENTE

Reactividad del complejo [Ni(dippe)₂] con HFB

El complejo de níquel (**D**) fue evaluado frente a un alquino fluorado, el 1,1,1,4,4,4hexafluorobutino (**HFB**), con el objetivo de examinar la reactividad de este tipo de sustratos altamente resistentes a las activaciones de enlaces C-F.





Se obtuvo un complejo de níquel en bajo estado de oxidación a través del desplazamiento del ligante difosfina, generando así la especie [(dippe)Ni(HFB)] (**J**). La optimización de este proceso permitió establecer una metodología para la síntesis de este complejo. El *esquema* 17 muestra la reacción efectuada.

La especie (*J*) cristalizó con relativa facilidad usando disolventes poco polares. La proyección ORTEP se muestra en la *figura 17*, donde se observa una geometría trigonal plana que corresponde al centro de Ni(0) en un arreglo que presentan ángulos y distancias de enlace muy parecidos al análogo reportado [(dippe)Ni(DPA)].³⁵ El alquino se encuentra coordinado al centro metálico, lo cual resulta evidente al observar las constantes de acoplamiento F-P a cuatro enlaces de distancia obtenidas en los análisis de RMN (⁴J_{PF} = 8.6, 3.0Hz). Detalles de los espectros pueden ser consultados en la sección anexos (*Ver anexo 10, pág. 85*)



Figura 17 / Representación ORTEP al 50% de probabilidad de la especie [(dippe)Ni(HFB)] (N)

El producto obtenido fue empleado para evaluar la reactividad del alquino fluorado en presencia de agua, ya que tomando como base los resultados previos donde se observa la formación de algunos hidruros en presencia de centros de níquel en bajo estado de oxidación, se podría plantear una serie de reacciones para la transferencia de estos hidruros a partir de agua como fuente de hidrógeno.

Reactividad del Complejo [(dippe)Ni(HFB)] con agua

El complejo (**J**) mostró gran estabilidad en disolución aún a temperaturas elevadas, lo cual permitió evaluar la reactividad de esta especie frente al H_2O en un rango de temperaturas considerablemente amplio. Sin embargo, se observó que temperaturas cercanas a los 100°C son adecuadas para favorecer la activación de los sustratos sin descomponer el sistema hacia los óxidos de la fosfina como se muestra en el *esquema 18*.



Esquema 18 / Reactividad del complejo [(dippe)Ni(HFB)] frente a agua.

El seguimiento de la reacción a través de RMN ³¹P{¹H} (*Ver anexo 11, pág. 86*) permitió observar que el complejo (*J*) desaparece transcurridos 5 días de reacción. Los productos fueron monitoreados usando técnicas de CG-EM analizando la parte volátil del sistema como se describe en la sección experimental (*Ver aislamiento de productos volátiles, pág. 73*).

La reacción presenta buena selectividad hacia el producto de reducción, del cual un solo isómero fue observado. Este producto fue asignado como el producto **trans** en base a un informe previo realizado con un alquino análogo aromático, el difenilacetileno (**DPA**).²⁶

Con el fin de determinar la fuente de hidrógeno en esta reacción, se realizó una prueba de marcaje isotópico, obteniéndose el producto de reducción deuterado sólo cuando D₂O fue utilizada como medio de reacción. En la *figura 18* se muestra una comparación de los análisis de espectrometría de masas del producto de reducción 1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno (**t-HFb**). Se observó que el ión molecular de la especie deuterada y sus respectivos fragmentos incrementaron en dos unidades de masa debido al uso de agua deuterada.



Figura 18 / Comparación del producto (t-HFb) obtenido tras una prueba de marcaje isotópico.

Como se presenta más adelante en el *esquema 19*, al igual que con el DPA, la selectividad de esta reducción ha mostrado preferencia hacia sólo uno de los isómeros; sin embargo, al realizar un análisis de los productos en diferentes momentos de la reacción se pudo identificar un proceso de isomerización asociado a la desaparición del producto *cis* (*Ver Esquema 19*, *Entrada 1*), donde se favorece el isómero *trans* después de transcurridos 2 días de la reacción. (*Ver Esquema 19*, *Entrada 2*).

Por otro lado, se logró inducir la reacción de hidrodefluoración al disminuir la cantidad de agua en el sistema hasta 5 eq., observándose que hay preferencia sobre uno de los carbonos del HFB en sucesivas activaciones del enlace C-F, brindándole selectividad a la reacción. Los análisis de CG-EM mostraron que existe una competencia entre las reacciones de hidrogenación, isomerización e hidrodefluoración, ya que la distribución de productos resultó ser una combinación de estos tres procesos.

En el esquema 19 se muestra una tabla que detalla las condiciones de reacción para la obtención de los productos de hidrogenación e hidrodefluoración del HFB, usando agua como única fuente de hidruros en un proceso mediado por níquel. Los respectivos cromatogramas (*Ver anexo 12, pág. 87*), así como los espectros de masas (*Ver anexo 13, pág. 88*) usados para construir la tabla del esquema 19 pueden ser consultados en la sección de anexos.



Esquema 19 / Reactividad del [(dippe)Ni(HFB)] en presencia de agua.

Algunos de los intermediarios involucrados en el proceso fueron observados en el seguimiento de la reacción por RMN ³¹P{¹H} y RMN ¹⁹F (*Ver anexo 11, pág. 86*). A la temperatura de 70°C se identificó un producto con una señal en δ_{31P} = 74.0, δ_{19F} = -59.3 ppm, y un M⁺ = 484 en espectrometría de masas, el cual fue asignado como [(dippe)Ni(c-HFb)] (**K**). La *figura 19* presenta la espectrometría de masas del producto obtenido. Dicha asignación fue realizada sintetizando de manera independiente ambos isómeros del complejo a partir de los productos volátiles como se detalla más adelante.



Figura 19 / EM-IE del complejo [(dippe)Ni(c-HFb)] observado al realizar la reacción a 70°C.

Por un lado, el complejo [(dippe)Ni(t-HFb)] (**L**) fue sintetizado tras colectar una muestra de (**t-HFb**) obtenida bajo las condiciones de la entrada 2 del *esquema 19*, el cual fue burbujeado en la especie [Ni(dippe)₂] (**D**) obteniéndose un compuesto que muestra señales en $\delta_{31P} = 72.6$ y $\delta_{19F} = -67.7$ ppm. El *esquema 20* muestra un diagrama de la síntesis independiente del complejo [(dippe)Ni(t-HFb)] (**L**).



Esquema 20 / Síntesis del complejo [(dippe)Ni(t-HFb)]

Por otro lado, este mismo proceso fue repetido pero esta vez utilizando la fracción volátil generada bajo las condiciones de la entrada 1 del mismo *esquema 19* (*Ver también anexo 14, pág. 89*). En esta segunda parte se analizaron dos señales, una de ellas fue identificada como el complejo [(dippe)Ni(t-HFb)] (*L*) recién sintetizado, mientras que la segunda señal fue asignada como el otro isómero, el [(dippe)Ni(c-HFb)] (*K*). El desplazamiento químico de esta última especie (δ_{31P} = 74.0, δ_{19F} = -59.3) coincidió con el intermediario observado previamente con M⁺ = 484, confirmando de esta manera su identidad.



Esquema 21 / Diagrama de la reactividad del HFB en presencia de agua.

Resulta interesante destacar que en el complejo (**L**) no logró ser observado durante el seguimiento de los intermediarios, debido muy probablemente a la poca estabilidad del complejo. Posiblemente por ello, la reacción resultó selectiva hacia el producto (**t-HFb**). En el

esquema 21 se muestran las sucesivas reacciones promovidas por el centro de níquel para la obtención de los productos de hidrogenación e hidrodefluoración del HFB.

No obstante, cuando se aplicaron las condiciones de reacción que favorecen el producto de hidrodefluoración (Menor cantidad de agua), se observó una especie adicional. El análisis en RMN ¹⁹F mostró una señal que crece en δ_{19F} = -152 conforme avanza la reacción (*Ver anexo 11, pág. 86*), mientras que la CG-EM presenta un producto con M⁺ = 182. El compuesto observado se muestra en la *figura 20*, asignado como CF₃CF=CHCF₃, producto de hidrofluoración (**HFC**) del HFB generado tras la activación del enlace C–F.



Figura 20 / Espectrometría de masas del producto de hidrofluoración del HFB.

Una propuesta mecanística fue desarrollada a fin de lograr explicar los productos de hidrogenación, hidrofluoración (*HFC*) e hidrodefluoración (*HDF*), la cual se presenta en el *esquema 22*. En primer lugar, el complejo [(dippe)Ni(HFB) (*J*) interacciona con agua generando la especie hidruro de Ni(II) (*M*), que a su vez puede sufrir una reacción de hidrometalación para generar el alquenil derivado (*N*).

Posteriormente, un segundo hidruro es generado a costa de la oxidación de la fosfina (**O**), seguido de una eliminación reductiva, explicando así el producto de hidrogenación (reducción de la olefina). Adicionalmente, el alqueno libre puede interaccionar con un centro de Ni(0) para dar lugar al producto de activación del enlace C-F (**P**) generado tras una adición oxidativa. Después de una reacción de intercambio de hidruro-fluoruro con la especie (**M**), el alquenil hidruro (**Q**) puede eliminar reductivamente el producto de hidrodefluoración para regenerar la especie de níquel que nuevamente puede insertar otro enlace C-F para continuar con las sucesivas reacciones de HDF.





Se propone que el producto de hidrofluoración (*HFC*) es consecuencia de la reacción de intercambio de hidruro-fluoruro entre los complejos (**M**) y (**P**), donde se genera el compuesto fluorado análogo a la especie hidruro para obtener el alquenil derivado (**R**) que a su vez puede sufrir las mismas reacciones observadas para el proceso de hidrogenación. Así, una nueva especie hidruro (**S**) se obtiene como precursor del producto de hidrofluoración después de una eliminación reductiva.

Reactividad del complejo [Ni(dippe)₂] con DBT

El complejo (**D**) fue evaluado en la reacción de hidrodesulfuración frente a una especie conocida por su alta estabilidad en procesos que involucran la remoción de azufre, el dibenzotiofeno (**DBT**). El esquema 23 muestra un diagrama de la reacción global estudiada.



Esquema 23 / Reactividad del complejo [Ni(dippe)₂] con DBT

La reactividad fue evaluada a temperatura ambiente observándose bajas conversiones, sin embargo, los mejores rendimientos fueron obtenidos cuando la reacción se realizó a 50°C (*Ver anexo 15, pág. 90*). En todos los casos, el producto generado mayoritariamente fue el bifenilo (**BPH**). Desde el primer día, las conversiones fueron cercanas al 50%; sin embargo no se lograron obtener mejores rendimientos después de los observados al tercer día, alcanzando el 84% de conversión. Aparentemente, la formación de dippeO₂ propició a la descomposición de la especie de níquel bajo-valente. Por otro lado, un experimento con agua deuterada permitió esclarecer la procedencia de los hidruros. El ión molecular del producto de HDS se modificó en dos unidades de masa, asignándose un ión molecular M^+ = 156 para el bifenilo deuterado como se muestra en la *figura 21*. Con esta evidencia se pudo concluir que las trazas de agua procedentes de la síntesis del complejo (**D**) eran la fuente de hidrogeno dentro del proceso de hidrodesulfuración.



Figura 21 / Espectro de masas del producto deuterado en la reacción de HDS del DBT.

El seguimiento de la reacción por RMN confirmó la propuesta de activación del enlace C-S a través de un intermediario tiametalaciclo informado previamente en la bibliografía.⁴² La *figura 22* muestra el espectro de RMN ³¹P{¹H} en donde se logró identificar a algunos de los intermediarios ya reportados.⁸⁰



Figura 22 / Espectro de RMN ³¹P{¹H} de los productos formados en la reacción HDS.

Los complejos azufrados de níquel mostrados en la *figura 22* son evidencia de que el destino final del azufre es el centro metálico, lo cual explica por qué la reacción se detiene sin lograr un 100% de conversión. Por lo tanto, se decidió emplear una serie de compuestos que podrían ser el destino final del azufre, partiendo de una especie de Ni(II) como [(*dippe*)NiCl₂], que tal como se demostró previamente, puede ser un precursor de la especie en bajo estado de oxidación, [Ni(dippe)₂].

Reactividad del Complejo [(dippe)NiCl₂] con DBT usando agentes desulfurantes.

La reactividad fue explorada en medio acuoso utilizando las condiciones de reacción empleadas para la síntesis de la especie de níquel (**D**) descrita en este trabajo. En un inicio, la reacción fue llevada a cabo en sucesivos pasos, generando en primer lugar la especie de Ni(0) al aplicar vacío, para después redisolver el producto en un disolvente orgánico y someterlo a calentamiento bajo las condiciones de reacción descritas para el proceso de hidrodesulfuración. Los resultados obtenidos fueron muy parecidos a los mostrados en la sección previa. Sin embargo, se encontró que la reacción podía realizarse en un solo paso manteniendo el sistema acuoso y sin la necesidad de aplicar vacío. Este este momento se volvió adecuado el uso de algún agente desulfurante de sacrificio (**ADS**), capaz de secuestrar al azufre para conseguir que el níquel en el medio estuviera disponible para llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración. El *esquema 24* muestra la reacción general de hidrodesulfuración a 70°C utilizando una fuente de Ni(II) en una reacción de un solo paso.



Esquema 24 / Reactividad del DBT utilizando Ni(II) en medio acuoso.

Inicialmente se incrementó la temperatura para favorecer el proceso de hidrodesulfuración, sin embargo, elevarla por encima de los 100°C se volvió desfavorable ya que la oxidación de la fosfina resultó ser un proceso competitivo que detenía la reacción después de unas pocas horas. La temperatura de 70°C resultó ser la más adecuada mostrando los mejores rendimientos en el proceso de HDS a partir de Ni(II). Para ello, una serie de agentes desulfurantes fueron seleccionados en base a sus energías disociación de enlace con el azufre, procurando que estos productos fueran los encargados de dirigir termodinámicamente la reacción de hidrodesulfuración.

Se observó que los elementos del grupo 2 presentan buena afinidad por azufre por lo cual se exploró la reactividad del [(dippe)NiCl₂] en medio acuoso frente a una serie de compuestos a base estos elementos. El *esquema 24* muestra una gráfica de barras comparativa de los rendimientos observados en el proceso de hidrodesulfuración del DBT para obtener como producto final al bifenilo (**BPH**).

La primera opción a evaluar fueron los cloruros del la familia 2 (BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂), ya que su alta solubilidad en el medio acuoso supondría las mejores conversiones. Comparado con el experimento libre del agente desulfurante de sacrificio (**no-ADS**), se ha logrado aumentar el rendimiento por arriba del doble para el caso del BaCl₂ y MgCl₂, tal como se muestra en las primeras columnas de la figura 23. Se observó que entre los cloruros ensayados, el magnesio es quien presenta las mejores conversiones para esta reacción.



Figura 23 / Conversiones obtenidas en el proceso de HDS a partir de Ni(II) en medio acuoso.

No obstante, los rendimientos aún moderados podrían deberse a que el KOH del medio estaría consumiéndose para generar los respectivos hidróxidos de los elementos del grupo 2 (Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂). Por esta razón se han evaluado directamente los hidróxidos observándose para el caso del bario un aumento significativo en la conversión. (Figura 23, 4ta columna). De esta manera, se esperaría que de todos los hidróxidos evaluados, el Mg(OH)₂ presentara las mayores conversiones; ya que para el caso de los cloruros, el MgCl₂ presentó mejores resultados que BaCl₂ y CaCl₂. Sin embargo, debido a su baja solubilidad en el medio

acuoso su reactividad se ha visto disminuida, tal como se observa en la sexta columna del mismo esquema.

Adicionalmente, se decidió evaluar la reactividad del MgH₂ basados en la idea de que los hidruros deberían favorecer el proceso de hidrodesulfuración. Aunque se observó una mejora significativa en la conversión del DBT hacia bifenilo, se mostró la desventaja de que el hidruro era consumido lentamente por el agua, tornando necesario un exceso de 10 eq. de este compuesto para evaluar la reactividad del sistema.

Finalmente, se optó por evaluar al Mg° como agente desulfurante de sacrificio. Sin embargo, las conversiones no lograron ser mayores que las mostradas por el MgH₂, muy probablemente debido a la interacción del agua con el metal que actúa pasivando la superficie del mismo. Por esta razón, un elemento menos electropositivo debería mostrar mejores resultados. Fue así que se evaluó el uso de Zn° en el proceso de hidrodesulfuración del DBT observándose las mejores conversiones (Ver última columna, Figura 23). Cabe destacar que muy probablemente ambas especies metálicas no solo están participando como agentes secuestradores de azufre, sino también como agentes reductores del centro metálico obteniéndose resultados más parecidos a los mostrados por la especie de Ni(0) estudiada en un inicio, el [Ni(dippe)₂] (**D**).

Conclusiones

S e desarrolló una metodología para la síntesis de complejos de níquel en bajo estado de oxidación en medio acuoso a partir de [(dippe)NiCl₂] como precursor modelo, logrando evitar así el uso de agentes reductores poderosos que promuevan la reducción del metal en el proceso global.

Diversos intermediarios involucrados en el proceso redox fueron aislados y caracterizados evidenciando la participación del KOH en medio acuoso como promotor de la oxidación de la fosfina para generar la especie de níquel en bajo estado de oxidación.

El producto [Ni(dippe)₂] obtenido fue adaptado a una serie de reacciones de hidrogenación, hidrodefluoración e hidrodesulfuración utilizando agua como fuente de hidruros, frente a sustratos como hexafluorobutino (HFB) y dibenzotiofeno (DBT), respectivamente.

La reacción de hidrogenación del HFB se llevó a cabo a 100°C resultando selectiva hacia el producto de reducción *trans*, con una conversión del 97% observada a los 7d de reacción. Sin embargo, el isómero *cis* y su respectivo complejo de níquel pudo caracterizarse en el medio demostrando que existe un proceso de isomerización.

Además, el uso de cantidades estequiométricas del agua a 100°C favoreció la obtención de los productos de hidrodefluoración: el pentafluorobuteno (PFb) y el tetrafluorobuteno (TFb); obteniéndose el CF₃CF=CHCF₃ como producto de hidrofluoración del HFB, resultando ser este compuesto, el destino final del flúor removido.

La reacción de hidrodesulfuración del DBT se llevó a cabo a 50°C observándose conversiones que no superaron el 84% después de 3 días. El centro de níquel resultó ser el destino final del azufre, por lo cual se evaluaron una serie de agentes desulfurantes de sacrificio para promover el incremento de las conversiones.

La reacción de hidrodesulfuración logró ser realizada partiendo de una fuente de níquel(II), el [(dippe)NiCl₂], donde el MgH₂, Mg^o y Zn^o participaron como los mejores agentes desulfurantes de sacrifico a una temperatura de 70°C en medio acuoso, alcanzando desde el primer día conversiones del 35%, 30% y 40% respectivamente.

Sección Experimental

T odos los experimentos mencionados a continuación se realizaron bajo atmósfera de argón (Praxair, 99.998%) usando técnicas de Schlenk estándares, en una línea doble de vacío y gas, así como en caja de guantes (MBraun) con concentraciones de oxígeno y humedad controladas (menores a 1ppm). Por otro lado, los disolventes fueron adquiridos con grado reactivo (Aldrich), secados, destilados y desgasificados antes de su uso de acuerdo a técnicas estándar⁸¹. Todos los disolventes se almacenaron dentro de la caja de guantes para su posterior uso. Los disolventes deuterados para las muestras de RMN fueron comprados a Aldrich y almacenados sobre mallas moleculares de 4 Å al menos durante 24 h para asegurar su completa sequedad previo a su uso.

EQUIPOS Y MATERIALES

Las reacciones se realizaron usando matraces Schlenk de vidrio (50mL) y reactores Parr® de acero inoxidable (300 mL) para asegurar la integridad de los sistemas. Las mezclas de cada reacción sin purificar fueron analizadas mediante CG-EM asegurando una atmósfera inerte al abrirlos dentro de la caja de guantes o conectados a la línea doble, según fuera necesario.

Los análisis de CG-EM fueron realizados en un equipo Agilent® 5975C con una columna capilar de 30 m DB-5MS que posee un diámetro interno de 0.32 mm y flujo de helio de 20 mL/min. En todos los casos se utilizó una temperatura en el inyector de 260 °C y 200 °C en la línea de transferencia. El método cromatográfico consistió en un calentamiento de la columna que comienza en 40 °C y se mantiene isotérmico durante 7 min, seguido de una rampa de

calentamiento que tiene una rapidez de 44.0 °C/min hasta que alcanza una temperatura de 260 °C manteniéndose a esa temperatura por 11 min más. El método consta de un total de 23.0 min. Las conversiones fueron determinadas por integración de los picos cromatográficos. Los tiempos de retención de los reactivos y productos fueron comparados contra estándares puros. Los espectros de RMN de los complejos y productos orgánicos obtenidos en este trabajo se adquirieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Varian® Unity Inova de 300 MHz, reportándose los desplazamientos químicos (δ) en partes por millón (ppm). Las muestras y reacciones analizadas fueron manipuladas bajo atmósfera inerte usando tubos de RMN Wildmand de pared delgada (0.33 mm) equipados con válvulas J. Young, y calentadas en baños de aceite de silicona con termostatos asegurados a la temperatura adecuada para los experimentos que así lo requirieron.

Los desplazamientos químicos en RMN ¹H fueron reportados con respecto a la señal del residuo prótico de los disolventes deuterados empleados en cada experimento. Tanto los espectros de RMN ¹⁹F, como de RMN ³¹P{¹H}, se referenciaron respecto a la señal de un estándar externo. Se ha usado el ácido trifluoroacético, TFA (δ_{19F} = -76.55 ppm) para el flúor y el H₃PO₄ al 85% en disolución acuosa (δ_{31P} = 0 ppm) para el fósforo.

La colección de datos por difracción de RX en monocristal fue realizada en un equipo Oxford® Diffraction Xcalibur utilizando un detector de área Gemini® Atlas CCD a una longitud de onda de λ =0.71071Å correspondiente al K_a de Molibdeno colectado a una temperatura de 193K. Las especies cristalinas se recubrieron con una ligera capa de Paratone® para evitar la pronta descomposición durante los análisis. La determinación de IR se realizó en un equipo FT-IR Perkin Elmer 1600 y los análisis de difracción de RX de polvos se elaboraron en un difractómetro Siemens D5000 con una radiación monocromática de cobre K_a (λ = 1.5406 Å).
SÍNTESIS DE COMPLEJOS

Síntesis del complejo [(dippe)Ni(CO₃)]

A una muestra de KOH aún sin purificar (0.028 g, 0.50 mmol) disuelta en 5.0mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 15min y a temperatura ambiente, observándose una disolución roja. El sistema fue evaporado a sequedad, obteniéndose un residuo color vino el cual se redisolvió en THF (5.0 mL) y se filtró vía cánula bajo atmósfera inerte. Tras almacenarse en el refrigerador de la caja de guantes (-30 °C), el sistema presenta algunos cristales amarillos adecuados para ser analizados por Difracción de RX. RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 2.40 (m, 4 H, CH), 2.35 (s, 4 H, CH₂), 1.11 (m, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 87.8 (s, dippe).

Síntesis de la mezcla [[Ni(dippe)n(dippeOx)2-n]

A una muestra de KOH aún sin purificar (0.028 g, 0.50 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 30min y a temperatura ambiente, observándose una disolución rojiza. Inmediatamente el sistema fue evaporado a sequedad, obteniéndose un residuo color morado, el cual se redisolvió en THF (5.0 mL) y se filtró en una columna de celita dentro de la caja de guantes. Un aceite café rojizo fue obtenido después de llevar a sequedad. RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 1.96 (m, ³J_{HH} = 6.9Hz, CH), 1.84-1.73 (m, CH₂), 1.51 (m, CH₂), 1.26-0.97 (d, ³J_{HH} = 6.9Hz, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 53.9 (s, dippe), 53.8 (s, dippe), 53.2(s,dippe), 53.1 (s, dippe), 51.6 (s, dippeO₂), 51.1 (d, ³J_{PP} = 36.6Hz, dippeO), 47.9 (d, ³J_{PP} = 36.6Hz, dippeO).

Síntesis del complejo [(dippe)Ni(µ-Cl)]₂(OH)₂

A una muestra de KOH (0.014 g, 0.25 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 3h y a temperatura ambiente, observándose una disolución acuosa amarilla. RMN ¹H (D₂O, 300 MHz): δ 2.09 (m, ³J_{HH} = 6.9Hz, 4 H, CH), 1.79 (s, 2 H, ^{axial}CH₂) 1.75 (s, 2 H, ^{ecuatorial}CH₂), 1.55-1.21 (d, ³J_{HH} = 6.9Hz, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (D₂O, 121 MHz): δ 89.7 (s, dippe).

Síntesis del complejo [(dippe)Ni(µ-OH)]2(PF6)2

A una muestra de KOH (0.028 g, 0.50 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 30min y a temperatura ambiente, observándose una disolución naranja. Inmediatamente se agregó [(Bu₄N)(PF₆)] (0.020 g, 0.050 mmol) observándose la formación de un sólido amarillo que precipita del sistema acuoso. El sólido fue filtrado y llevado a sequedad para ser redisuelto en Acetona, formando un sistema naranja. Tras almacenarse en el refrigerador de la caja de guantes (-30 °C), el sistema presenta unas agujas naranjas adecuadas para ser analizadas por Difracción de RX. RMN ¹H (Acetona-d₆, 300 MHz): δ 2.40 (m, ³J_{HH} = 7.6Hz, 4 H, CH), 1.66 (s, 2 H, ^{axial}CH₂) 1.62 (s, 2 H, ^{ecuatorial}CH₂), 1.41-1.13 (d, ³J_{HH} = 7.6Hz, 24 H, CH₃), -1.59 (s, 2H, OH); RMN ³¹P{¹H} (Acetona-d₆, 121 MHz): δ 85.0 (s, dippe), -146 (m, ¹J_{PF} = 708Hz, PF₆⁻); RMN ¹⁹F (Acetona-d₆, 282 MHz): δ -72.3 (d, ¹J_{FP} = 708Hz, PF₆⁻).

Síntesis del complejo [(dippe)(dippeO)Ni(H)](PF₆)

A una muestra de KOH (0.028 g, 0.50 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 7d a temperatura ambiente. El sistema acuoso fue filtrado vía

cánula observándose una disolución amarilla, a la cual se agregó [(Bu₄N)(PF₆)] (0.010 g, 0.025 mmol) manteniendo agitación constante durante 6h más. Se observó la formación de un sólido amarillo que se desprende del sistema acuoso. Inmediatamente, el sistema acuoso fue filtrado. El sistema fue almacenado en la caja de guantes, presentando algunas agujas amarillas adecuadas para ser analizadas por Difracción de RX. RMN ¹H (Acetona-d₆, 300 MHz): δ 2.25-2.05 (m, 8 H, CH), 1.93-1.77 (m, 8 H, CH₂), 1.12-0.93 (m, 48 H, CH₃), -11.15 (dt, ²J_{HP} = 105.3, 59.4Hz, 1H, Ni-H); RMN ³¹P{¹H} (Acetona-d₆, 121 MHz): δ 90.6 (d, ²J_{PP} = 204.8, dippeO), 75.9 (s, dippe), 65.4 (s, dippe), 90.6 (d, ²J_{PP} = 204.8Hz, dippeO), -144.2 (m, ¹J_{PF} = 708Hz, PF₆⁻); RMN ¹⁹F (Acetona-d₆, 282 MHz): δ -72.3 (d, ¹J_{FP} = 708Hz, PF₆⁻).

Síntesis del complejo [(dippeO₂)₂Ni(Acetona)₂](PF₆)₂

A una muestra de KOH (0.028 g, 0.50 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 7d a temperatura ambiente. El sistema acuoso fue filtrado vía cánula observándose una disolución amarilla, a la cual se agregó [(Bu₄N)(PF₆)] (0.010 g, 0.025 mmol) manteniendo agitación constante durante 6h más. Se observó la formación de un sólido amarillo que se desprende del sistema acuoso. El sólido fue filtrado nuevamente y llevado a sequedad para ser redisuelto en Acetona, formando una disolución amarilla. El sistema fue almacenado en el refrigerador de la caja de guantes (-30 °C), presentando unas agujas amarillas adecuadas para ser analizadas por Difracción de RX. RMN ¹H (Acetona-d₆, 300 MHz): δ 2.16-1.98 (m, 8 H, CH), 1.85-1.77 (m, 8 H, CH₂), 1.18-0.93 (m, 48 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (Acetona-d₆, 121 MHz): δ 50.9 (señal ancha, dippeO₂), -144.2 (m, ¹J_{PF} = 708Hz, PF₆); RMN ¹⁹F (Acetona-d₆, 282 MHz): δ -72.3 (d, ¹J_{FP} = 708Hz, PF₆).

Síntesis del complejo [Ni(dippe)₂]

A una muestra de KOH (0.028 g, 0.50 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 15min y a temperatura ambiente, observándose una disolución naranja. Inmediatamente el sistema fue evaporado a sequedad, obteniéndose un residuo color café rojizo, el cual se redisolvió en THF (5.0 mL) y se filtró en una columna de celita dentro de la caja de guantes. Un sólido café fue obtenido después de llevar a sequedad. Dicho sistema fue redisuelto en THF y almacenado en el refrigerador de la caja de guantes (-30 °C), el sistema presenta cristales amarillos adecuados para ser analizados por Difracción de RX. RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 1.93 (m, ³J_{HH} = 7.3Hz, 4 H, CH), 1.33 (s, 8 H, CH₂), 1.20-0.99 (d, ³J_{HH} = 7.3Hz, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 53.9 (s, dippe).

Síntesis del complejo [(dippe)Ni(DPA)]

A una muestra de [Ni(dippe)₂] (0.058 g, 0.10 mmol) en 3.5mL de Tolueno se agregó el compuesto orgánico DPA (0.018 g, 0.10 mmol). Después de 15min de agitación a temperatura ambiente, el sistema presentó una coloración café oscura. El sistema fue evaporado a sequedad y aislando en una columna de sílica con un sistema Hx:THF (85:15). Un sólido marrón se obtuvo de la fracción correspondiente. RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 7.19-7.10 (tm, ³J_{HH} = 7.4Hz, 6 H, CH_{arom}), 6.98 (tt, ³J_{HH} = 7.4Hz, ⁴J_{HH} = 1.3Hz, 4 H, CH_{arom}), 2.12 (m, ³J_{HH} = 7.2Hz, 4 H, CH), 1.48 (m, 4 H, CH₂), 1.02-0.90 (d, ³J_{HH} = 7.2Hz, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (THF-d₈, 121 MHz): δ 79.1 (s, dippe).

Síntesis del complejo [(dippe)Ni(HFB)]

A una muestra de [Ni(dippe)₂] (0.058 g, 0.10 mmol) en 3.5mL de Hexano se burbujeó un exceso de HFB (0.100 g, 0.617 mmol, *determinado por diferencia de pesos*) bajo flujo de argón y a la temperatura de un baño frío de la mezcla hielo-acetona. Tras 5min, el sistema

presenta un sólido precipitado, el cual fue filtrado vía cánula y llevado a sequedad inmediatamente, obteniéndose un sistema con lustre cristalino de color verde militar. El sistema fue disuelto en THF y almacenado en la caja de guantes (-30 °C), presentando cristales amarillos adecuados para ser analizados por Difracción de RX. RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 2.15 (m, ³J_{HH} = 7.1Hz, 4 H, CH), 1.81 (s, 2 H, ^{axial}CH₂) 1.78 (s, 2 H, ^{ecuatorial}CH₂), 1.20-0.07 (d, ³J_{HH} = 7.1Hz, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (THF-d₈, 121 MHz): δ 87.5 (qq, ⁴J_{PF} = 8.6, 3.0Hz, dippe); RMN ¹⁹F (THF-d₈, 282 MHz): δ -54.5 (dd, ⁴J_{FP} = 8.6, 3.0Hz, HFB).

Síntesis del complejo [(dippe)Ni(t-HFb)]

A una muestra de *t-HFb*, colectada en la fracción volátil obtenida de la reactividad del [(dippe)Ni(HFB)] frente a H₂O (*vide infra*, Reactividad de Sistemas), se agregó el compuesto [Ni(dippe)₂] (0.029 g, 0.05 mmol) disuelto en 2.5mL de THF bajo atmósfera inerte. Inmediatamente, el sistema presentó un cambio de color formando un sistema café cobrizo. RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 2.15 (s, 8 H, CH₂), 1.93 (m, ³J_{HH} = 7.3Hz, 4 H, CH), 1.20-0.07 (d, ³J_{HH} = 7.1Hz, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (THF-d₈, 121 MHz): δ 72.6 (m, dippe); RMN ¹⁹F (THF-d₈, 282 MHz): δ -67.7 (m, t-HFb).

Síntesis de los complejo [(dippe)Ni(c-HFb)] y [(dippe)Ni(t-HFb)]

A una mezcla de c-*HFb y t-HFb*, colectada en la fracción volátil obtenida de la reactividad del [(dippe)Ni(HFB)] frente a H₂O (*vide infra*, Reactividad de Sistemas), se agregó el compuesto [Ni(dippe)₂] (0.029 g, 0.05 mmol) disuelto en 2.5mL de THF bajo atmósfera inerte. Inmediatamente, el sistema presentó un cambio de color formando un sistema café cobrizo. La asignación de señales del [(dippe)Ni(c-HFb)] fue realizada por comparación con el producto [(dippe)Ni(t-HFb)] sintetizado (*vide supra*). RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 2.15 (s, 8 H, CH₂), 1.93 (m, ³J_{HH} = 7.3Hz, 4 H, CH), 1.20-0.07 (d, ³J_{HH} = 7.1Hz, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (THF-d₈, 121 MHz): δ 74.0 (m, dippe); RMN ¹⁹F (THF-d₈, 282 MHz): δ -59.3 (m, t-HFb).

REACTIVIDAD DE SISTEMAS

Reactividad del [(dippe)NiCl₂] frente a KOH en medio acuoso

A una muestra de KOH (0.028 g, 0.50 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 15min y a temperatura ambiente, observándose una disolución naranja. Inmediatamente el sistema se evaporó a sequedad, obteniéndose un sólido color café, el cual fue redisuelto en THF (5.0 mL) y filtrado vía cánula, aislándose un residuo verde que corresponde a Ni(OH)₂ y KCl comparado contra sus patrones de RX de polvos e IR-FT. El resto de productos caracterizados han sido la mezcla [Ni(dippe)_n(dippeO_x)_{2-n}], el complejo [Ni(dippe)₂] así como dippeO y dippeO₂.

Termólisis del producto [Ni(dippe)n(dippeOx)2-n] (B)

Una muestra pura de (B) fue disuelta en 0.7mL de THF-d₈ y transferida a un tubo RMN equipado con válvula J. Young bajo atmósfera de argón. La muestra se sometió a calentamiento usando una temperatura de 60°C durante varios días realizándose un seguimiento por RMN 31P{1H}. Un intermediario aún no caracterizado fue observado. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 71.8 (d, ³J_{PP} = 71.3Hz), 67.3 (d, ³J_{PP} = 71.3Hz). Durante la termólisis se aprecia la paulatina disminución de la mezcla de señales (B) a excepción de dos singuletes que fueron incrementando, los cuales corresponden a [Ni(dippe)₂] RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 53.9 (s, dippe) y dippeO₂ RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 51.6 (s, dippeO₂). La termólisis total de (B) fue lograda después de 15 días de calentamiento aumentando la temperatura a 100°C observándose la desaparición de [Ni(dippe)₂].

Reactividad de la mezcla [Ni(dippe)n(dippeOx)2-n] frente a DPA

A una muestra pura de (B) (0.058 g, 0.50 mmol) disuelta en 0.7mL de THF-d8 se agregó el compuesto orgánico DPA (0.018 g, 0.10 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla fue

transferida a un tubo RMN equipado con válvula J. Young bajo atmósfera de argón para realizarse un seguimiento de productos en RMN 31P{1H}. La desaparición del patrón de señales características de (B) es observada, manteniéndose únicamente las señales de los óxidos de las fosfinas dippeO₂, RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 51.6 (s, dippeO₂) y dippeO, RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 50.8 (d, ³J_{PP} = 36.3Hz, dippeO), 9.7 (d, ³J_{PP} = 36.3Hz, dippeO). Un singulete que corresponde a la formación de [(dippe)Ni(DPA)] fue observado. RMN ³¹P{¹H} (THF-d₈, 121 MHz): δ 79.1 (s, dippe).

Reactividad del [(dippe)NiCl₂] frente a K₂CO₃ y KOH en medio acuoso

A una mezcla de KOH (0.014 g, 0.25 mmol) y K₂CO₃ (0.035 g, 0.25 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 30min y a temperatura ambiente, observándose una disolución naranja. El sistema se evaporó a sequedad, obteniéndose un residuo que fue redisuelto en tolueno (5.0 mL) y filtrado vía cánula bajo atmósfera inerte. El sistema obtenido fue almacenado en el refrigerador de la caja de guantes (-30 °C), presentando algunos cristales incoloros adecuados para ser analizados por Difracción de RX que corresponden al dippeO₂. Algunos experimentos usando diferentes concentraciones de K₂CO₃ (0.070 g, 0.50 mmol; 0.028, 0.20 mmol; 0.014 g, 0.10 mmol) se realizaron obteniéndose resultados similares. RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 1.96 (m, ³J_{HH} = 7.1Hz, 4 H, CH), 1.85 (s, 4 H, CH₂), 1.23-1.06 (d, ³J_{HH} = 7.1Hz, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, THF-d₈): δ 51.6 (s, dippeO₂).

Seguimiento de Intermediarios en la síntesis de [Ni(dippe)₂]

A una muestra de KOH (0.028 g, 0.50 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante durante 7d a temperatura ambiente. Una serie de alícuotas

fueron recolectadas del seno de la reacción a fin de monitorear su avance mediante RMN ³¹P{¹H}. Bajo atmósfera de argón, cada alícuota se transfirió a un tubo RMN equipado con válvula J. Young y un capilar de D₂O (*vide infra*, Técnicas adicionales). Tres intermediarios fueron observados durante este seguimiento a diferentes tiempos de reacción. El [(dippe)Ni(µ-Cl)]₂(OH)₂ a los 15min de iniciada la reacción, RMN ³¹P{¹H} (D₂O, 121 MHz): δ 89.7 (s, dippe). El [(dippe)Ni(µ-OH)]₂(OH)₂ tras 30min, RMN ³¹P{¹H} (D₂O, 121 MHz): δ 85.0 (s, dippe). Y el [(dippe)(dippeO)Ni(H)](OH) como producto final después de 7d, RMN ³¹P{¹H} (D₂O, 121 MHz): δ 90.6 (d, ²J_{PP} = 204.8, dippeO), 75.9 (s, dippe), 65.4 (s, dippe), 90.6 (d, ²J_{PP} = 204.8Hz, dippeO).

Aislamiento de intermediarios en la síntesis de [Ni(dippe)₂]

A una muestra de KOH (0.028 g, 0.50 mmol) en 3.5mL de agua se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.098 g, 0.25 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante hasta obtener el producto deseado según el seguimiento de intermediarios mostrado en el apartado anterior (*vide supra*, Seguimiento de Intermediarios en la síntesis del [Ni(dippe)₂]). En ese momento, el compuesto [(ⁿBu₄N)(PF₆)] (0.194 g, 0.50 mmol) se agregó promoviendo la formación de un sólido insoluble. El sistema obtenido fue filtrado y redisuelto en acetona, para después ser almacenado en el refrigerador de la caja de guantes (-30 °C). El sistema presentó algunos cristales adecuados para ser analizadas por Difracción de RX. Los complejos [(dippe)Ni(μ -OH)]₂(PF₆)₂ (**F**_{PF6}) y [(dippe)(dippeO)Ni(H)](PF₆) (**G**_{PF6}) han sido aislados independientemente por esta técnica de intercambio iónico.

Reactividad del [Ni(dippe)₂] frente a H₂O

A una muestra de [Ni(dippe)₂] (0.039 g, 0.10 mmol) disuelta en 0.7mL de THF-d8 se agregaron unas gotas de H₂O (0.540 g, 0.030 mol) a temperatura ambiente. La mezcla fue transferida a un tubo RMN equipado con válvula J. Young bajo atmósfera de argón para realizar un seguimiento de los productos. La muestra se calentó a 50°C analizándose por intervalos de 24hrs en RMN ${}^{31}P{}^{1}H$. Transcurridos 5d con calentamiento se observó la desaparición completa del [Ni(dippe)₂] y como producto final un complejo hidruro acompañado del óxido de la fosfina dippeO. RMN ${}^{1}H$ (THF-d₈, 300 MHz): δ 2.04 (m, CH), 1.62 (s, señal ancha, CH₂), 1.32-0.81 (d, señal ancha, CH₃), -13.34 (q, ${}^{2}J_{HP}$ = 26.5, Ni-H); RMN ${}^{31}P{}^{1}H$ (THF-d₈, 121 MHz): δ 97.1 (s, dippe), 57.2 (d, ${}^{3}J_{PP}$ = 38.6Hz, dippeO), 10.1 (d, ${}^{3}J_{PP}$ = 38.6Hz, dippeO).

Reactividad del [Ni(dippe)₂] con HFB

A una muestra de [Ni(dippe)₂] (0.058 g, 0.10 mmol) en 3.5mL de Hexano se burbujeó un exceso de HFB (0.100 g, 0.617 mmol, *determinado por diferencia de pesos*) bajo flujo de argón y a la temperatura de un baño frío de la mezcla hielo-acetona. Transcurridos 5min, el sistema presentó un sólido precipitado, el cual fue filtrado vía cánula y llevado a sequedad inmediatamente, obteniéndose un sistema de color verde militar que corresponde al [(dippe)Ni(HFB)]. RMN ¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ 2.15 (m, ³J_{HH} = 7.1Hz, 4 H, CH), 1.81 (s, 2 H, ^{axial}CH₂) 1.78 (s, 2 H, ^{ecuatorial}CH₂), 1.20-0.07 (d, ³J_{HH} = 7.1Hz, 24 H, CH₃); RMN ³¹P{¹H} (THF-d₈, 121 MHz): δ 87.5 (qq, ⁴J_{PF} = 8.6, 3.0Hz, dippe); RMN ¹⁹F (THF-d₈, 282 MHz): δ -54.5 (dd, ⁴J_{FP} = 8.6, 3.0Hz, HFB).

Reactividad del [(dippe)Ni(HFB)] frente a H2O

A una muestra de [(dippe)Ni(HFB)] (0.048 g, 0.10 mmol) en 3.5mL de THF se agregaron unas gotas de H_2O (0.540 g, 0.030 mol) bajo atmósfera inerte. El sistema fue sometido a calentamiento usando una temperatura de 100°C. Un seguimiento paralelo de RMN ³¹P{¹H} en THF-d₈ fue realizado cada 24hrs. La fracción de productos volátiles se analizó a través de CG-EM después de ser colectados por la técnica de vacío estático (vide infra, Técnicas Adicionales). La reactividad del sistema fue evaluada usando diferentes tiempos de reacción (1d, 2d, 3d, 4d, 5d), en presencia de distintas cantidades de H_2O (0.540 g, 0.030 mol; 0.009 g,

0.50 mmol) variando las temperaturas de reacción (60°C, 80°C, 100°C, 120°C), además de algunas pruebas de marcaje isotópico usando D_2O como fuente de hidruros.

Reactividad del [Ni(dippe)₂] frente a DBT

A una muestra de [Ni(dippe)₂] (0.058 g, 0.10 mmol) en 3.5mL de THF se agregó el compuesto orgánico DBT (0.018 g, 0.10 mmol), así como un pequeño exceso de H₂O (0.540 g, 0.030 mol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 3d. Los productos orgánicos finales fueron cuantificados por CG-EM. La reactividad del sistema se evaluó usando diferentes temperaturas de reacción (TA, 50°C, 70°C, 90°C), acompañado de algunas pruebas de marcaje isotópico con D₂O como fuente de hidruros. Además, un seguimiento paralelo de RMN ³¹P{¹H} en THF-d₈ fue realizado dando seguimiento a la muestra cada 24hrs. Se observó la descomposición de [Ni(dippe)₂] para generar una serie de señales que corresponden a los productos de descomposición en el proceso HDS. RMN ³¹P{¹H} (THF-d₈, 121 MHz): δ 83.9 (s, dippe), 77.2 (s, dippe), 73.1 (señal ancha, dippe), 71.5 (d, ³J_{PP} = 22Hz, dippe), 69.4 (d, ³J_{PP} = 22Hz, dippe), 67.5 (s, dippe), 63.8 (d, ³J_{PP} = 10.6Hz, dippe), 51.6 (s, dippeO₂), 50.8 (señal ancha, dippeO₂).

Reactividad del DBT frente a [(dippe)NiCl₂] y H₂O

A una muestra de KOH (0.011 g, 0.20 mmol) en 3.5mL de una mezcla 1:1 de THF-H₂O se agregó lentamente el compuesto [(dippe)NiCl₂] (0.039 g, 0.10 mmol) bajo atmósfera inerte. Cuando el sistema presentó una coloración rojiza, se agregó el compuesto orgánico DBT (0.018 g, 0.010 mmol) acompañado de un agente desulfurante de sacrifico (BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, MgH₂, Mg, Zn) evaluado a diferentes composiciones (0.01, 0.10, 1.00 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 1d a 70°C. Los productos orgánicos finales fueron identificados y cuantificados por CG-EM.

TÉCNICAS ADICIONALES

Purificación del KOH

Un pequeño lote de KOH comercialmente disponible (10.0 g, 0.178 mol) se lavó con H₂O (3 x 1.0 mL) dentro de la caja de guantes procurando disolver únicamente la superficie de las grageas. La fracción sólida remanente de KOH (~5.0 g) fue disuelta en 3.5mL de H₂O, a la cual se agregó CaO (0.100 g, 1.78 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación durante 1d y a temperatura ambiente. El sistema se centrifugó, separándose el sobrenadante incoloro para ser adicionado nuevamente con más CaO (0.100 g, 1.78 mmol) y así hasta completar tres lavados. El sistema acuoso final fue llevado a sequedad bajo presión reducida y calentamiento sobre un baño de arena a 80 °C durante 4h. Se obtuvo un sólido blando de apariencia cristalina.

Elaboración de capilares con D₂O para experimentos RMN

A fin de evitar el intercambio H-D en los sistemas acuosos, una serie de capilares fueron elaborados. Para ello, algunas pipetas pasteur de vidrio de 3mL fueron utilizadas. Para manipular el vidrio se empleó una flama intensa de color azul producida por gas butano. Las pipetas han sido calentadas por la mitad para lograr ser estiradas por ambos extremos y formar capilares de punta muy delgada. Cada uno de estos capilares se rellenaron con D₂O, inclinándolos para que por tensión superficial la mayor cantidad posible de aire fuera removida. La punta delgada del capilar evitó que el agua escapara, por lo cual fue posible derretir del otro extremo del capilar para sellarlo. Después de remover el aire que quedó atrapado en el extremo recién sellado, el orificio remanente fue asegurando. Los capilares obtenidos poseen un largo de 10cm y un diámetro de 3mm aproximadamente. Estos capilares permitieron anclar sin mayor problemas las muestras de RMN preparadas en agua no deuterada.

Aislamiento de productos volátiles: Vacío estático

Una serie de productos muy volátiles fueron atrapados usando la técnica de vacío estático. Para lograrlo, una trampa de líquidos conectada al vacío de la línea schlenk y sumergida en nitrógeno líquido fue equipada al matraz schlenk que contenía la mezcla final de la reacción. Una vez alcanzada la presión reducida en el sistema, la llave del flujo de vacío en la línea schlenk fue cerrada, para posteriormente comenzar con la evaporación. Los productos volátiles fueron transferidos a la trampa por diferencia de presiones quedando atrapados dentro del disolvente que se congeló por la baja temperatura del nitrógeno líquido. Para asegurar que los productos volátiles no migraran de vuelta al schlenk, la llave del matraz fue cerrada. Inmediatamente la trampa se transfirió a un baño de hielo-acetona donde el disolvente fundió, manteniendo disuelta una fracción de los productos volátiles. El sistema obtenido fue transferido a un tubo RMN equipado con válvula J. Young a fin de evitar la pérdida de la fracción volátil en un sistema abierto. Esta fracción volátil pudo ser analizada por distintas técnicas como CG-EM o RMN.

Inducción de cristales para difracción de RX

La elucidación estructural de diversos intermediarios fue determinante para la completa caracterización de algunos productos. Una metodología sistematizada se desarrolló para la obtención de estructuras cristalinas basada en algunas técnicas ya reportadas⁸². Así 0.025 mmol de una muestra pura se solubilizaron en 0.7mL de disolvente deuterado (pureza del disolvente 99.9%) y se almacenaron dentro del refrigerador de la caja de guantes a -30°C durante un par de días. Solo cuando no se observaron cristales durante la primera semana, un segundo disolvente de menor densidad y miscible en el primer disolvente pero poco afin por el producto de cristalización fue agregado lentamente por las paredes del recipiente evitando su difusión dentro del sistema para formar una pseudo-fase en la parte superior. La proporción de disolvente deuterado respecto al segundo disolvente fue 1:5, observándose cristales de

tamaño adecuado en un par de días. Los sistemas de disolventes más útiles fueron D₂O/ Acetona, THF-d₈/Hexano y Acetona-d₆/Hexano. En el caso de complejos con elementos en esfera externa, la técnica de intercambio iónico resultó un método bastante viable permitiendo incluso aislar algunos de los intermediarios involucrados en el proceso redox estudiado. Para esta metodología, se adicionó [(Bu₄N)(PF₆)] (0.010 g, 0.025 mmol, un equivalente por contraión) a la mezcla de reacción en la proporción adecuada para intercambiar el anión correspondiente. Cristales de muy buena calidad (factor r \leq 0.07) se obtuvieron, aún a pesar del desorden que presentan los PF₆⁻ en estado solido.

Anexos







Anexo 1 / Espectroscopia del ligante auxiliar dippe.





Anexo 2 / Espectroscopia del complejo [(dippe)NiCl₂] (A).





Anexo 3/ CG-EM de la mezcla [Ni(dippe)_n(dippeO_x)_{2-n}] (B).



Anexo 4 / Espectroscopia del residuo caracterizado como la mezcla de KCI (RX polvos) con Ni(OH)₂ (IR-TF).





Anexo 5 / Espectroscopia RMN del [Ni(dippe)₂] obtenido al purificar el KOH.





Anexo 6 / Síntesis independiente del producto [(dippe)Ni(µ-Cl)]₂(OH)₂ (E).





Anexo 7 / Estructura ORTEP al 50% de probabilidad de los productos [(dippe)Ni(μ -OH)]₂X₂.







Anexo 8 / Síntesis independiente del producto [(dippe)Ni(µ-OH)]2(OTf)2 (FOTf).



Anexo 9 / Estructura ORTEP al 50% de probabilidad del complejo [(dippeO₂)Ni(Acetona)₂](PF₆)₂.







Anexo 10 / Acoplamiento P-F en la síntesis del producto [(dippe)Ni(HFB)] (J).









Anexo 12 / CG de los productos de hidrodefluoración del HFB en esquema 19.



Anexo 13 / EM de los productos de reducción e hidrodefluoración del HFB en el esquema 19.







Anexo 14 / Productos volátiles colectados encargados la reacción de [(dippe)Ni(HFB)] con H₂O.



Anexo 15 / Reactividad de [Ni(dippe)₂] con DBT a diferentes temperaturas tras 1d de reacción.

Tablas Cristalográficas

	dippeO	[(dippe)Ni(CO	[(dippe)Ni(CO
Código de Identificación	imb023c	imb039c	imb060d
Fórmula Empírica	C14 H32 O2 P2	C15 H32 Ni O3 P2	C15 H32 Ni O3 P2
Peso Molecular	294.34	381.06	381.06
Temperatura	130 (2) K	120 (2) K	130 (2) K
Longitud de Onda	0.071073 Å	0.071073 Å	0.071073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C 2/c	C 2/c	P 21/n
Dimensiones de la Celda	$\begin{array}{l} a = 20.0927(12) \ \text{\AA} \\ b = 8.4252(4) \ \text{\AA} \\ c = 10.4986(6) \ \text{\AA} \\ \alpha = 90^{\circ} \\ \text{\AA} = 104.390(6)^{\circ} \\ \gamma = 90^{\circ} \end{array}$	$\begin{array}{l} a = 22.844(3) ~ \text{\AA} \\ b = 13.4007(5) ~ \text{\AA} \\ c = 18.419(2) ~ \text{\AA} \\ a = 90^{\circ} \\ \beta = 137.56(2)^{\circ} \\ \gamma = 90^{\circ} \end{array}$	$\begin{array}{l} a = 8.4974(4) ~~\mathring{A} \\ b = 46.582(2) ~~\mathring{A} \\ c = 14.7342(7) ~~\mathring{A} \\ a = 90^{\circ} \\ \beta = 103.618(4)^{\circ} \\ \gamma = 90^{\circ} \end{array}$
Volumen	1721.50(16) Å	3805.0(7) Å	5668.2(5) Å
Z	4	8	12
Densidad (Calculada)	1.136 mg/m	1.330 mg/m	1.340 mg/m
Coeficiente de Absorción	0.248 mm	1.194 mm	1.202 mm
F(000)	648	1632	2448
Tamaño del Cristal	0.243 x 0.230 x 0.203 mm	0.1265 x 0.095 x 0.0855 mm	0.3291 x 0.0615 x 0.0309 mm
Rango Theta para la Colección de Datos	3.46 to 26.06°	3.34 to 26.05°	3.39 to 25.35°
Rango Indexado	-24<=h<=24, -8<=k<=10, -12<=l<=12	-27<=h<=28, -16<=k<=14, -22<=l<=16	-10<=h<=10, -56<=k<=55, -13<=l<=17
Reflexiones Colectadas	6179	14521	42978
Reflexiones Independientes	1708 [R(int) = 0.0411]	3763 [R(int) = 0.0534]	10329 [R(int) = 0.0880]
Completitud de Theta	99.7%	99.6%	99.5%
Método de Refinamiento	Full-matrix least-squares on F	Full-matrix least-squares on F	Full-matrix least-squares on F
Datos / Restricciones / Parámetros	1708 / 0 / 86	3763 / 0 / 198	10329 / 0 / 592
Bondad de Ajuste sobre F	1.044	1.047	1.087
Indices Finales R	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0962	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0962	R1 = 0.0618, wR2 = 0.0868
Índices R (Todos)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0998	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1069	R1 = 0.0921, wR2 = 0.0962
Pico y Brecha de Difracción más Largos	0.595 y -0.343 e.Å	1.726 y -0.417 e.Å	0.568 y -0.590 e.Å

Tablas Cristalográficas

	[(dippe)Ni(µ-OH)]	[(dippe)Ni(µ-OH)]	[(dippe)Ni(µ-OH)]
Código de Identificación	imb089e	imb112b	imb221
Fórmula Empírica	C28 H66 F12 Ni2 O2 P6	C36 H78 F6 Ni2 O10 P4 S2	C34 H78 F12 Ni2 O4 P6
Peso Molecular	966.05	1090.40	1082.20
Temperatura	105 (2) K	130 (2) K	130 (2) K
Longitud de Onda	1.54184 Å	0.071073 Å	0.071073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C 21/c	P-1	P 21/n
Dimensiones de la Celda	$\begin{array}{l} a = 8.7486(3) ~ \text{\AA} \\ b = 21.4248(6) ~ \text{\AA} \\ c = 12.2178(4) ~ \text{\AA} \\ \alpha = 90^{\circ} \\ \beta = 109.027(3)^{\circ} \\ \gamma = 90^{\circ} \end{array}$	$\begin{array}{l} a=8.8766(5)~{\rm \AA}\\ b=12.4744(4)~{\rm \AA}\\ c=12.4891(6)~{\rm \AA}\\ \alpha=77.339(4)^{\circ}\\ \beta=73.837(4)^{\circ}\\ \gamma=80.778(4)^{\circ} \end{array}$	$\begin{array}{l} a = 8.8222(10) ~ \mathring{A} \\ b = 15.2991(16) ~ \mathring{A} \\ c = 18.4761(12) ~ \mathring{A} \\ a = 90^{\circ} \\ \beta = 92.013(8)^{\circ} \\ \gamma = 90^{\circ} \end{array}$
Volumen	2164.95(12) Å	1288.67(10) Å	2492.2(4) Å
Z	2	2	2
Densidad (Calculada)	1.482 mg/m	1.405 mg/m	1.442 mg/m
Coeficiente de Absorción	3.875 mm	1.004 mm	1.026 mm
F(000)	1008	576	1136
Tamaño del Cristal	0.26 x 0.15 x 0.11 mm	0.2062 x 0.108 x 0.0931 mm	0.600 x 0.500 x 0.300 mm
Rango Theta para la Colección de Datos	4.13 to 68.10°	3.37 to 26.05°	3.409 to 29.343°
Rango Indexado	-10<=h<=6, -25<=k<=25, -13<=l<=14	-10<=h<=10, -15<=k<=15, -15<=l<=15	-11<=h<=11, -15<=k<=20, -15<=l<=25
Reflexiones Colectadas	13910	15573	12217
Reflexiones Independientes	9353 [R(int) = 0.0431]	5081 [R(int) = 0.0256]	5819 [R(int) = 0.0396]
Completitud de Theta	100%	99.8%	99.8%
Método de Refinamiento	Full-matrix least-squares on F	Full-matrix least-squares on F	Full-matrix least-squares on F
Datos / Restricciones / Parámetros	3953 / 1 / 237	5081 / 1 / 279	5819 / 0 / 269
Bondad de Ajuste sobre F	1.018	1.106	1.081
Indices Finales R	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1064	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1001	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1403
Índices R (Todos)	R1 = 0.0634, wR2 = 0.1168	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1027	R1 = 0.0843, wR2 = 0.1563
Pico y Brecha de Difracción más Largos	1.010 y -0.826 e.Å	0.871 y -0.747 e.Å	0.996 y -0.783 e.Å

Tablas Cristalográficas

	[(dippe)(dippeO)Ni(H)](PF	[(dippeO	[(dippe)Ni(HFB)]
Código de Identificación	imb090d5	imb093	imb014b
Fórmula Empírica	C28 H65 F6 Ni O2 P5	C34 H76 F12 Ni O6 P6	C36 H64 F12 Ni2 P4
Peso Molecular	761.36	1053.48	966.17
Temperatura	125 (2) K	293 (2) K	130 (2) K
Longitud de Onda	1.54180 Å	0.071073 Å	0.071073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C 2/c	P-1	C2
Dimensiones de la Celda	$\begin{array}{l} a = 26.801(3) ~ \mathring{A} \\ b = 9.0364(9) ~ \mathring{A} \\ c = 33.051(2) ~ \mathring{A} \\ \alpha = 90^{\circ} \\ \beta = 102.855(7)^{\circ} \\ \gamma = 90^{\circ} \end{array}$	$\begin{array}{l} a = 11.0806(13) \ \mathring{A} \\ b = 11.865(2) \ \mathring{A} \\ c = 12.2638(9) \ \mathring{A} \\ a = 95.384(10)^{\circ} \\ \beta = 115.350(10)^{\circ} \\ \gamma = 113.816(14)^{\circ} \end{array}$	$\begin{array}{l} a = 9.9566(5) ~ \text{\AA} \\ b = 18.0540(7) ~ \text{\AA} \\ c = 13.3669(6) ~ \text{\AA} \\ a = 90^{\circ} \\ \beta = 110.317(5)^{\circ} \\ \gamma = 90^{\circ} \end{array}$
Volumen	7803.8(12) Å	1261.7(3) Å	2253.30(18) Å
Z	8	1	2
Densidad (Calculada)	1.296 mg/m	1.386 mg/m	1.424 mg/m
Coeficiente de Absorción	3.108 mm	0.656 mm	1.052 mm
F(000)	3248	554	1008
Tamaño del Cristal	0.4749 x 0.2125 x 0.0309 mm	0.371 x 0.3292 x 0.2924 mm	0.444 x 0.149 x 0.140 mm
Rango Theta para la Colección de Datos	4.81 to 66.59°	3.69 to 25.29°	3.32 to 26.04°
Rango Indexado	-31<=h<=29, -10<=k<=6, -37<=l<=39	-12<=h<=13, -12<=k<=14, -14<=l<=13	-10<=h<=12, -22<=k<=22, -16<=l<=13
Reflexiones Colectadas	14216	8799	8233
Reflexiones Independientes	6868 [R(int) = 0.0609]	4583 [R(int) = 0.0312]	4058 [R(int) = 0.0377]
Completitud de Theta	99.7%	99.7%	99.7%
Método de Refinamiento	Full-matrix least-squares on F	Full-matrix least-squares on F	Full-matrix least-squares on F
Datos / Restricciones / Parámetros	6868 / 223 / 396	4583 / 0 / 278	4058 / 1 / 253
Bondad de Ajuste sobre F	1.030	1.036	1.005
Indices Finales R	R1 = 0.0755, wR2 = 0.1909	R1 = 0.0618, wR2 = 0.1560	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0723
Índices R (Todos)	R1 = 0.1125, wR2 = 0.2274	R1 = 0.0896, wR2 = 0.1846	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0737
Pico y Brecha de Difracción más Largos	0.986 y -0.468 e.Å	0.806 y -0.476 e.Å	0.406 y -0.279 e.Å

Índice de Compuestos



Índice de Compuestos



Publicaciones

1

Publicación en Congresos

POLYMAT-SILQCOM 2013

Presentación en Cartel

QuimiUNAM 2013 2 Presentación Oral

IX Simposio Internacional: 3 Investigación Química en la Frontera

Presentación en Cartel


On the Way to Yield Low-valent Nickel Complexes in Aqueous Media

Illan Morales-Becerril & Juventino J. García* Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF.

INTRODUCTION

The low-valent nickel complexes are widely used as catalysts in fine chemical reactions due to their extensive applications in isomerization, defluorination, hydrogenation, hydrodesulfuration and even C-C bond activation reactions^[1]. However, these transformations forces in many cases to the use of strong-reducting agents under non-environmental friendly reaction conditions^[2]. In this work we show the low-valent nickel complexes can be achieved using soft conditions under aqueous media.

RESULTS





IV. Caracterized nickel hydride complex [(dippe)Ni(H)(dippeO)](OH).

trans

(A)

(A) (B) (C) (D)

33

97

77

11

f-1

(C)

ο

ο

cis

(B)

CF3

9

CF₂ F₂C

61 6 ο

1 2

13

48 41 ο

ο 59 33 f-2

(D)

CONV.

28

48

97

27

51

.CH₂F



3q 8 Products cuantified by GC-MS. V. Reactivity of [(dippe)Ni(HFB)] using water as hydride source.

SUMMARY

ENTRY

1

2

3

4

5

TIME

6h

2d

7d

5h

H2O(eq)

300

300

300

5

5

We have performed an efective methodology for the synthesis of a low-valent nickel complex in aqueous media, isolating and characterizing several of the involved intermediates in the overall process. The synthetised nickel complex is able to promote a series of hydride transfer reactions using water as hydride source in a metal-mediated process.

REFERENCES

[1] Arevalo, A.; Garcia, J.; Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 26, 4063. [2] Blaser, H.; Beller, M.; Topics in Organometallic Chemistry. 2012, 42. Springer, Berlin.

> Acknowledgments to CONACYT (178265 & Grant 271105) and DGAPA-UNAM (210613) for the financial support.



III. Hidrodesulfirization reaction towards Ni(II) in aqueos media.

Acta Cryst. (2013) E69, m200-m201

Publicación en Revista Indexada

metal-organic compounds

Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online ISSN 1600-5368

[1,2-Bis(diisopropylphosphanyl)ethane- $\kappa^2 P, P'$](carbonato- $\kappa^2 O, O'$)nickel(II)

Illan Morales-Becerril, Marcos Flores-Alamo and Juventino J. Garcia*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF, 04510, Mexico Correspondence e-mail: juvent@unam.mx

Received 22 February 2013; accepted 6 March 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; T = 130 K; mean σ (C–C) = 0.006 Å; *R* factor = 0.062; *wR* factor = 0.096; data-to-parameter ratio = 17.4.

In the crystal of the title compound, $[Ni(CO_3)(C_{14}H_{32}P_2)]$, the metal center in each of three independent molecules shows slight tetrahedral distortion from ideal square-planar coordination geometry, with angles between the normals to the planes defined by the *cis*-P–Ni–P and *cis*-O–Ni–O fragments of 3.92 (17), 0.70 (16) and 2.17 (14)° in the three molecules. In the crystal, there are intermolecular C–H···O hydrogen bonds that show a laminar growth in the *ab* plane.

Related literature

For the synthesis and related structures, see: González-Sebastián *et al.* (2012); Cañavera-Buelvas *et al.* (2011); Castellanos-Blanco *et al.* (2011); Angulo *et al.* (2003); Dahlenburg & Kurth (2001). For applications of nickel complexes to catalytic systems, see: Vicic & Jones (1997); Arévalo & García (2010). For nickel compounds in CO_2 activation, see: Anderson *et al.* (2010); Aresta *et al.* (1975).





Crystal data
[Ni(CO ₃)(C ₁₄ H ₃₂ P ₂)]
$M_r = 381.06$
Monoclinic, $P2_1/n$
a = 8.4974 (4) Å
b = 46.582(2) Å
c = 14.7342 (7) Å
$\beta = 103.618.(4)^{\circ}$

Data collection

Oxford Diffraction Xcalibur (Atlas, Gemini) diffractometer Absorption correction: analytical (*CrysAlis PRO*; Oxford Diffraction, 2010) $T_{min} = 0.813, T_{max} = 0.965$

Refinement

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.062$ $wR(F^2) = 0.096$ S = 1.0910329 reflections

 Table 1

 Selected bond lengths (Å).

Ni1A - O1A	1.879 (2)	Ni1B - P2B	2.1399 (12)
Ni1A - O2A	1.885 (3)	Ni1B - P1B	2.1415 (11)
Ni1A - P1A	2.1390 (12)	Ni1C-O2C	1.877 (3)
Ni1A - P2A	2.1460 (11)	Ni1C-O1C	1.889 (2)
Ni1B - O2B	1.887 (2)	Ni1C-P2C	2.1433 (10)
Ni1B - O1B	1.890 (3)	Ni1C-P1C	2.1481 (12)

Table 2	
Hydrogen-bond	geometry

$D - H \cdot \cdot \cdot A$	D-H	$H \cdot \cdot \cdot A$	$D \cdots A$	$D - H \cdots A$
$C5A - H5A1 \cdots O3A^{i}$	0.98	2.70	3.670 (5)	169
$C4A - H4A3 \cdot \cdot \cdot O1A^{i}$	0.98	2.69	3.448 (5)	134
C8C-H8C1···O3C ⁱⁱ	0.98	2.71	3.595 (5)	150
$C10B - H10F \cdot \cdot \cdot O3B^{ii}$	0.98	2.52	3.335 (5)	141
$C1A - H1A2 \cdot \cdot \cdot O3B^{ii}$	0.99	2.23	3.204 (5)	168
$C1C - H1C2 \cdot \cdot \cdot O3A^{iii}$	0.99	2.50	3.443 (5)	159
$C9C - H9C \cdots O2A^{iii}$	1.00	2.48	3.455 (5)	165
$C1B - H1B1 \cdots O3C^{iv}$	0.99	2.50	3.452 (5)	161
$C6B - H6B \cdot \cdot \cdot O3C^{iv}$	1.00	2.60	3.516 (5)	153

(Å °)

Symmetry codes: (i) x + 1, y, z; (ii) x - 1, y, z; (iii) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; (iv) -x + 1, -y, -z + 1.

Data collection: *CrysAlis CCD* (Oxford Diffraction, 2009); cell refinement: *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2009); data reduction: *CrysAlis RED*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

The authors thank PAPIIT-DGAPA-UNAM (IN-210613) and CONACYT (178265) for their financial support of this work.

m200 Morales-Becerril et al

doi:10.1107/S1600536813006521



V = 5668.2 (5) Å³

42978 measured reflections

10329 independent reflections

7642 reflections with $I > 2\sigma(I)$

H-atom parameters constrained

Z = 12Mo $K\alpha$ radiation $\mu = 1.20 \text{ mm}^{-1}$

T = 130 K $0.33 \times 0.06 \times 0.03 \text{ mm}$

 $R_{int} = 0.088$

592 parameters

 $\Delta \rho_{\text{max}} = 0.57 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ $\Delta \rho_{\text{min}} = -0.59 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

metal-organic compounds

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: RU2049).

References

Anderson, J. S., Iluc, V. M. & Hillhouse, G. L. (2010). Inorg. Chem. 49, 10203-10207.

Angulo, I. M., Bouwman, E., van Gorkum, R., Lok, S. M., Lutz, M. & Spek, A. L. (2003). J. Mol. Catal. A Chem. **202**, 97–106. Aresta, M. N., Nobile, C. F., Albano, V. G., Forni, E. & Manasero, M. (1975). J.

Arevalo, A. & García, J. J. (2010). Eur. J. Inorg. Chem. pp. 4063–4074.

Cañavera-Buelvas, F., Flores-Alamo, M. & García, J. J. (2011). Acta Cryst. E67, m501.

Castellanos-Blanco, N. Y., García, J. J. & Flores-Alamo, M. (2011). Acta Cryst. E67, m871.
 Dahlenburg, L. & Kurth, V. (2001). Inorg. Chim. Acta, 319, 176–182.
 Farrugia, L. J. (2012). J. Appl. Cryst. 45, 849–854.
 González-Sebastián, L., Flores-Alamo, M. & García, J. J. (2012). Organome-

- tallics, 31, 8200-8207.
- Oxford Diffraction (2009). CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
 Oxford Diffraction (2010). CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
- Sheldrick, G. M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.
- Vicic, D. A. & Jones, W. D. (1997). J. Am. Chem. Soc. 119, 10855-10856.

Acta Cryst. (2013). E69, m200-m201

Referencias

- [1] P. van Leeuwen, Homogeneous Catalysis: Undestanding the Art, Kluwer Netherlands, **2004**, p. 403
- [2] M. Beller and H.-U. Blaser in Organometallics as Catalysts in the Fine Chemical Industry, Vol. 42 (Ed. Spirnger-Verlag), Springer, Berlin, **2012**.
- [3] A. Arévalo and J. J. García, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 4063-4074.
- [4] P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 686-694.
- [5] J. Chatt, J. Inorg. Nucl. Chem. **1958**, 8, 515-531.
- [6] V. P. Ananikov and M. Tanaka, *Topics in Organometallic Chemistry: Hydrofunctionalization*, Springer-Verlag, Berlin, **2013**, p. 367.
- [7] Z. Zhang, Synlett **2005**, 5, 0877-0878.
- [8] L. Mond, C. Langer and F. Quincke, J. Chem. Soc., Trans. 1890, 57, 749-753.
- [9] G. Wilke, Angew. Chem. Int. Ed. **1988**, 27, 185-206.
- a) J. Chatt, F. A. Hart and H. R. Watson, J. Chem. Soc. 1962, 2537-2545;
 b) J. R. Olechowski, C. G. McAlister and R. F. Clark, Inorg. Chem. 1965, 4, 246-247.
- a) R. Cariou, T. W. Graham and D. W. Stephan, *Dalton Trans* 2013, *42*, 4237-4239;
 b) T. Matsumoto, T. Nagahama, J. Cho, T. Hizume, M. Suzuki and S. Ogo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, *50*, 10578-10580;
 c) J. Breitenfeld, R. Scopelliti and X. Hu, *Organometallics* 2012, *31*, 2128-2136;
 d) Q. Dong, Y. Zhao, Y. Su, J. H. Su, B. Wu and X. J. Yang, *Inorg Chem* 2012, *51*, 13162-13170;
 e) K.-T. Lai, W.-C. Ho, T.-W. Chiou and W.-F. Liaw, *Inorg. Chem.* 2013, *52*, 4151-4153.
- [12] M. F. Semmelhack, P. M. Helquist and L. D. Jones, J. Am. Chem. Soc. **1971**, 93, 5908-5910.
- [13] L. Horner and H. Kunz, Chemische Berichte **1971**, 104, 717-721.
- [14] P. W. Jolly, I. Tkatchenko and G. Wilke, Angew. Chem. Int. Ed. **1971**, 10, 328-329.
- [15] C. F. Lochow and R. G. Miller, J. Org. Chem. **1976**, 41, 3020-3022.
- [16] X. Yu, T. Yang, S. Wang, H. Xu and H. Gong, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2138-2141.

- [17] A. Sacco and P. Mastrorilli, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994, 2761-2764.
- [18] J. Hartiwg, Organotransition Metal Chemistry: From bonding to catalysis, Science Books, USA, **2010**, p. 1127.
- [19] B. H. Weiller, E. P. Wasserman, R. G. Bergman, C. B. Moore and G. C. Pimentel, J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 8288-8290.
- [20] M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernandez, A. Arévalo, A. Acosta-Ramirez and J. J. García, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 18066-18073.
- a) C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 6785-6790;
 b) A. Berkefeld and S. Mecking, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1565-1574.
- [22] a) S. Chakraborty, J. A. Krause and H. Guan, Organometallics 2009, 28, 582-586;
 b) B. L. Tran, M. Pink and D. J. Mindiola, Organometallics 2009, 28, 2234-2243.
- [23] D. A. Vicic and W. D. Jones, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 10855-10856.
- [24] T. He, N. P. Tsvetkov, J. G. Andino, X. Gao, B. C. Fullmer and K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 910-911.
- [25] a) D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, L. Y. Goh, M. Ludvig and P. Wiegreffe, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 7539-7540;
 b) S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause and H. Guan, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8872-8873.
- [26] R. Barrios-Francisco and J. J. García, Inorg. Chem. 2008, 48, 386-393.
- [27] A. Flores-Gaspar, P. Pinedo-González, M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, D. Morales-Morales, B. A. Warsop, W. D. Jones and J. J. García, J. Mol. Catal. A: Chem. 2009, 309, 1-11.
- [28] A. L. Iglesias, M. Muñoz-Hernández and J. J. García, J. Organomet. Chem. 2007, 692, 3498-3507.
- [29] M. G. Crestani, A. Arévalo and J. J. García, Adv. Synth. Catal. 2006, 348, 732-742.
- [30] B. D. Swartz, N. M. Reinartz, W. W. Brennessel, J. J. García and W. D. Jones, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 8548-8554.
- [31] P. Zerecero-Silva, I. Jimenez-Solar, M. G. Crestani, A. Arévalo, R. Barrios-Francisco and J. J. García, *Appl. Catal. A* **2009**, *363*, 230-234.
- [32] J. Torres-Nieto, A. Arevalo, P. García-Gutiérrez, A. Acosta-Ramirez and J. J. García, Organometallics **2004**, *23*, 4534-4536.
- [33] A. Reyes-Sánchez, F. Cañavera-Buelvas, R. Barrios-Francisco, O. L. Cifuentes-Vaca, M. Flores-Alamo and J. J. García, Organometallics 2011, 30, 3340-3345.
- [34] L. Gonzalez-Sebastian, M. Flores-Alamo and J. J. Garcia, Dalton Trans. 2011, 40, 9116-9122.
- [35] R. Barrios-Francisco, T. Benitez-Paez, M. Flores-Alamo, A. Arevalo and J. J. Garcia, Chem. Asian J. 2011, 6, 842-849.

- [36] L. González-Sebastián, M. Flores-Alamo and J. J. García, Organometallics **2012**, *31*, 8200-8207.
- [37] T. Kabe, A. Ishihara and H. Tajima, Ind. Eng. Chem. Res. **1992**, 31, 1577-1580.
- a) H. Topsoe, B. Clausen and F. Massoth, *Hydrotreating Catalysis: Science and technology*, Springer Berlin Heidelberg, **1996**, p. 269;
 b) A. Olivas, D. H. Galván, G. Alonso and S. Fuentes, *Appl. Catal.*, A **2009**, 352, 10-16.
- [39] a) M. Egorova and R. Prins, J. Catal. 2004, 224, 278-287;
 b) C. Song and X. Ma, Appl. Catal., B 2003, 41, 207-238.
- [40] a) R. J. Angelici, *Polyhedron* 1997, 16, 3073-3088;
 b) A. Iretskii, H. Adams, P. M. Maitlis, A. Iretskii, J. J. Garcia and G. Picazo, *Chem. Commun.* 1998, 61-62.
- [41] R. J. Angelici, Organometallics **2001**, *20*, 1259-1275.
- [42] W. D. Jones and D. A. Vicic, J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 7606-7617.
- [43] J. Torres-Nieto, A. Arevalo and J. J. Garcia, Organometallics **2007**, *26*, 2228-2233.
- [44] C. Kuehm-Caubère, A. Guilmart, S. Adach-Becker, Y. Fort and P. Caubère, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8987-8990.
- [45] J. J. Eisch, L. E. Hallenbeck and K. I. Han, J. Org. Chem. **1983**, 48, 2963-2968.
- [46] a) T. Braun, Organometallics 2012, 31, 1213-1215;
 b) M. F. Kuhnel and D. Lentz, Dalton Trans. 2010, 39, 9745-9759;
 c) R. P. Hughes, J. Fluorine Chem. 2010, 131, 1059-1070.
- [47] a) D. O'Hagan, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 308-319;
 b) B. E. Smart, J. Fluorine Chem. 2001, 109, 3-11.
- [48] L. Yu-Ran, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, **2007**, p. 1487.
- [49] a) L. J. Procopio, P. J. Carroll and D. H. Berry, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 177-185;
 b) B. L. Edelbach, A. K. Fazlur Rahman, R. J. Lachicotte and W. D. Jones, Organometallics 1999, 18, 3170-3177;
 c) B. M. Kraft, E. Clot, O. Eisenstein, W. W. Brennessel and W. D. Jones, J. Fluorine Chem. 2010, 131, 1122-1132;
 d) B. M. Kraft and W. D. Jones, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 8681-8689.
- [50] a) M. E. Evans, C. L. Burke, S. Yaibuathes, E. Clot, O. Eisenstein and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 13464-13473;
 b) T. Tanabe, W. W. Brennessel, E. Clot, O. Eisenstein and W. D. Jones, *Dalton Trans.* 2010, *39*, 10495-10509.
- [51] a) Z. Lian, X. Xu, H. Sun, X. Li, *Dalton Trans.* 2010, 39, 9523-9529;
 b) T. Zheng, H. Sun, U. Radius, K. Harms, *Organometallics* 2009, 28, 5771-5776;
 c) M. Ohashi, T. kambara, T. hatanaka, S Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3256-3259.

- [52] a) T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 2680-2690;
 b) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, *J. Am. chem. Soc.* 2008, 130, 9304-9317.
- [53] D. R. Fahey, J. E. Mahan, J. Am. Chem. Soc. **1977**, 99, 2501-2508.
- [54] L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, Organometallics **1997**, 16, 4920-4928.
- [55] J. A. Hatnean, S. A. Johnson, Organometallics **2012**, 31, 1361-1373.
- [56] D. Lentz, M. F. Kuehnel, T. Broun, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 3328-3348.
- [57] A. Nova, M. Reinhold, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, Organometallics **2010**, 29, 1824-1831.
- [58] a) P. Fischer, K. Götz, A. Eichhorn and U. Radius, Organometallics 2012, 31, 1374-1383;
 b) N. Y. Adonin and V. F. Starichenko, J. Fluorine Chem. 2000, 101, 65-67;
 c) Y. He, Z. Chen, C.-Y. He and X. Zhang, Chin. J. Chem. 2013, 31, 873-877.
- [59] a) J. Wu and S. Cao, ChemCatChem. 2011, 3, 1582-1586;
 b) T. Akiyama, K. Atobe, M. Shibata and K. Mori, J. Fluorine Chem. 2013, 152, 81-83;
 c) J. Xiao, J. Wu, W. Zhao and S. Cao, J. Fluorine Chem. 2013, 146, 76-79.
- [60] P. Fischer, K. Gotz, A. Eichhorn, U. Radius, Organometallics **2012**, 31, 1374-1383.
- [61] a) L. A. Watson, D. V. Yandulov, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 603-611;
 b) T. Braun, D. Novesky, B. Neumann, H. G. Stammler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2745-2748;
 c) D. Novesky, T. Braun, M. Schulte, B. Neumann, G. G. Stammler, *Dalton Trans.* 2003, 4075-4083.
- [62] a) T. Stahl, H. F. T. Klare and M. Oestreich, ACS Catalysis 2013, 3, 1578-1587;
 b) S. Sabater, J. A. Mata and E. Peris, Nat. Commun. 2013, 4;
 c) T. Stahl, H. F. T. Klare and M. Oestreich, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 1248-1251.
- [63] a) E. Ramachandran, D. S. Raja, J. L. Mike, T. R. Wagner, M. Zeller and K. Natarajan, *RSC Advances* 2012, *2*, 8515-8525;
 b) E. Kent Barefield, *Coord. Chem. Rev.* 2010, *254*, 1607-1627;
 c) E. G. Kuntz, G. Godard, J. M. Basset and O. M. Vittori, *Oil Gas Sci. Technol.* 2007, *62*, 781-785.
- [64] B. Korthals, A. Berkefeld, M. Ahlmann and S. Mecking, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8332-8338.
- [65] H. Rasnoshik, A. Masarwa, H. Cohen and D. Meyerstein, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 12769-12771.
- [66] S. Gu and W. Chen, Organometallics **2009**, *28*, 909-914.
- [67] a) Z. Han, L. Shen, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 14659-14669;
 b) J. Han, W. Zhang, T. Zhou, X. Wang and R. Xu, RSC Advances 2012, 2, 8293-8296.
- [68] M. Merkx, D. A. Kopp, M. H. Zazinsky, J. L. Blazyk, J. Müller and S. J. Lippard, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2782-2807.

[69]	a) M. T. Kieber-Emmons, R. Schenker, G. P. A. Yap, T. C. Brunold and C. G. Riordan, Angew. Chem. Int.
	Ed. 2004 , 43, 6716-6718;
	b) J. Campora, P. Palma, D. del Rio and E. Alvarez, Organometallics 2004 , 23, 1652-1655;
	c) D. J. Mindiola, D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, B. R. Dible, M. Chipara, H. Fan, J. C. Huffman and K.
	Meyer, Inorg Chem 2008 , 47, 10479-10490;
	d) D. Powell-Jia, J. W. Ziller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold and A. S. Borovik, Dalton Trans. 2009, 16,
	2986-2992;
	e) M. K. Samantaray, M. M. Shaikh and P. Ghosh, Organometallics 2009 , 28, 2267-2275;
	f) F. F. Pfaff, F. Heims, S. Kundu, S. Mebs and K. Ray, Chem. Commun. 2012, 48, 3730-3732.

- [70] D. Huang and R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132, 4693-4701.
- [71] a) B. Kersting, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3987-3990;
 b) L. M. Martínez-Prieto, C. Real, E. Ávila, E. Álvarez, P. Palma and J. Cámpora, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 2013, 5555-5566;
 c) D. Huang, O. V. Makhlynets, L. L. Tan, S. C. Lee, E. V. Rybak-Akimova and R. H. Holm, Inorg. Chem. 2011, 50, 10070-10081.
- [72] D.W. Meek, C.A. McAuliffe. Inorg. Chem. **1969**, 8, 904-907
- [73] F.G.N. Cloke, V.C. Gibson, M.L.H. Green, V.S.B. Mtetwa, K. Prout. Chem. Soc., Dalton Trans. **1988**, 2227-2229.
- [74] G. Wilke, K. Jonas. Angew. Chem Int. Ed. **1970**, 9, 312-313.
- [75] L. Gonzales, J.J. Garcia. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9116-9122.
- [76] F. Allen, O. Kennard, D. Watson. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. **1987**, S1-S19
- [77] D.A.Vicic, W.D.Jones, J.Am.Chem.Soc. **1999**, 121, 7606-7617.
- [78] a) E.S. Lewis, L. Funderburk, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 2322-2327.
 b) M.J.S. Dewar, E.F. Healy, J.M. Ruiz, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 2666-2667.
- a) E. Bouwman, T. Mooibroek, E. Wenker, W. Smit, I. Mutikainen, M. Lutz. Inorg. Chem. 2013, 52, 8190-8201.
 b) J. Cornella, R. Gómez-Bengoa, R. Martin. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 1997-2009.
 c) E. Carmona, J. Marin, M. Paneque, M. Poveda. Inorg. Chem. 1989, 28,1895-1900.
 d) K. Shiren, S. Ogo, S. Fijinami, H. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, Y. Moro-Oka. J. Am. Chme. Soc. 2000, 122, 254-262.
 e) J. Wikstrom, A. Filatov, E. Mikhalyova, M. Shatruk, B. Foxman, E. Rybak-Akimova Dalton Trans. 2010, 39, 2504-2514.
- [80] D.A. Vicic, W.D. Jones, J. Am. Chem. Soc., **1997**, 119, 10855-10856.
- [81] W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, USA, **2003**, p. 609.
- [82] P. G. Jones, Chemistry in Britain **1981**, 17, 222-224.