



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN DE CO<sub>2</sub> Y SO<sub>2</sub> CON  
METALES DEL GRUPO 10**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA:

M. en C. LUCERO GONZÁLEZ SEBASTIÁN

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JUVENTINO J. GARCÍA ALEJANDRE  
FACULTAD DE QUÍMICA

COMITÉ TUTOR

DRA. NORAH YOLANDA BARBA BEHERENS  
FACULTAD DE QUÍMICA

DR. RONAN MARIE LE LAGADEC  
INSTITUTO DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F., JULIO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## H. Jurado asignado

Presidente	Dra. Noráh Y. Barba Behrens	Facultad de química, UNAM
Vocal	Dr. Pankaj Sharma	Instituto de química, UNAM
Vocal	Dr. David Morales Morales	Instituto de química, UNAM
Vocal	Dra. Virginia Montiel Palma	UAEMorelos
Secretario	Dr. José Iván Castillo Pérez	Instituto de química, UNAM

Sitio donde se realizó el trabajo de tesis: Laboratorio 304, edificio B, tercer piso,  
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Facultad de Química, UNAM.

Tutor: Dr. Juventino J. García Alejandre

Sustentante: M. en C. Lucero González Sebastián

## Publicaciones de este trabajo:

(a) González-Sebastián, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9116-9122;

(b) González-Sebastián, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J., *Organometallics* **2012**, *31*, 8200-8207.

## Agradecimientos

A la UNAM, mi profundo agradecimiento por ser la institución que me ha visto crecer como estudiante y como persona, que me ha regalado muchos de los momentos más gratos de mi vida y con la que siempre estaré en deuda por todo lo que ha significado y significa ser parte de ella.

Al Dr. Juventino García Alejandro por darme la oportunidad de aprender al lado de un gran investigador y por la solidaridad otorgada en este tiempo.

A los proyectos de CONACyT (No. de proyecto 178265) y DGAPA-PAPIIT (IN-210613) por el financiamiento concedido.

Al CONACyT por la beca otorgada para mis estudios de posgrado (No. 174085)

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el apoyo económico otorgado para la presentación de este trabajo en el XXV Congreso Internacional de Química Organometálica en Lisboa, Portugal.

A los miembros del H. Jurado por sus observaciones, correcciones y comentarios referentes a este trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio 304 y a la Dra. Alma Arévalo por su asistencia técnica.

A mis queridos padres, hermanos y hermosos sobrinos. A mi querida y amada hermana Mónica González Sebastián por ser la mejor de las hermanas. Al Dr. Fernando Tonatiuh García por ser parte de este logro y por toda la felicidad que diste a mi vida. A Eduardo Galicia toda mi gratitud.

A mis amigos por su compañía y cariño: Eduardo, Jacob, Claudia, Adán, Nahury, Carmen, Nora y Oscar. En especial a Nora Luz y Nahury por ser tan buenas amigas y por hacer más divertido este tiempo.

*In memoriam Fernando Tonatiuh García Tenorio:*

*No he conocido a nadie que fuera capaz  
de alegrarse como él de las cosas sencillas  
de la vida: personas y animales, estrellas y libros,  
todo le interesaba, y su interés no se basaba  
en la altivez, en la pretensión de convertirse  
en experto, sino que se aproximaba a  
todo lo que la vida le daba con la alegría  
incondicional de una criatura  
que ha nacido al mundo para disfrutarlo...*

*Sándor Márαι*

# ABREVIATURAS

$\alpha$	Alfa (radiación)
Å	Angstrom
A. E.	Análisis elemental
AcOH	Ácido acético
Ar	Aromático
atm	Atmósfera (presión)
<i>t-Bu</i>	Grupo <i>ter</i> -butilo
bpy	2,2'-bipiridina
t-Bupy	4- <i>ter</i> -butilpiridina
°C	Grado Celsius
COD	Ciclooctadieno
COT	Ciclooctatrieno
conv.	Conversión
Cp	$\eta^5$ -Ciclopentdienilo
Cp'	$\eta^5$ -metilciclopentadienilo
Cp*	$\eta^5$ -Pentametilciclopentadienilo
Cy	Grupo ciclohexilo
$\delta$	Desplazamiento químico
$\Delta$	Incremento o diferencia
d	señal doble o doblete
dd	señal dobles de dobles o doblete dobleteado
dt	señal doblete tripleteado
Da	Dalton (unidad de masas)
P-P	Difosfina
dcype	1,2-bis(diciclohexil)fosfinoetano
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
depe	1,2-bis(dietil)fosfinoetano
diars	o-fenilenbis(dimetilarsina)
diphoe	1,2-bis(difenil)fosfinoetileno
dippe	1,2-bis(diisopropil)fosfinoetano

dippe=O	monóxido de la difosfina dippe
dtbpe	1,2-bis( <i>di-ter</i> butil)fosfinoetano
dmpe	1,2-bis(dimetil)fosfinoetano
dmpm	1,2-bis(dimetil)fosfinometano
dppe	1,2-bis(difenil)fosfinoetano
dppm	1,2-bis(difenil)fosfinometano
dppp	1,3-bis(difenil)fosfinopropano
[(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub>	bis[1,2-bis( <i>di-isopropil</i> )fosfinoetano]- $\mu$ -dihidruro de níquel(I)
[(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub>	bis[1,2-bis( <i>di-ter</i> butil)fosfinoetano]- $\mu$ -dihidruro de níquel(I)
[( <sup>ad</sup> ArOH)3tacn]	1,4,7-tris(3-adamantil-5- <i>ter</i> -butil-2-hidroxibencil)1,4,7-triazaciclononano
en	etilendiamina
EI <sup>+</sup>	Ionización electrónica
EM	Espectrometría de masas
Et	Etilo
FT	Transformada de Fourier
(°)	Grado o ángulo
CG/EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
h	Hora
Hz	Hertz
<i>i-Pr</i>	Grupo isopropilo
Int. Calc. (%)	Intensidad calculada (en porciento)
Int. Exp. (%)	Intensidad experimental (en porciento)
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
K	kelvin
$\kappa$	Coordinación a un heteroátomo
$\lambda$	Longitud de onda
LYP	Funcional de correlación Lee-Yang-Parr
m	señal múltiple o multiplete
$\mu$	Puente (ligante)
Me	Grupo metilo
min.	Minutos
mL	mililitro



%mol	Porcentaje en mol de catalizador
$\eta$	Hapticidad o hapto
<i>n</i> -Pr	Grupo <i>n</i> -propilo
NHC	Carbeno-N-heterocíclico
OTf	Grupo triflato
pH	Potencial de hidrógeno
Ph	Grupo fenilo
%	Porcentaje
ppm	Partes por millón
psi	Libras por pulgada cuadrada
q	señal cuádruple o cuadruplete
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	señal simple o singulete
$\sigma$	Sigma (enlace)
T	Temperatura
T. A.	Temperatura ambiente
t	señal triple o triplete
TOF	Frecuencia de ciclos catalíticos (ciclo/min. o ciclos/h)
TON	Número de ciclos catalíticos
UV	Ultra-violeta
$\nu$	Número de onda
% vol.	Porcentaje de volumen de agua

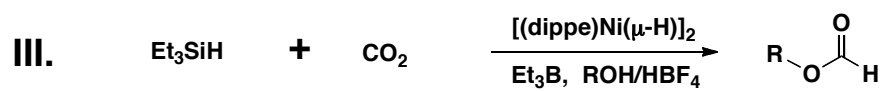
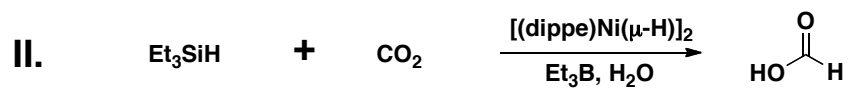
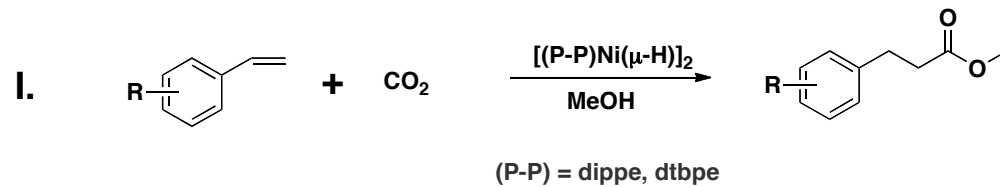
## RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio sobre la activación del CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> con complejos de Ni(0), su reactividad y la caracterización completa de los productos de reducción obtenidos a partir de estos gases. También se exploró la activación del CO<sub>2</sub> con un enfoque en reacciones de inserción del grupo carbonilo y del dióxido de carbono en distintos sustratos.

La reacción del SO<sub>2</sub> con los complejos [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (dippe = 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano) (**A**) y [(dtbpe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (dtbpe = 1,2-bis(di-*ter*butilfosfino)etano) (**B**) genera en ambos casos al ión tiosulfato, como producto de la reducción del dióxido de azufre, el cual se encuentra coordinado al centro de níquel (II), formando compuestos del tipo [(P-P)Ni(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]. La reactividad inusual entre el SO<sub>2</sub> y este tipo de sistemas de Ni(0) constituye uno de los pocos ejemplos reportados hasta la fecha.

La reactividad del CO<sub>2</sub> frente a los compuestos **A** y **B** mostró que la activación de esta molécula depende, principalmente, del tipo de sustituyentes que se encuentran en la fosfina, observándose que con el derivado de grupos isopropilo la reducción del CO<sub>2</sub> ocurre en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, formando los compuestos de coordinación {[dippe)Ni(CO)]<sub>2</sub>(μ-dippe)} y [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)]. Mientras que con sustituyentes más voluminosos, como los grupos *ter*-butilo, es posible generar complejos estables de níquel (0) con el CO<sub>2</sub> coordinado de forma "side on", [(dtbpe)Ni-η<sup>2</sup>-CO<sub>2</sub>]. El proceso de reducción de éste último requiere de altas temperaturas para formar el compuesto de reducción [(dtbpe)Ni(CO)<sub>2</sub>] y el compuesto [(dtbpe)Ni(CO<sub>3</sub>)].

El CO<sub>2</sub> se utilizó como una fuente de carbono en los siguientes tipos de procesos, I, II y III, realizados tanto en condiciones estequiométricas como catalíticas.



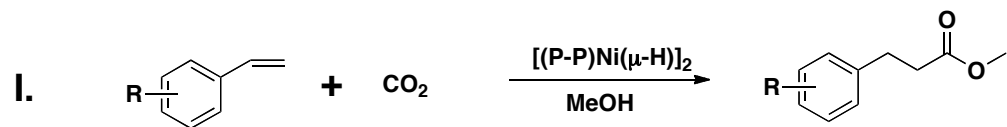
## SUMMARY

The current work describes the study on CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> activation with the use of Ni(0) complexes, its reactivity and complete characterization of the corresponding reduction products. Also it is shown the CO<sub>2</sub> activation with focus on insertion reactions of the carbonyl group and the carbon dioxide on different substrates.

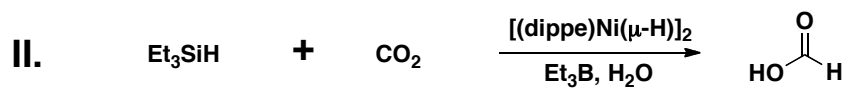
The reaction of SO<sub>2</sub> with [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (dippe = 1,2-bis(di-isopropylphosphino)ethane) (**A**) and [(dtbpe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (dtbpe = 1,2-bis(di-*tert*-butylphosphino)ethane) (**B**) compounds generated the thiosulfate ion as a reduction product of sulfur dioxide, which was found coordinated to the nickel (II) center, forming compounds of the type [(P-P)Ni(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]. The unusual SO<sub>2</sub> reactivity observed with these Ni(0) systems is one of the few examples reported to date.

The CO<sub>2</sub> reactivity towards **A** and **B** revealed that the activation of this molecule is dependent on the steric properties of the phosphine ligand, the CO<sub>2</sub> reduction occurs under mild conditions on using **A** to yield compounds {[(dippe)Ni(CO)]<sub>2</sub>(μ-dippe)} and [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)]. The use of bulkier substituents such as *tert*-butyl groups allowed to observe stable complexes of nickel (0) with CO<sub>2</sub> coordinated in "side on" mode, [(dtbpe)Ni-η<sup>2</sup>-CO<sub>2</sub>]. The reduction of the former complex occurred under more forceful conditions to yield the reduction compound [(dtbpe)Ni(CO)<sub>2</sub>] and [(dtbpe)Ni(CO<sub>3</sub>)] complex.

Finally, the CO<sub>2</sub> was used as a carbon source in the following processes, I, II y III, carried out under stoichiometric and catalytic conditions.



(P-P) = dippe, dtbpe



# ÍNDICE

1. Introducción .....	1
2. Antecedentes .....	5
2.1 Activación del SO <sub>2</sub> mediada por compuestos metálicos.....	6
2.1.1 La química de coordinación del SO <sub>2</sub> a centros metálicos.....	6
2.2 Reactividad del SO <sub>2</sub> .....	8
2.2.1 Inserción del SO <sub>2</sub> en el enlace M-C .....	8
2.2.2 Inserción del SO <sub>2</sub> en el enlace M-O.....	11
2.3 Reacciones de reducción y desproporción del SO <sub>2</sub> con hidruros metálicos.....	12
2.4 Activación del CO <sub>2</sub> mediada por compuestos metálicos .....	14
2.4.1. La química de coordinación del CO <sub>2</sub> a centros metálicos.....	14
2.4.1.1 Compuestos metálicos de coordinación $\eta^1$ -CO <sub>2</sub> .....	16
2.4.1.2 Compuestos metálicos de coordinación $\eta^2$ -CO <sub>2</sub> .....	17
2.4.1.3 Coordinación del CO <sub>2</sub> vía sólo un átomo de oxígeno $\eta^1$ (O)( <i>end-on</i> ).....	19
2.5 El CO <sub>2</sub> como ligante puente.....	20
2.6 La participación de los compuestos del CO <sub>2</sub> en conversiones estequiométricas y catalíticas .....	21
2.7 Reacciones de CO <sub>2</sub> con hidrocarburos insaturados a centros metálicos .....	23
2.7.1 Acoplamiento del CO <sub>2</sub> y olefinas.....	23
2.7.1.1 Reacciones estequiométricas. Síntesis de metalolactonas .....	23
2.7.1.2 Síntesis de ácido acrílico .....	24
2.7.1.3 Síntesis de ácidos carboxílicos a partir de olefinas y ruptura del CO <sub>2</sub> -carboxilato por transmetalación .....	27

2.8 Acoplamiento del CO <sub>2</sub> y alquinos .....	28
2.9 Inserción del CO <sub>2</sub> en el enlace s M-C .....	31
2.10 Inserción de CO <sub>2</sub> en el enlace M-O. Síntesis de carbonatos orgánicos .....	36
2.11 Inserción del CO <sub>2</sub> en el enlace M-H.....	39
2.12 Síntesis del ácido fórmico a partir del CO <sub>2</sub> , hidrosilanos y agua .....	41
3. Justificación del trabajo .....	43
4. Objetivos .....	45
5. Hipótesis .....	47
6. Resultados y discusión .....	49
6.1 La reactividad del SO <sub>2</sub> con el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> ( <b>A</b> ). Síntesis de [Ni(dippe)(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )] ( <b>1</b> ).....	50
6.2 La reactividad del CO <sub>2</sub> con el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> ( <b>A</b> ). Síntesis de {[(dippe)Ni(CO)] <sub>2</sub> (μ-dippe)} ( <b>2</b> ) y [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] ( <b>3</b> ) .....	55
6.3 Reactividad del CO <sub>2</sub> con alquenos .....	64
6.3.1 Reacción de hidroformilación mediada por el complejo [(dippe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> .....	64
6.3.2 Reacción de hidroesterificación mediada por el complejo [(dippe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> .....	68
6.3.3 Reacción de hidroesterificación mediada por el complejo [(dtbpe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> .....	81
6.4 Reacción de ciclocarbonilación con CO <sub>2</sub> .....	89
6.5 Reacción del CO <sub>2</sub> y Et <sub>3</sub> SiH catalizada por el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> .....	92
6.6 Reacción del CO <sub>2</sub> , Et <sub>3</sub> B y Et <sub>3</sub> SiH catalizada por el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> . Síntesis del silil formiato .....	95
6.7 Síntesis del ácido fórmico, del formiato de potasio y de ésteres a partir del silil formiato .....	100

7. Conclusiones .....	104
8. Parte experimental.....	107
8.1 Consideraciones generales .....	108
8.2 Reacción del [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>A</b> ) con SO <sub>2</sub> . Síntesis del [(dippe)Ni(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )] ( <b>1</b> ).....	110
8.3 Síntesis independiente del compuesto [(dippe)Ni(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )] ( <b>1</b> ) con [(dippe)NiCl <sub>2</sub> ] y Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	112
8.4 Reacción del compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> ( <b>A</b> ) con CO <sub>2</sub> . Síntesis de {[(dippe)Ni(CO)] <sub>2</sub> ( $\mu$ -dippe)} ( <b>2</b> ), [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] ( <b>3</b> ), [Ni(dippe) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ) y (dippeO <sub>2</sub> ) ( <b>5</b> ).....	112
8.5 Termólisis de [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] ( <b>3</b> ).....	115
8.6 Procedimiento general de la reacción de hidroesterificación reductiva de estirenos con [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> en condiciones estequiométricas.....	115
8.7 Hidroesterificación reductiva de estirenos catalizada por [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	117
8.8 Síntesis del compuesto [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,C-estireno)]( <b>6</b> ) .....	118
8.9 Hidroesterificación reductiva de estirenos con <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> catalizada por [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	119
8.10 Procedimiento general de la reacción de hidroesterificación reductiva de estirenos con [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> en condiciones estequiométricas.....	119
8.11 Hidroesterificación reductiva de estirenos catalizada por [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	121
8.12 Experimentos realizados de la reacción de hidroesterificación de estirenos con el compuesto [(dippe)Ni(CO) <sub>2</sub> ].....	121
8.13 Reacción de ciclocarbonilación del CO <sub>2</sub> con pirocatecol catalizada por el compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	122
8.14 Reacción del CO <sub>2</sub> y Et <sub>3</sub> SiH catalizada por el compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	123



8.15 Reacción del CO <sub>2</sub> , Et <sub>3</sub> B y Et <sub>3</sub> SiH catalizada por el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)] <sub>2</sub> .	
Síntesis del silil formiato .....	123
8.16 Síntesis del ácido formico, del formiato de potasio y de ésteres a partir del silil formiato .....	124
8.17 Determinación de las estructuras por difracción de rayos X.....	126
9. Referencias.....	127
10. Anexos.....	137
11. Publicaciones.....	143

# 1. Introducción

## 1. Introducción

La tecnología relacionada a la catálisis es la piedra angular sobre la cual se basa una gran parte de la industria química a nivel mundial. Sin embargo, el deterioro del medio ambiente, ligado al desarrollo sustentable de la sociedad, representa un llamado de atención para diseñar, optimizar e innovar procesos químicos para que sean más selectivos y generen menos residuos. Adicionalmente, la degradación segura de subproductos y residuos industriales, su potencial transformación en materiales útiles y nuevas formas de explotar los recursos renovables, bajo procedimientos adecuados, deben ser desarrollados en forma urgente, causando el mínimo o ningún impacto ambiental, incluso remediando lo ya contaminado, mediante novedosos sistemas catalíticos, entre los cuales destacan el uso de gases contaminantes como el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{SO}_2$ .<sup>1</sup>

Como se sabe, la mayor parte de la energía que se genera a nivel mundial proviene de la combustión de combustibles fósiles, en la cual se producen diversos gases que son nocivos para la salud como son el dióxido de azufre, los óxidos de nitrógeno y el mercurio. Hasta hace poco, los principales contaminantes estaban directamente relacionados con efectos adversos a la salud humana. Actualmente, el uso excesivo de combustibles fósiles está ocasionado un nuevo problema, el calentamiento global, originado principalmente por las grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  que son arrojadas a la atmósfera.<sup>2</sup>

En particular, el  $\text{SO}_2$  es un gas irritante que provoca alteraciones en los ojos y en las vías respiratorias. Las reacciones del  $\text{SO}_2$  en la atmósfera forman ácido sulfúrico, siendo éste un constituyente de la lluvia ácida, fenómeno que provoca importantes deterioros en el ambiente, es por ello que preferentemente, se intenta eliminar las fuentes de azufre

presentes en los combustibles antes de que ocurra la combustión mediante procesos de hidrodesulfuración, no obstante, aún no existen sistemas que sean totalmente efectivos. Motivo por el cual se han desarrollado diversas investigaciones sobre la química del  $\text{SO}_2$  con metales de transición para transformarlo en compuestos menos tóxicos.<sup>3</sup>

Por otro lado, la elevada concentración del  $\text{CO}_2$  y otros gases en la atmósfera acentúan el fenómeno conocido como efecto invernadero, el cual reduce la emisión de energía hacia el espacio, provocando un aumento en la temperatura del planeta. A pesar de los esfuerzos que se han llevado a cabo para reducir las emisiones del dióxido de carbono, la alta demanda de energía, aunada al crecimiento de la población, no ha permitido reducir de forma considerable este problema. Por lo que gran parte de la investigación científica se ha centrado en la utilización del  $\text{CO}_2$  como una fuente alternativa de carbono en síntesis.<sup>4</sup> El uso del  $\text{CO}_2$  como materia prima, posiblemente, no reducirá de manera significativa la concentración de este gas en la atmósfera, sin embargo, el  $\text{CO}_2$  es una fuente de carbono que puede ser empleada para generar productos de alto valor agregado a partir de un recurso renovable, no tóxico y de bajo costo. Y teniendo en cuenta que la principal fuente de carbono (petróleo, carbón, gas natural) se está agotando rápidamente, la activación del  $\text{CO}_2$  es de gran interés, ya que se prevé que en un futuro, el dióxido de carbono será una de las principales fuentes de carbono.<sup>5</sup> Así, la activación, transformación y reutilización del dióxido de carbono y el dióxido de azufre representan un reto atractivo.

Cabe mencionar que muchos de los residuos o subproductos industriales son moléculas altamente estables e inertes lo que ocasiona que éstas no puedan ser reutilizadas o transformadas fácilmente.

En este contexto, la utilización de complejos con metales de transición en bajos estados de oxidación para la activación de enlaces poco reactivos como C-C, C-S, C-N, C-O y S-O presentes en moléculas de interés académico e industrial, son importantes.

En consecuencia, la investigación y el desarrollo relativos al uso de catalizadores en procesos para el desecho de residuos y materiales contaminantes, su transformación en materiales útiles y el eventual uso de agua como reactivo y/o disolvente, en nuevos procesos catalíticos, son temas de investigación de suma importancia tecnológica y ambiental.

## **2. Antecedentes**

## 2. Antecedentes

### 2.1 Activación del SO<sub>2</sub> mediada por compuestos metálicos

#### 2.1.1 La química de coordinación del SO<sub>2</sub> a centros metálicos

El dióxido de azufre es un compuesto anfótero, dado que puede comportarse como un ácido o base de Lewis, como un oxidante o reductor y como un donador o aceptor de oxígeno. Es un excelente disolvente no acuoso a -10 °C ( $\mu = 1.634$  D) y se coordina a una gran variedad de compuestos, incluyendo centros metálicos, ligantes, ácidos fuertes de Lewis y nucleófilos.<sup>6</sup> La distancia del enlace S-O (1.43 Å) y el ángulo O-S-O (119.3°) concuerdan con la descripción general de un enlace covalente.

Los orbitales frontera del SO<sub>2</sub> son similares a los de un carbeno con un orbital donador  $\sigma$  (HOMO) y un aceptor  $\pi$  (LUMO). Tanto el orbital HOMO como el LUMO tienen pequeñas contribuciones de los átomos de oxígeno, lo que hace que el SO<sub>2</sub> sea un ligante muy versátil, formando una gran variedad de compuestos.<sup>7</sup>

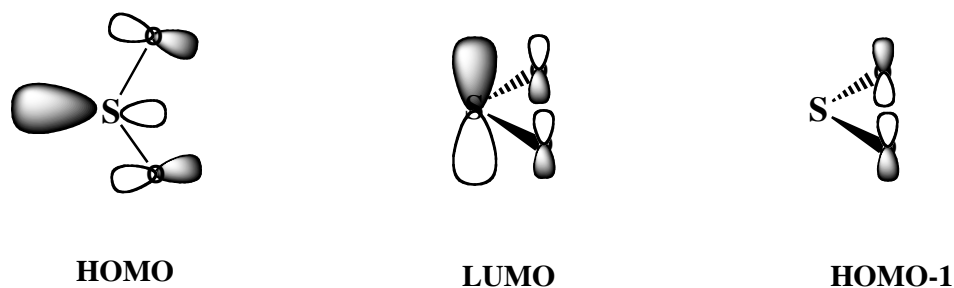


Figura 1. Orbitales frontera del SO<sub>2</sub>

El  $\text{SO}_2$  presenta varios modos o formas de coordinación a un centro metálico dependiendo de la naturaleza del metal y de los ligandos, figura 2.<sup>8</sup>

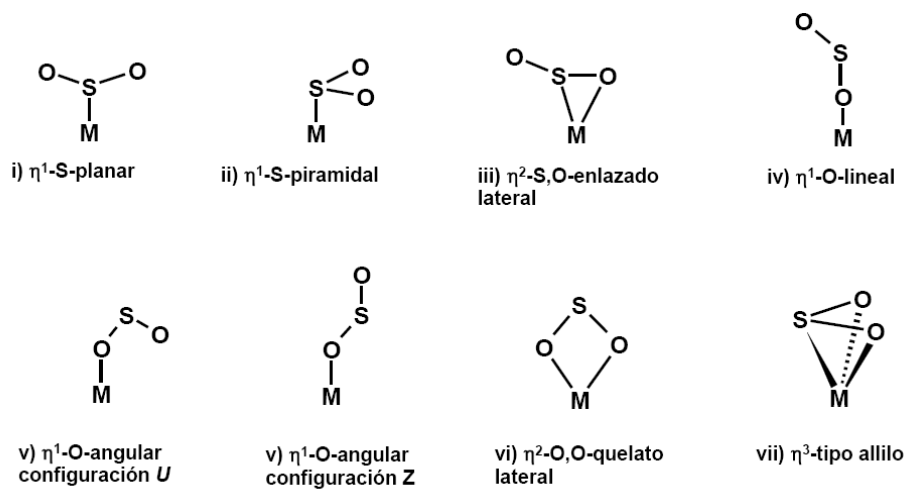


Figura 2. Formas de coordinación del  $\text{SO}_2$  a centros metálicos

El dióxido de azufre también actúa como un ligante puente, uniendo, generalmente, a dos metales para producir compuestos dinucleares vía el átomo de azufre.<sup>9</sup>

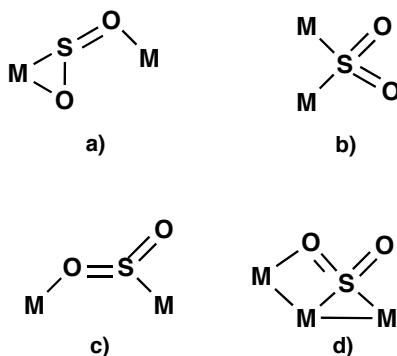


Figura 3. Modos de coordinación del  $\text{SO}_2$  puente



El  $\text{SO}_2$  transfiere fácilmente oxígeno y presenta reacciones de desproporción, lo que hace que su estudio sea de gran interés.<sup>10</sup> Los primeros complejos sintetizados con  $\text{SO}_2$  fueron los cationes *trans*- $[\text{Ru}(\text{X})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), hace más de 70 años.<sup>6</sup>

En 1979, G. J. Kubas realizó estudios sobre las frecuencias de vibración de la unidad  $[\text{MSO}_2]$  y la reactividad de ésta, relacionándolo con su estructura. Los compuestos mononucleares con  $\text{SO}_2$  coordinado más comunes son: i)  $\eta^1$ -S-planar, ii)  $\eta^1$ -S-piramidal y iii)  $\eta^2$ -S-O-enlazado lateral,<sup>8b</sup> figura 4, mientras que algunas de las formas iv, v, vi, vii son propuestas teóricas y otras se han encontrado en pocos reportes en la literatura.

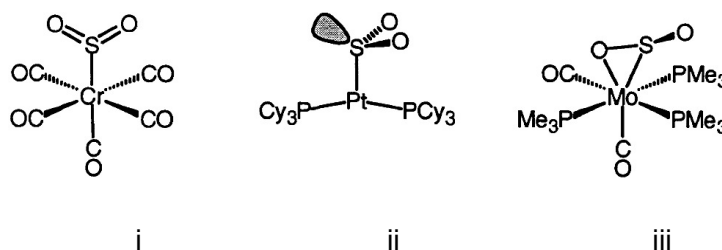


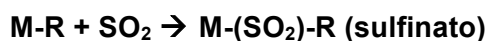
Figura 4. Ejemplos de los tres modos de coordinación más comunes del  $\text{SO}_2$  a centros metálicos

Debido a la baja energía de los orbitales HOMO y LUMO del  $\text{SO}_2$ , se espera que los modos de coordinación ii y iii sean más estables cuando el dióxido de azufre se coordina a metales con una gran densidad electrónica. Esto se ha hecho evidente en compuestos tipo  $[\text{M}(\text{CO})_{5-n}(\text{PR}_3)_n(\text{SO}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n = 0-4$ ).<sup>11</sup>

## 2.2 Reactividad del $\text{SO}_2$

### 2.2.1 Inserción del $\text{SO}_2$ en el enlace M-C

La inserción del  $\text{SO}_2$  en el enlace  $\sigma$  M-C fue estudiado extensivamente durante los años 60's y 70's.<sup>10, 12</sup> Este tipo de reacción se representa en la siguiente ecuación:



En este tipo de reacciones, los ligandos auxiliares típicamente involucrados son ligandos tipo fosfina.

La eliminación del fragmento  $\text{SO}_2$  a partir de sulfinatos con metales de transición no es tan común como la eliminación del CO de los correspondientes acil-derivados. El  $\text{SO}_2$  puede reaccionar con complejos metálicos alquílicos, arílicos o alílicos para generar complejos S-sulfinato, O-sulfinato, O,O'-sulfinato, O,S- sulfinato.<sup>12b</sup>

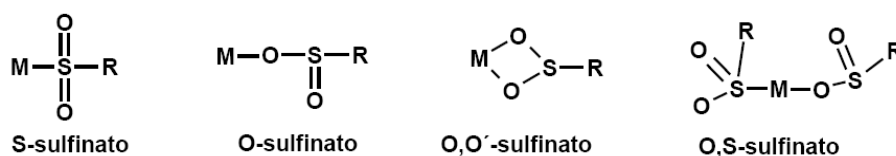
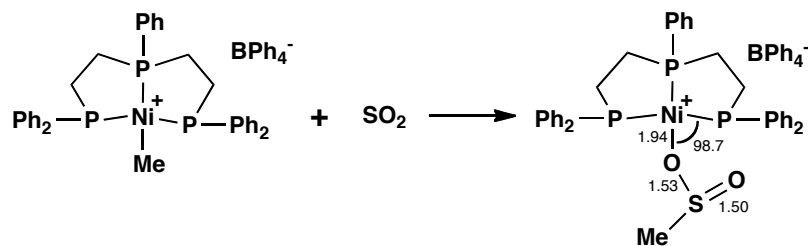


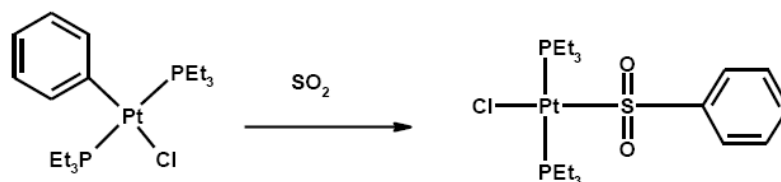
Figura 5. Diferentes clases de sulfinatos conocidos

Uno de los primeros O-sulfinatos reportados fue con un compuesto de paladio (II)  $[(\text{R}(\text{O})\text{OS})_2\text{Pd}]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , *p*-tolil), publicado por Lorenz y colaboradores.<sup>13</sup> La inserción del  $\text{SO}_2$  en complejos metil alquílicos con metales de transición para formar complejos O-sulfinato también han sido estudiados y caracterizados por difracción de rayos X.<sup>14</sup>

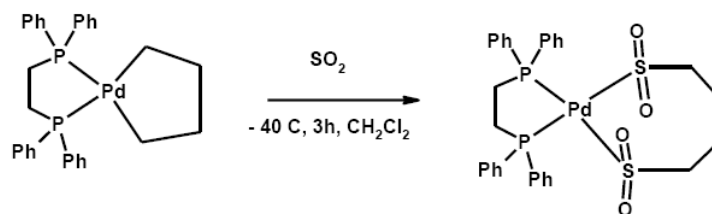


Esquema 1. Complejo sulfinato de níquel con fosfinas donadoras  $\sigma$  yceptoras  $\pi$

Así mismo, se ha documentado la inserción del dióxido de azufre en enlaces  $\sigma$ -M-fenílicos, un ejemplo de este tipo de compuestos es el  $[\text{trans-Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{Ph})\text{Cl}]$ .<sup>15</sup>

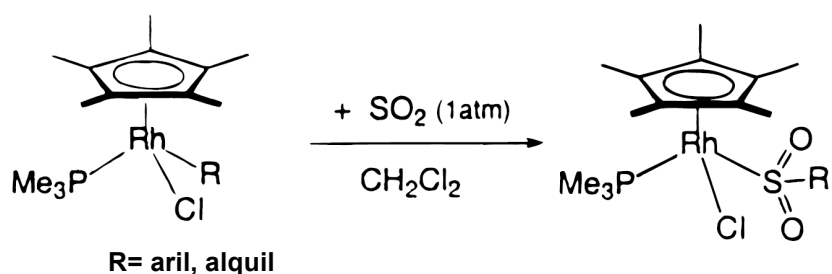
Esquema 2. Inserción del SO<sub>2</sub> en un enlace M-fenilo

Otro ejemplo relevante sobre la inserción del SO<sub>2</sub> fue reportado por Murtas, donde se hace reaccionar el complejo de paladio [(dppe)Pd(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)] con SO<sub>2</sub> para producir una especie cíclica disulfinato.<sup>16</sup>



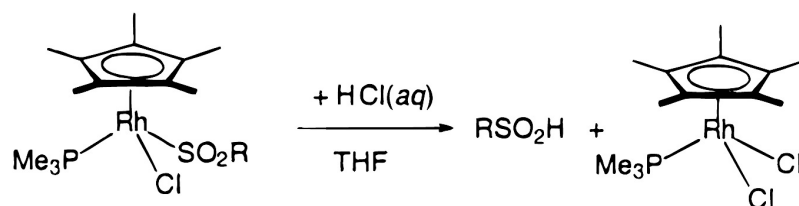
Esquema 3. Formación de S-disulfinato de paladio

La inserción del SO<sub>2</sub> en el enlace M-C también se ha estudiado con compuestos de Ir y Rh con ligantes aril o alquil en condiciones suaves (T. A. y 1 atm de SO<sub>2</sub>).



Esquema 4. Formación de S-disulfinato de rodio

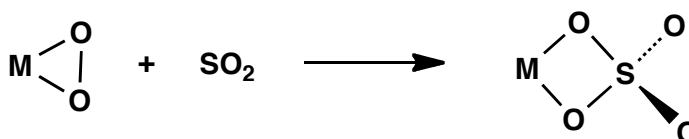
El tratamiento de estos compuestos con ácido clorhídrico liberan al grupo RSO<sub>2</sub> del centro metálico para producir los ácidos sulfínicos correspondientes.



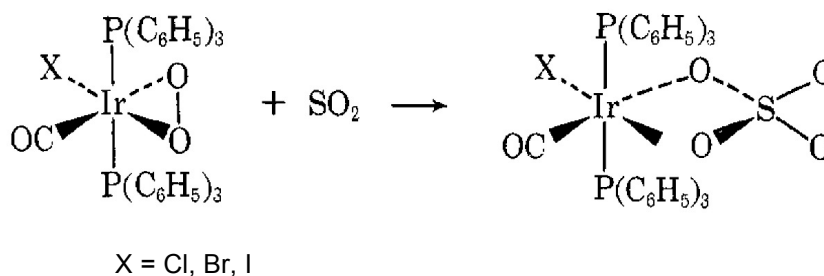
Esquema 5. Reacción del sulfinato de rodio en medio ácido

### 2.2.2 Inserción del SO<sub>2</sub> en el enlace M-O

Las reacciones entre el O<sub>2</sub> y el SO<sub>2</sub> a través de compuestos metálicos forman los complejos con el sulfato coordinado al centro metálico, como se representa en el siguiente esquema 6.<sup>17</sup>

Esquema 6. Inserción del SO<sub>2</sub> en el enlace M-O

Tales reacciones se llevan a cabo por dos vías; iniciando con el O<sub>2</sub> coordinado al centro metálico y el SO<sub>2</sub> libre o con el SO<sub>2</sub> coordinado y el O<sub>2</sub> libre. Varios ejemplos de este tipo de reacción con diferentes metales de transición han sido informados.<sup>17b</sup>

Esquema 7. Ejemplos de reacciones de inserción del SO<sub>2</sub> en el enlace M-O

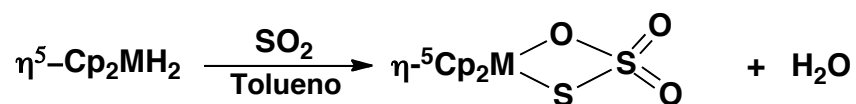
### 2.3 Reacciones de reducción y desproporción del SO<sub>2</sub> con hidruros metálicos

Aunque las reacciones de transferencia de O<sub>2</sub> u otra fuente de oxígeno a la molécula del SO<sub>2</sub>, mediadas por compuestos metálicos para generar principalmente especies sulfato, son bien conocidas, sólo se han informado pocos ejemplos sobre la transferencia de oxígeno entre dos o más moléculas de SO<sub>2</sub>, a través de complejos metálicos.<sup>18</sup>

La simple reacción de desproporción  $2\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$  es complicada por la inestabilidad de la especie SO, la cual instantáneamente forma S<sub>8</sub> y SO<sub>2</sub>, y por la fuerza oxidante del SO<sub>3</sub>.<sup>14</sup> La desproporción estequiométrica del SO<sub>2</sub> se ha observado en tres tipos de sistemas: [Cp\**Ru*(CO)<sub>2</sub>H],<sup>18b</sup> [Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>]<sup>19</sup> y [Cp\**MoS*<sub>4</sub>].<sup>18c</sup> En todos estos casos el SO<sub>3</sub> no se encuentra libre si no que está unido a una base (μ-S para dar el ligante μ-SSO<sub>3</sub>). El proceso de desproporción parece ser una característica en muchas de las reacciones del SO<sub>2</sub>. La reducción del SO<sub>2</sub> puede ocurrir a través de intermediarios que contienen especies con –SO<sub>3</sub> debido a la desproporción del dióxido de azufre.

El primer ejemplo sobre la reducción del SO<sub>2</sub> coordinado a un centro metálico fue reportado por Taube,<sup>20</sup> en 1973, haciendo reaccionar al compuesto [RuCl(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> con zinc para producir el dímero [RuCl(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(μ-S<sub>2</sub>)<sup>4+</sup>. Otra de las vías usadas para reducir al SO<sub>2</sub> fue a través de complejos metálicos con hidruros. La coexistencia de los ligantes H y SO<sub>2</sub> coordinados a un metal puede ocurrir, sin embargo, se ha probado que muchos hidruros metálicos reducen al SO<sub>2</sub>.<sup>21</sup> La reacción del SO<sub>2</sub> con hidruros metálicos no siempre produce las especies reducidas S<sup>0</sup> y S<sup>2-</sup>, algunas veces genera productos con S<sup>6+</sup> lo que indica la oxidación del sulfuro. En la reacción del compuesto [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] con SO<sub>2</sub> se genera una especie con el ion sulfato coordinado [Ru(SO<sub>4</sub>)(SO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].<sup>22</sup>

La reducción del SO<sub>2</sub> con hidruros metálicos también puede llevar al ion tiosulfato y agua. Este tipo de reacciones sólo se han informado con los metales Mo y W.

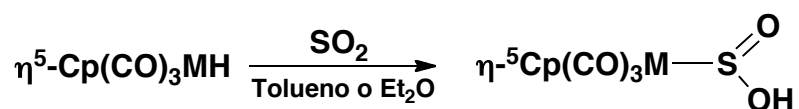


**M = Mo, W**

Esquema 8. Reducción del SO<sub>2</sub> con hidruros metálicos

En la reacción ilustrada en el esquema anterior ocurre una reducción parcial del SO<sub>2</sub> formando una especie  $\eta^2\text{-S}_2\text{O}_3$  (tiosulfato) en lugar de las especies S<sub>8</sub> o sulfuro y agua, incluso cuando ésta se realiza con un exceso de hidruro metálico.<sup>21</sup>

Por otro lado, complejos con los mismos metales pero diferentes ligantes también se han hecho reaccionar con SO<sub>2</sub>, obteniéndose sólo los productos de inserción de SO<sub>2</sub> en el enlace M-H.



**M = Mo, W**

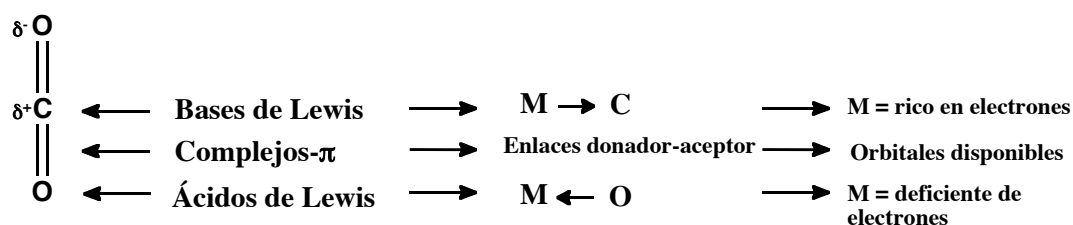
Esquema 9. Reacción de inserción del SO<sub>2</sub> en un enlace M-H.

La reacción de  $[\eta^5\text{-Cp}(\text{CO})_3\text{MH}]$  con SO<sub>2</sub> demuestra que el dióxido de azufre se puede insertar tanto en el enlace M-H como en el M-C, excepto que el hidruro ataca al oxígeno en lugar del azufre como ocurre en las inserciones M-C, formando nuevos ligantes del tipo SO<sub>2</sub>H.<sup>23</sup>

## 2.4 Activación del CO<sub>2</sub> mediada por compuestos metálicos

### 2.4.1. La química de coordinación del CO<sub>2</sub> a centros metálicos

El dióxido de carbono es un compuesto triatómico lineal, el átomo de carbono en dicha molécula tiene una hibridación sp y la distancia del enlace C-O es 1.16 Å, la cual es más corta que en un enlace típico C=O de carbonilos orgánicos que involucra a un carbono con una hibridación sp<sup>2</sup>. La diferencia de electronegatividades entre el oxígeno y carbono provoca una polarización por la cual el oxígeno tiene una carga parcial negativa y el carbono una carga parcial positiva. Esto hace que la molécula de CO<sub>2</sub> exhiba diferentes posiciones por las cuales puede interactuar con un centro metálico.



Los primeros reportes sobre la posibilidad de coordinación del CO<sub>2</sub> a un metal de transición fueron publicados en 1971.<sup>24</sup> En la actualidad se conocen dos modos comunes de coordinación del CO<sub>2</sub> a un centro metálico:  $\eta^1(\text{C})$  y  $\eta^2(\text{C,O})$  (*side-on*), los cuales han sido debidamente confirmados por difracción de rayos X y un tercer modo de coordinación que se propone, como un intermediario, basado en cálculos teóricos  $\eta^1(\text{O})(\text{end-on})$ .<sup>25</sup>

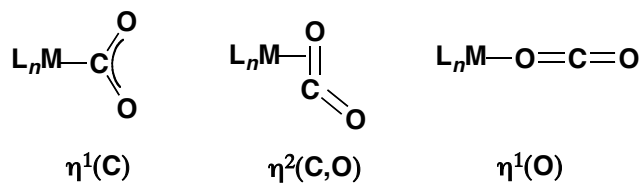


Figura 6. Modos de coordinación del CO<sub>2</sub> a un centro metálico

En el modo de coordinación  $\eta^1(\text{C})$  hay una fuerte interacción dada por la transferencia de carga de un orbital  $d_z^2$  del metal (el cual está doblemente ocupado) a un orbital  $\pi^*$  del  $\text{CO}_2$  (el cual está vacío). El modo de coordinación  $\eta^2(\text{C},\text{O})$  se puede comparar con la interacción entre una olefina y un metal, implicando un enlace  $\sigma$  que involucra a un orbital molecular  $\pi$  del  $\text{CO}_2$  y a un orbital vacío  $d_z^2$  del metal, así como un enlace  $\pi$  que proviene de un orbital lleno  $d_{xz}$  y un orbital  $\pi^*$  vacío del  $\text{CO}_2$ , ver figura 7.

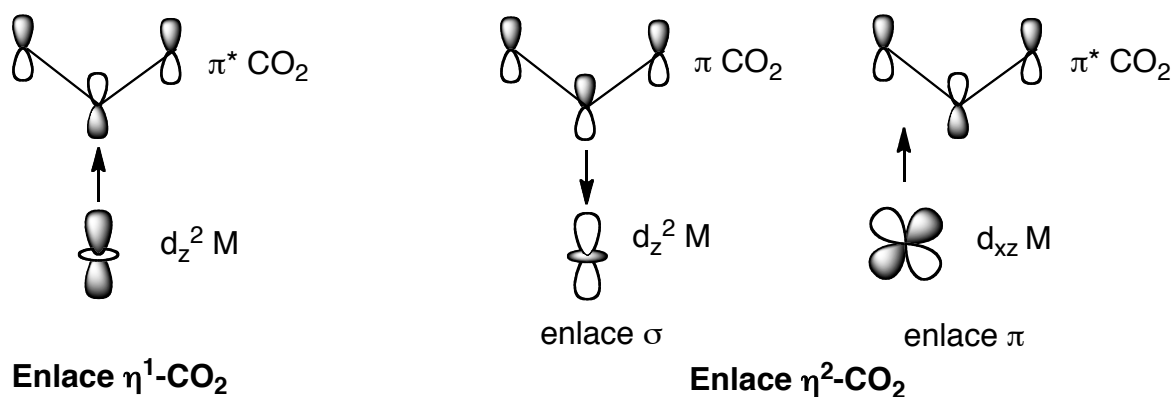


Figura 7. Representación de OM para los enlaces  $\eta^1$ -,  $\eta^2\text{-CO}_2$

El modo de coordinación  $\eta^1(\text{C})$  se favorece cuando el metal está en un bajo estado de oxidación y se predice para compuestos  $\text{L}_n\text{M-CO}_2$  con una geometría cuadrada, pirámide cuadrada o bpirámide trigonal con una configuración  $d^8$  en el metal.

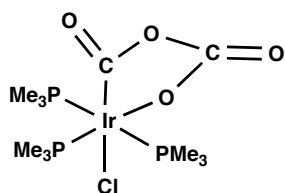
El modo  $\eta^2(\text{C},\text{O})$  se favorece cuando hay una alta disposición espacial de los orbitales  $d$  para formar un enlace tipo  $\pi$  con los orbitales  $\pi^*$  del  $\text{CO}_2$ ; esta estabilización también se logra cuando el orbital  $d$ , que apunta hacia el ligante  $\text{CO}_2$  para formar el enlace  $\sigma$ , está vacío.



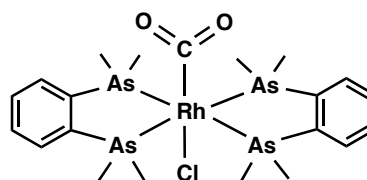
### 2.4.1.1 Compuestos metálicos de coordinación $\eta^1\text{-CO}_2$

Los compuestos de este tipo son usualmente generados por una reacción directa de complejos metálicos y  $\text{CO}_2$ . De forma general, el centro metálico contiene un sitio de coordinación vacante o ligandos lábiles y estos centros son altamente nucleofílicos.

Los compuestos  $\eta^1\text{-CO}_2$  son poco estables y las condiciones para su aislamiento comúnmente incluyen caja de guantes o técnicas Schlenk, bajas temperaturas y una estricta exclusión de oxígeno y agua. La coordinación del  $\text{CO}_2$  a un metal de transición vía sólo al átomo de carbono conduce a una alta carga parcial negativa sobre los átomos de oxígeno. Consecuentemente, la alta nucleoficidad sobre los átomos de oxígeno ocasiona que éstos se reaccionen fácilmente con otros centros deficientes de electrones, generando sistemas puente polinucleares o se pueden llevar a cabo reacciones como el acoplamiento de dos moléculas de  $\text{CO}_2$  para formar compuestos del tipo de  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$  (a).<sup>26</sup> El modo de coordinación  $\eta^1\text{-CO}_2$  también ha sido observado en compuestos de Rh como en el  $[\text{Rh}(\text{diars})_2(\text{Cl})(\text{CO}_2)]$  (b).<sup>26</sup> Estos compuestos de Ir y Rh son estables hacia la pérdida del  $\text{CO}_2$ .



(a)



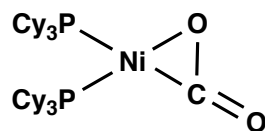
(b)

La estabilización de los compuestos con modo de coordinación  $\eta^1\text{-CO}_2$  al carbono también ha sido reportada con enlaces de hidrógeno intermoleculares para complejos de

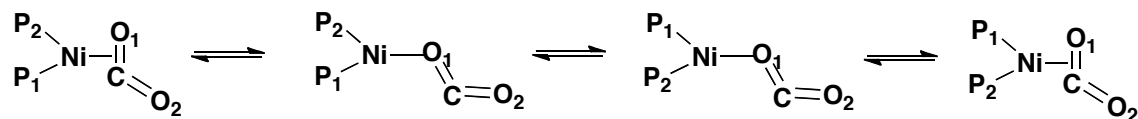
cobalto  $[\text{Co}(\text{cyclam})(\text{L})(\text{CO}_2)]^+$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{THF}$ ) de acuerdo a estudios espectroscópicos de IR y RMN.<sup>27</sup>

#### 2.4.1.2 Compuestos metálicos de coordinación $\eta^2\text{-CO}_2$

El primer compuesto con modo de coordinación  $\eta^2\text{-CO}_2$ , vía el doble enlace  $\text{C}=\text{O}$ , estudiado por difracción de rayos X fue reportado por Aresta *et al.*<sup>28</sup> Este complejo fue obtenido de la reacción de  $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_3$  o  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)_3]\text{N}_2$  en tolueno con una atmósfera de  $\text{CO}_2$ .



Un estudio detallado sobre la dinámica estructural de esta molécula en disolución fue reportado años más tarde también por Aresta *et al.*<sup>29</sup> Las estructuras en estado sólido y en disolución, a temperaturas abajo de 200 K, son idénticas de acuerdo a estudios por CP-MAS y experimentos de RMN a temperatura variable. En RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparecen dos dobletes debido a los ligantes  $\text{PCy}_3$ , indicando que el  $\text{CO}_2$  está coordinado  $\eta^2$  al centro de Ni. A temperaturas arriba de 240 K las dos señales que aparecen en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se vuelven una sola señal, demostrando que los dos ligantes  $\text{PCy}_3$  llegan a ser equivalentes por la aparente rotación del ligante  $\text{CO}_2$ .<sup>30</sup>



Compuestos análogos al anterior con fosfinas quelantes tipo  $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PCy}_2$  también han sido investigados; el ligante dcpe con  $n = 2$  conduce a la desproporción del  $\text{CO}_2$  o

formación de especies binucleares, mientras que con depp ( $n=3$ ) y depb ( $n=4$ ) se han obtenido aductos monoméricos estables. El efecto de los ligantes auxiliares influye de manera importante sobre la estabilidad de los complejos con  $\text{CO}_2$ . Recientemente, Hilhouse *et al.*<sup>31</sup> publicaron la estructura de un compuesto de níquel con el ligante dtbpe y  $\text{CO}_2$  coordinado  $\eta^2$ , figura 8.

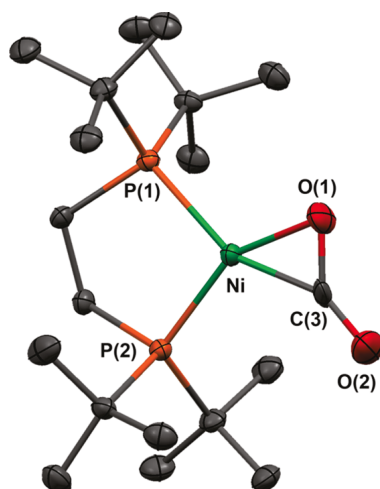


Figura 8. Representación ORTEP del compuesto  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)]$  mostrando elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad<sup>31</sup>

Compuestos de  $\text{Rh}$ <sup>32</sup>,  $\text{Pd}$ <sup>33</sup>,  $\text{Fe}$ <sup>34</sup>,  $\text{Nb}$ <sup>35</sup>,  $\text{Mo}$ <sup>36</sup>,  $\text{W}$ <sup>37</sup> con  $\text{CO}_2$  coordinado en el modo  $\eta^2\text{-CO}_2$  también han sido reportados.

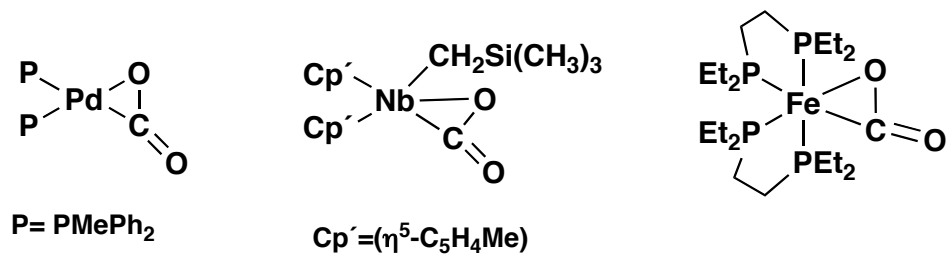


Figura 9. Ejemplos de compuestos metálicos con  $\eta^2\text{-CO}_2$  coordinado.

### 2.4.1.3 Coordinación del CO<sub>2</sub> vía sólo un átomo de oxígeno $\eta^1(\text{O})(\text{end-on})$

El modo de coordinación  $\eta^1\text{-O-CO}$  hasta hace poco sólo había sido reportado por un número limitado de aductos estables de este tipo, caracterizados por espectroscopia de IR.<sup>38,39</sup> Sin embargo, en el 2004 fue informada por primera vez la caracterización por difracción de rayos X de un compuesto de uranio con CO<sub>2</sub> coordinado en el modo lineal  $\eta^1\text{-O-CO}$ ,<sup>40</sup> figura 10.

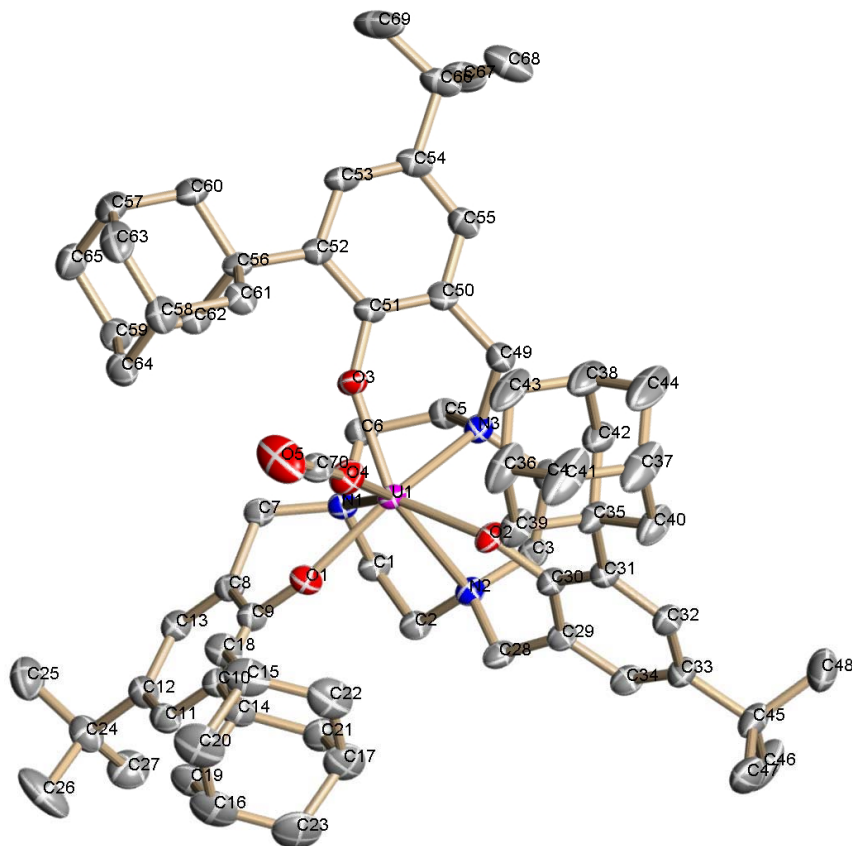


Figura 10. Representación ORTEP del compuesto  $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{\text{IV}}(\text{CO}_2)$  con CO<sub>2</sub> coordinado a uranio en el modo lineal  $\eta^1\text{-O-CO}$

## 2.5 El CO<sub>2</sub> como ligante puente

La coordinación del CO<sub>2</sub> a dos centros metálicos ocurre, principalmente, cuando se tiene un compuesto M-CO<sub>2</sub> (enlazado  $\eta^1\text{-C}$ ) y se genera una polarización en los átomos de oxígeno. Los compuestos con CO<sub>2</sub> puente pueden ser clasificados de acuerdo a 5 diferentes modos de enlace, figura 11. Ejemplos de todos los tipos de compuestos con CO<sub>2</sub> como ligante puente son conocidos y algunos de ellos han sido caracterizados por difracción de rayos X.<sup>41</sup> En el enlace carbón-metal, M es un metal de transición en todos los casos, mientras que M' y M'' pueden ser algún otro tipo de metal; incluyendo elementos del grupo 14, particularmente estaño. Las estructuras de los metacarboxilatos **Ila** y **IIIa** en la figura 11 difieren de las estructuras **IIb** y **IIIb** principalmente por la naturaleza del carbono del CO<sub>2</sub>. En las estructuras tipo **a** el carbono es parecido al de un carbono carboxílico mientras que en las de tipo **b** es un carbono tipo carbeno.

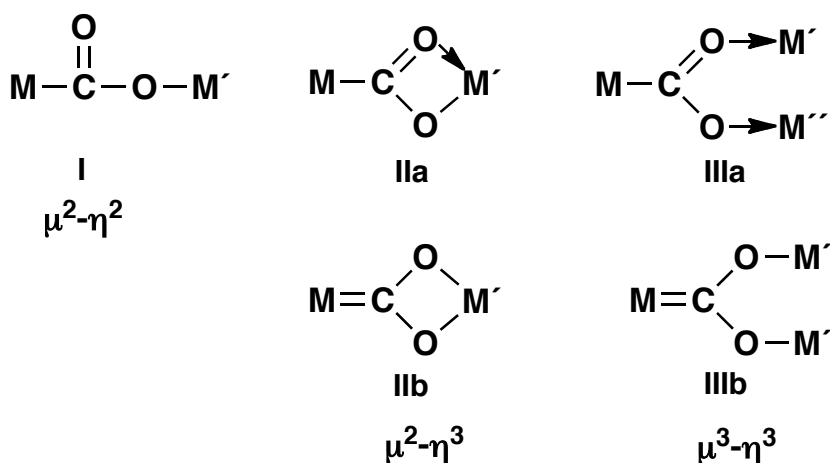


Figura 11. Clasificación de los modos de enlace del CO<sub>2</sub>-puente en compuestos metálicos polinucleares

## 2.6 La participación de los compuestos del CO<sub>2</sub> en conversiones estequiométricas y catalíticas

La coordinación del dióxido de carbono a metales de transición es uno de los pasos principales en la conversión catalítica del CO<sub>2</sub> a moléculas orgánicas de valor agregado.<sup>30,</sup>

<sup>42</sup> La estructura electrónica del dióxido de carbono cuando éste se coordina a un centro metálico es modificada, habitualmente, incrementando la reactividad de este sustrato. Esto se hace evidente a partir de estudios por RMN e IR que muestran que la distancia del enlace C-O incrementa.

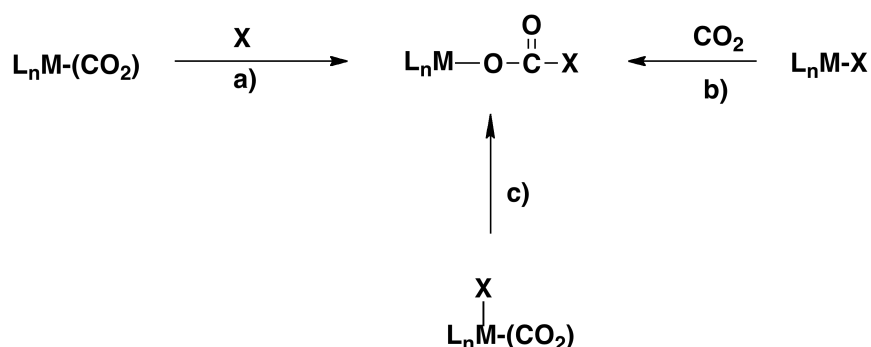
Ya se mencionó anteriormente que en años recientes se han llevado a cabo estudios experimentales detallados con complejos estables  $\eta^2$ -CO<sub>2</sub> de metales de transición<sup>43</sup> y metales de los grupos 8-10.<sup>34, 44</sup>

La ruptura del enlace C-O es frecuentemente observada en conjunto con la generación de óxidos metálicos, los cuales pueden reaccionar con otra molécula de CO<sub>2</sub> para llevar a cabo la conversión de dos moléculas de CO<sub>2</sub> a CO y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La misma conversión puede ocurrir vía el acoplamiento de dos moléculas de CO<sub>2</sub> a un centro metálico.<sup>45</sup>

Otras reacciones comunes de complejos M- $\eta^2$ -CO<sub>2</sub> es el ataque electrofílico al oxígeno para generar ácidos metacarboxílicos y sus derivados.<sup>33-34</sup> El ataque nucleofílico al átomo de oxígeno también se lleva a cabo en complejos coordinados al carbono  $\eta^1$ -CO<sub>2</sub> y con el CO<sub>2</sub> puente.<sup>46</sup> Estos complejos también son intermediarios en reacciones fotoquímicas y electroquímicas de la reducción del CO<sub>2</sub> a CO.<sup>47</sup>

Desde el punto de vista de aplicaciones en síntesis, las reacciones más importantes del CO<sub>2</sub> son aquellas donde hay formación de nuevos enlaces entre el átomo de carbono y un segundo grupo X (X= O, N, C, H). Muchas reacciones de este tipo ocurren con mayor

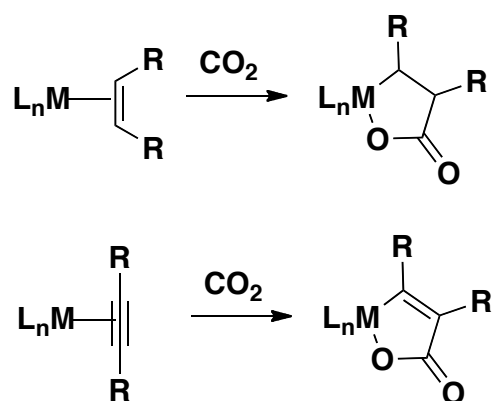
facilidad en presencia de complejos metálicos tanto en cantidades estequiométricas como catalíticas, estas conversiones pueden efectuarse siguiendo alguna de las tres rutas mostradas en el esquema 10.



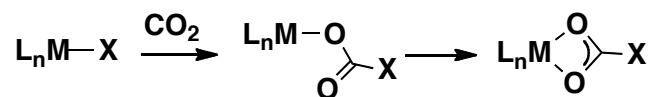
Esquema 10. Posibles rutas de inserción del CO<sub>2</sub> en el enlace M-X.

Entre los años 1970 y 1980 los grupos de investigación de Inue, Musco, Hoberg, Walther y Behr desarrollaron estudios fundamentales en el campo de la activación catalítica del CO<sub>2</sub>. En esencia se han reportado las siguientes transformaciones:

a) Reacciones del CO<sub>2</sub> con olefinas o alquinos:



b) Reacciones de inserción del CO<sub>2</sub> en un enlace metal-elemento, las cuales, dependen de un co-reactivo para formar diferentes productos, tales como carboxilatos, ésteres o carbonatos.



En casi todos los casos los metales de transición usados fueron d<sup>8</sup>-d<sup>10</sup>: Fe<sup>0</sup>, Rh<sup>I</sup>, Ni<sup>0</sup>, Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>II</sup> debido a que son muy básicos y capaces de enlazar a un ligante débil como el CO<sub>2</sub> y estabilizar este enlace por retrodonación.

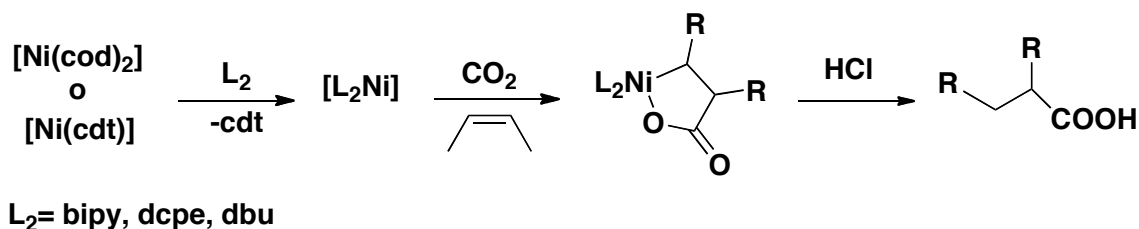
## 2.7 Reacciones de CO<sub>2</sub> con hidrocarburos insaturados a centros metálicos

### 2.7.1 Acoplamiento del CO<sub>2</sub> y olefinas

#### 2.7.1.1 Reacciones estequiométricas. Síntesis de metalolactonas

Los grupos de investigación de Hoberg<sup>48</sup> y Walther<sup>49</sup> son pioneros en el estudio del acoplamiento oxidativo del CO<sub>2</sub> (1 bar) y olefinas a centros de níquel. La reacción resulta en la formación de niquelalactonas. Típicamente, la reacción se realiza con compuestos de Ni<sup>0</sup> que reaccionan con ligantes donadores σ como fosfinas o ligantes bidentados (dcpe, bipy, etc.). Las especies de 14 electrones [NiL<sub>2</sub>] son formadas *in situ* siendo fuertes nucleófilos, pudiendo coordinar una olefina y, en un segundo paso, insertar al CO<sub>2</sub> dentro del enlace M-η<sup>2</sup>-olefina para generar los metalaciclos.





Esquema 11. Síntesis e hidrólisis de niquelalactonas

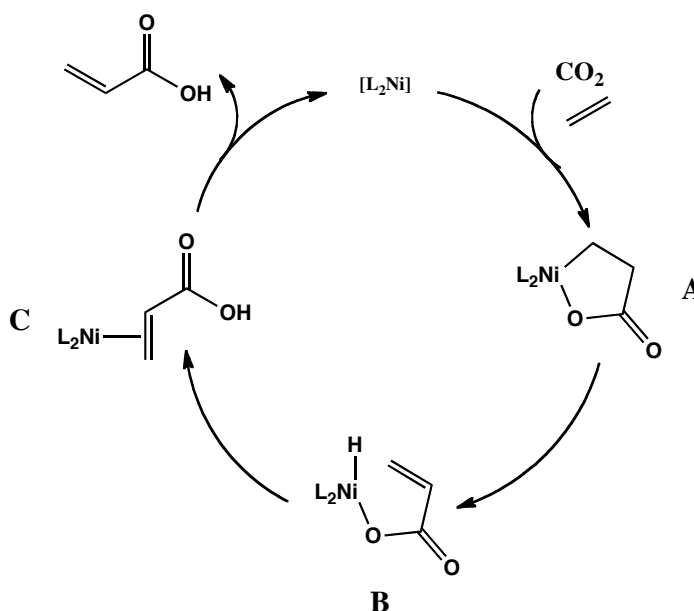
La hidrólisis de las niquelalactonas forma el ácido carboxílico correspondiente y la descomposición del compuesto de níquel. Hasta la fecha, todos los reportes sobre el acoplamiento oxidativo del CO<sub>2</sub> y olefinas a centros de níquel involucran reacciones de hidrólisis para obtener los respectivos ácidos carboxílicos o metanólisis para obtener ésteres.

Además de los compuestos de Ni(0), algunos compuestos de Fe(0) también llevan a cabo reacciones de acoplamiento del CO<sub>2</sub> y olefinas para formar metalalactonas.<sup>50</sup>

### 2.7.1.2 Síntesis de ácido acrílico

El ácido acrílico es la materia prima en la síntesis de poliacrilatos, los cuales son encontrados en plásticos y materiales superabsorbentes. En la actualidad, 3 x 10<sup>6</sup> toneladas de ácido acrílico son sintetizadas en la industria por el proceso SOHIO que consiste en la oxidación de la acroleína por medio de un catalizador homogéneo (óxido de molibdeno/vanadio) a 300 °C.<sup>51</sup> Es, por lo tanto, de gran interés desarrollar una ruta eficiente y barata para generar este ácido en condiciones suaves. La β-H eliminación de las niquelalactonas de olefinas y CO<sub>2</sub> podría generar un complejo con acrilato coordinado al níquel y, posteriormente, generar al ácido acrílico y al complejo metálico. En este

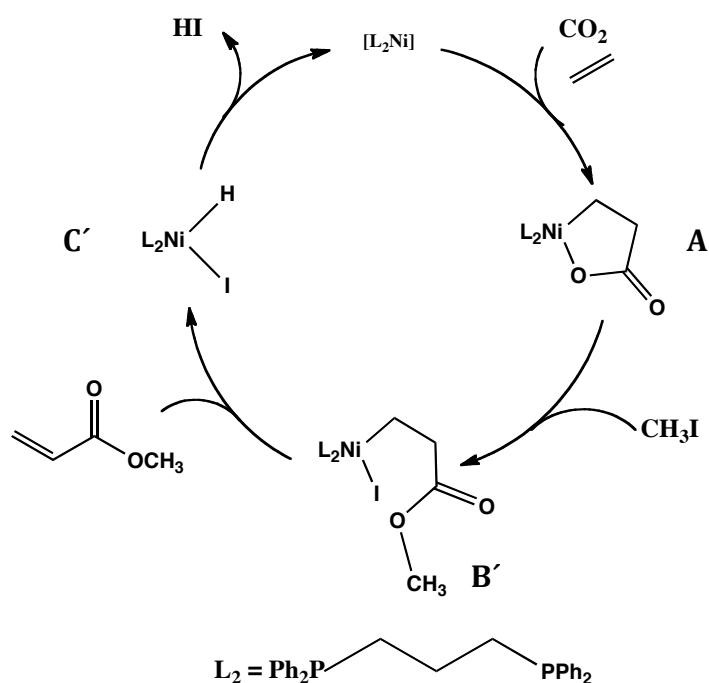
contexto, la síntesis del ácido acrílico a partir de materias primas baratas como el etileno y el  $\text{CO}_2$  es particularmente atractiva. Sin embargo, la  $\beta$ -H eliminación no se favorece por impedimento estérico; la rigidez del anillo de 5 miembros de las niquelalactonas no permite la  $\beta$ -H eliminación, por lo que la mayoría de estas moléculas son muy estables y la ruptura del enlace Ni-C o el Ni-O podría no ocurrir sin la descomposición del complejo de níquel. Así, muchos estudios describen la transformación del  $\text{CO}_2$  a ácidos carboxílicos por hidrólisis ácida de las niquelalactonas, lo que requiere cantidades estequiométricas de níquel.



Esquema 12. Ciclo catalítico propuesto para producir ácido acrílico a partir del  $\text{CO}_2$  y el etileno catalizada por un complejo de  $\text{Ni}(0)$

El aparente hidruro de níquel como un producto de la  $\beta$ -H (**B**) eliminación de niquelalactonas ha generado un extenso interés en la investigación de catalizadores de níquel para la síntesis de ácido acrílico.<sup>52</sup>

Recientemente, Rieger y colaboradores mostraron teórica y experimentalmente que la transferencia de un hidruro  $\beta$  al centro de níquel puede ser inducido por la escisión del enlace Ni-O.<sup>53</sup> La adición del yoduro de metilo a una niquelalactona (**A'**) produce una especie (**B'**) de Ni(II) como se muestra en el esquema 13, el compuesto de níquel (II) en el que posteriormente se lleva a cabo una eliminación reductiva (**C'**), regenerando la especie activa y cerrando el ciclo catalítico. Sin embargo, la reacción no es catalítica, y el acrilato de metilo es obtenido en un 33 % de rendimiento cuando el CH<sub>3</sub>I es usado como disolvente.



Esquema 13. Propuesta del ciclo catalítico para la obtención del acrilato de metilo a partir de una niquelalactona y CH<sub>3</sub>I

### 2.7.1.3 Síntesis de ácidos carboxílicos a partir de olefinas y ruptura del CO<sub>2</sub>-carboxilato por transmetalación

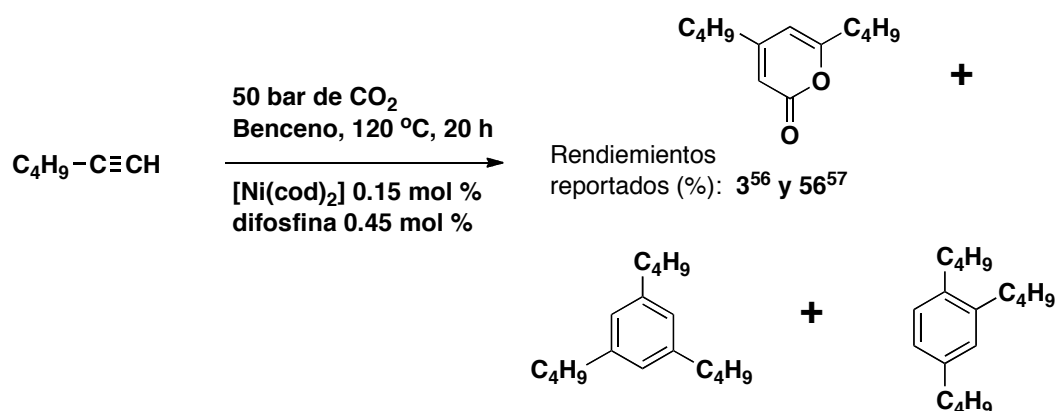
Como se mencionó anteriormente, existen numerosos ejemplos sobre la transformación del CO<sub>2</sub> con metales de transición. Sin embargo, la ruptura o liberación de las especies formadas es frecuentemente un problema, dado que éstos son ligantes que forman moléculas muy estables (ésteres, carboxilatos, etc.) o requieren rearrreglos en esos ligantes para poder promover la ruptura del centro metálico (ej. la  $\beta$ -H eliminación), que no se favorecen termodinámicamente o por razones estéricas. Por consiguiente, muchas de las reacciones en las que se generan ácidos, ésteres o lactonas son habitualmente estequiométricas y, por tanto, requieren una gran cantidad de complejo metálico. Cabe considerar que muchos de estos complejos metálicos son difíciles de sintetizar y muy sensibles al aire, por lo que estos métodos no son recomendados a gran escala o para aplicaciones industriales.

En los últimos años, varios grupos de investigación se han centrado en el estudio de la disociación de los ligantes carboxilato con reactivos oxofílicos (ej. ZnR<sub>2</sub>).<sup>54</sup> Recientemente, Rovi y colaboradores adoptaron el concepto de transmetalación como el paso clave en la catálisis del acoplamiento oxidativo del CO<sub>2</sub> y olefinas con catalizadores de Ni.<sup>55</sup>

La transmetalación con compuestos organozinc es un paso importante en la utilización del CO<sub>2</sub> y olefinas como sintones para un verdadero sistema catalítico en la síntesis de moléculas de valor agregado utilizando presiones bajas de CO<sub>2</sub> y temperatura ambiente, los cuales puedan ser aplicados en la síntesis de la química fina.

## 2.8 Acoplamiento del CO<sub>2</sub> y alquinos

En 1977, Inue *et al.* reportaron la reacción del 1-hexino con 50 bar de CO<sub>2</sub>, 1.5 mol % de [Ni(cod)<sub>2</sub>] y varias difosfinas (dppm, dppe, dppp) en benceno a 120 °C por 20 h obteniendo una mezcla de productos de ciclomerización. El producto deseado, 4,6-dibutil-2-pirona, es sólo formado en un 10 %, mientras que los otros dos principales productos, 1,3,5- y 1,2,4-tributilbenceno son formados con rendimientos del 16.4 % y 3.3 %, respectivamente, esquema 14.

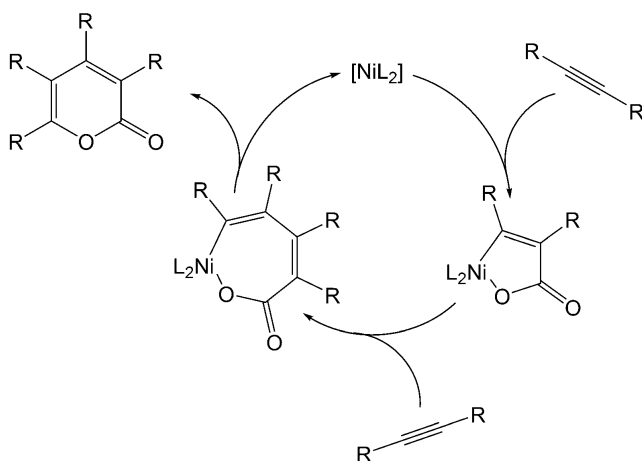


Esquema 14. Acoplamiento oxidativo de CO<sub>2</sub> y alquinos catalizado por Ni(0)

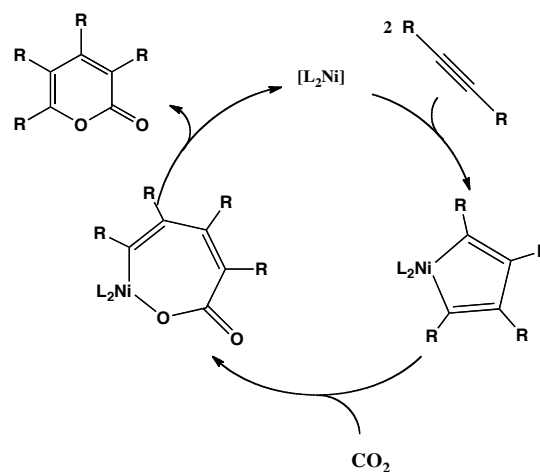
Análogamente, Albano y Aresta han usado el complejo [(dppe)Rh][BPh<sub>4</sub>] como catalizador para la oligomerización de metilacetileno en presencia del CO<sub>2</sub>, obteniendo la 4,6-dimetil-2-pirona como uno de los subproductos con un rendimiento de sólo el 3%.<sup>56</sup> Después se encontró que la reacción del 3-hexino con el CO<sub>2</sub>, 4.5 mol % de [Ni(cod)<sub>2</sub>] y 9 mol % de

dppb, produce 54 % de la pirona junto con otros subproductos, con una conversión del 99%.<sup>57</sup>

Inoue *et al.* propusieron un mecanismo que involucra la formación del niquelaciclopentadieno por el acoplamiento entre el alquino y el compuesto de níquel, seguido por la inserción del CO<sub>2</sub> para generar la pirona. En esta reacción también ocurre la inserción de otra molécula de alquino al metalaciclo, la cual compite con la reacción de inserción del CO<sub>2</sub>.<sup>58</sup> Con estos resultados, Walther y colaboradores estudiaron la influencia de la naturaleza de los ligantes fosfina y el disolvente en la distribución de los productos de este tipo de reacciones. En general, el uso de ligantes con un ángulo de cono pequeño incrementa el rendimiento de la pirona; la reacción del 3-hexino en una mezcla de THF:MeCN, 1.7 mol % de [Ni(cod)<sub>2</sub>] y 3.4 mol % de PEt<sub>3</sub>, en la que hay una conversión del 100%, produce la pirona con un rendimiento del 96 %.<sup>59</sup> Los autores proponen la formación inicial de un oxaniquelaciclo, análogo a la reacción de olefinas y CO<sub>2</sub> y, posteriormente, se lleva a cabo la inserción de otra molécula de alquino en el enlace Ni-C del oxaniquelaciclo, esquema 15.<sup>60</sup> Esto contrasta con la propuesta de Inoue<sup>58</sup> quien propone un mecanismo que involucra la formación del niquelaciclopentadieno a partir del complejo del níquel y 2 equivalentes de alquino, seguido por la inserción del CO<sub>2</sub> generando así el producto pirona, esquema 16. Cabe mencionar que otros grupos de investigación aislaron el compuesto oxaniquelaciclo de la mezcla de reacción de [NiL<sub>2</sub>] con el CO<sub>2</sub> y un exceso de alquino, con el cual realizaron distintas pruebas corroborando que esta especie podría ser un intermediario.<sup>61</sup>

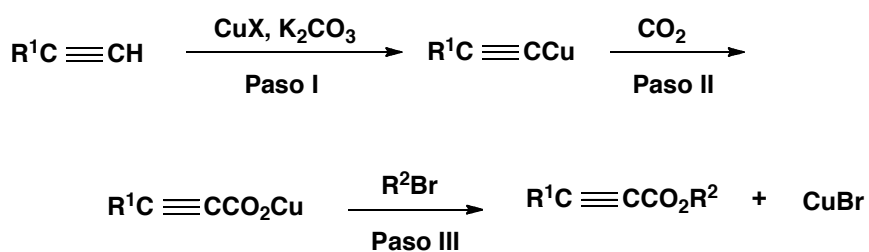


Esquema 15. Mecanismo propuesto para la transformación catalítica del  $\text{CO}_2$  y alquinos a pironas<sup>60</sup> ( $\text{L}_2 = \text{PR}_3, \text{bipy}, \text{tmeda}$ )



Esquema 16. Mecanismo propuesto por Inue y colaboradores<sup>58</sup> para la transformación catalítica del  $\text{CO}_2$  y alquinos a pironas

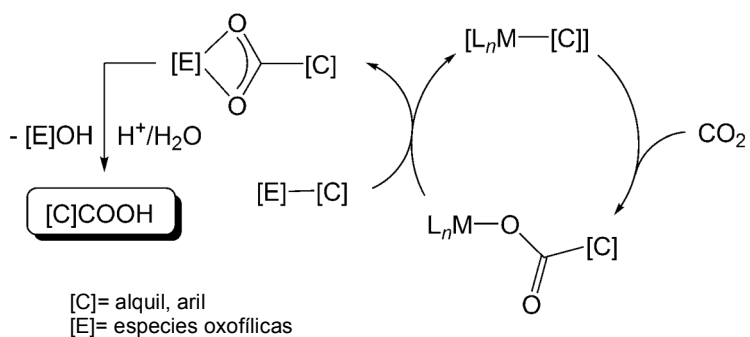
Además de los estudios con compuestos de Ni, también se han estudiado este tipo sistemas con halogenuros de Cu(I) y Ag(I) como catalizadores alternativos en el acoplamiento de alquinos y  $\text{CO}_2$ . En 1994 se reportó la síntesis de alquil alquinoatos a partir de alquinos,  $\text{CO}_2$  (1 bar) y halogenuros de alquilo catalizada por CuBr (2 mol %) en disolventes polares apróticos a 100 °C por 4 h.<sup>62</sup> Los autores postularon que el CuBr reacciona inicialmente con el alquino para formar el acetilenuro de cobre, seguido por la inserción del  $\text{CO}_2$  en el enlace C-Cu. La subsecuente reacción con el halogenuro de alquilo conduce a la formación de un éster y la producción de una sal de cobre como se muestra en el esquema 17.

Esquema 17. Acoplamiento de alquino y CO<sub>2</sub> catalizada por una sal de cobre

## 2.9 Inserción del CO<sub>2</sub> en el enlace σ M-C

La inserción del CO<sub>2</sub> en un enlace σ M-C es una de las reacciones más conocidas y estudiadas. Una molécula de CO<sub>2</sub> se inserta en un enlace M-C para formar especies carboxilato. Originalmente, el estudio de esta reacción se basa en el uso de metales oxofílicos. Ziegler y colaboradores reportaron, en 1960, que el trietilaluminio reaccionaba con el CO<sub>2</sub> para dar el compuesto Et<sub>2</sub>Al(OOC-Et). La subsecuente hidrólisis de este compuesto generó una mezcla de ácidos carboxílicos y alcoholes.<sup>63</sup> Posteriormente, el grupo de Zweifel Eisch investigó la reacción de hidrocarburos insaturados con compuestos alquil-aluminio, alquil-titanio y alquil-zirconio y CO<sub>2</sub>.<sup>30, 64</sup> El primer reporte sobre la inserción del CO<sub>2</sub> a un enlace M-C con un metal de transición fue informado por Volpin, quien hizo reaccionar [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh(Ph)] con CO<sub>2</sub> para obtener el complejo [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh(OOCPh)].<sup>65</sup> Desde entonces, un gran número de reportes sobre la inserción de CO<sub>2</sub> en enlaces M-C han sido publicados.<sup>4a, 5a, 25a, 42c, 66</sup>





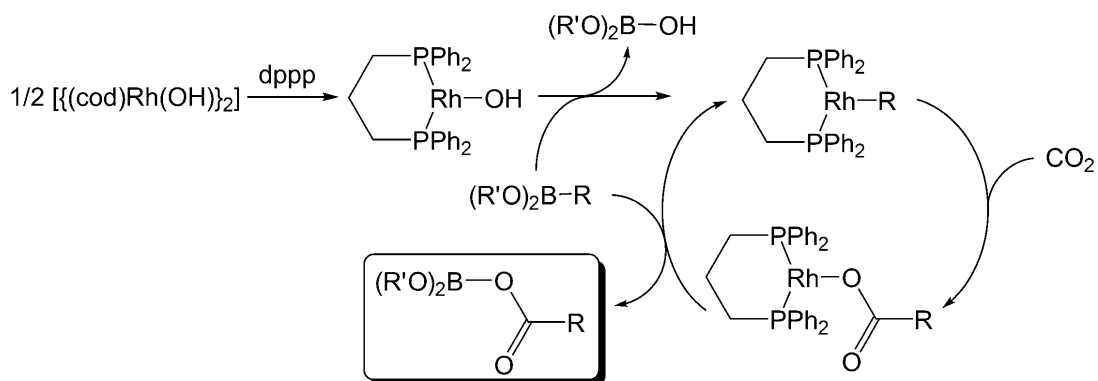
Esquema 18. Ruta general para la conversión catalítica del  $\text{CO}_2$  a ácidos carboxílicos por la inserción en un enlace  $\sigma$  M-C.

En general, la transformación catalítica del  $\text{CO}_2$  por esta ruta requiere de dos pasos, esquema 18. En el primer paso ocurre la inserción del  $\text{CO}_2$ , posteriormente el carboxilato generado sufre una ruptura y el catalizador metálico es regenerado.

Uno de los primeros reportes sobre la conversión catalítica del  $\text{CO}_2$  por la inserción dentro de un enlace M-C fue publicado por Fujiwara y colaboradores.<sup>67</sup> El tratamiento de acetato de paladio con compuestos aromáticos promueve la activación del enlace Ar-H para generar especies tipo [Al-Pd-H]. Subsecuentemente, la reacción de estas especies con  $\text{CO}_2$  (1-30 bar) genera los ácidos carboxílicos correspondientes con rendimientos entre el 2 y 66 %.

La inserción del  $\text{CO}_2$  dentro del enlace M-C es, como en muchos de los ejemplos mostrados en la literatura, una reacción sencilla. Sin embargo, la disociación del producto transformado y la regeneración del catalizador es complicada; siendo el uso de moléculas oxofílicas el método más conveniente para romper el enlace del carboxilato-metal. En los últimos años, varios grupos de investigación han utilizado compuestos como ésteres borónicos o compuesto alquil-zinc/aluminio. En 2006, Iwasawa *et al.* reportaron la síntesis de una gran variedad de ácidos carboxílicos a partir de  $\text{CO}_2$  (1 bar) y ésteres alil- y

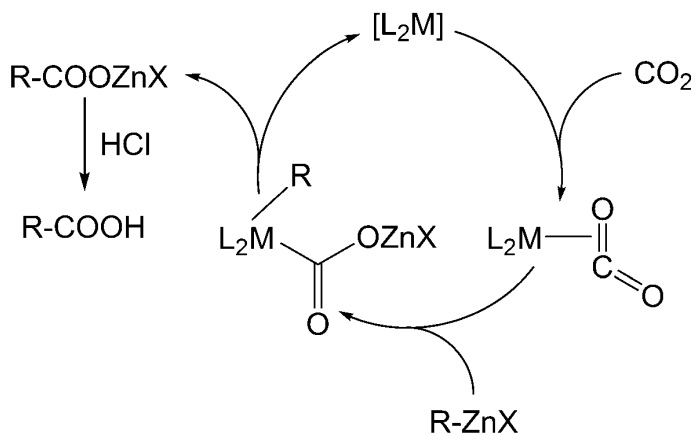
alquenil-borónicos con rendimientos de 59-95%, usando como catalizador  $[(dppp)Rh(OH)]$ .<sup>68</sup>



Esquema 19. Síntesis de ácidos carboxílicos a partir del  $CO_2$  y  $RB(OR')_2$  catalizada por un compuesto de Rh

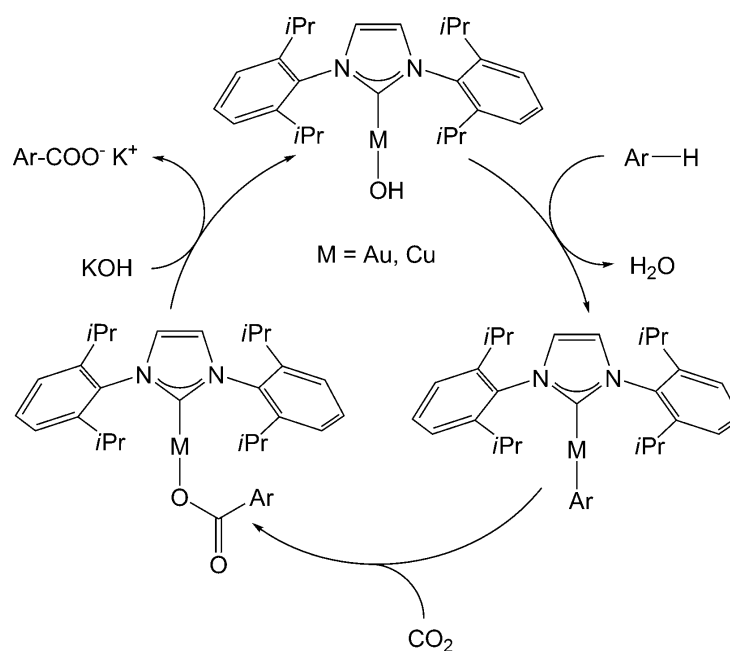
Poco después, Iwasawa *et al.* usaron el complejo  $[(bisoaxolina)Cu^I]$  como catalizador para la carboxilación de ésteres aril- y alquenil-borónicos y obtuvieron rendimientos arriba del 74%.<sup>69</sup> Con base en estos estudios los grupo de Iwasawa y Hou examinaron la propiedades catalíticas de un complejo de halogenuro de cobre con el ligante NCH (carbeno N-heterocíclico) en la reacción del  $CO_2$  con ésteres organoborónicos generando los ácidos carboxílicos con rendimientos del 73 al 99%.

En 2008, los grupos de investigación de Oshima y Dong publicaron sus investigaciones utilizando el complejo sintetizado por Aresta  $[(Cy_3P)M(\eta^2-CO_2)]$  y halogenuros de alquil- y aril-zinc (Oshima:  $M = Ni$ ; Dong:  $M = Ni, Pd$ ).<sup>70</sup> La adición oxidativa genera un intermediario  $(CO_2)MR$  como se muestra en el esquema 20.



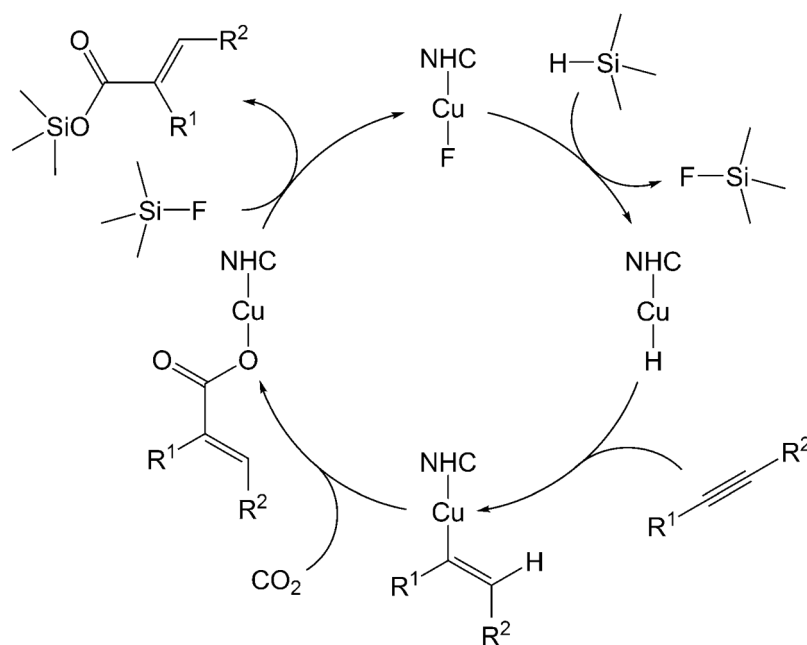
Esquema 20. Mecanismo catalítico general propuesto para la carboxilación de halogenuros de organozinc

Correa y Martín aplicaron una estrategia similar con paladio, usando halogenuros de arilo con el catalizador  $[(NHC)_2Pd]$ , produciéndose una adición oxidativa para formar el compuesto  $[(NHC)_2Pd^{II}(Ar)(X)]$ , el cual se hizo reaccionar con  $CO_2$  para generar el benzoato de paladio. Subsecuentemente éste se trató con  $ZnEt_2$  y, después de una hidrólisis ácida, se obtuvieron los ácidos carboxílicos en rendimientos casi cuantitativos.<sup>71</sup> Boogaerts y Nolan usaron un catalizador de  $Au(I)$  con ligantes  $NCH$  para probar su reactividad frente al  $CO_2$ , observando la inserción de esta molécula en el enlace  $Au-Ar$  (1.5 bar de  $CO_2$ ,  $20^\circ C$ , 12 h) con rendimiento del 94 %, esquema 21.<sup>72</sup> Este mismo sistema fue estudiado con cobre, exhibiendo una actividad similar.<sup>73</sup>



Esquema 21. Ciclo catalítico para la reacción de compuestos aromáticos con CO<sub>2</sub> en la presencia del catalizador Au-NHC para generar carboxilatos

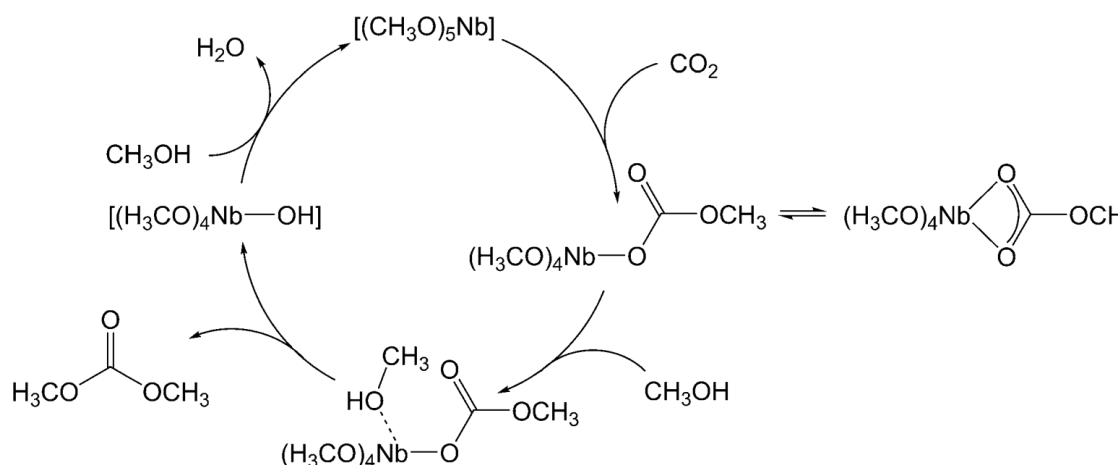
Análogamente, Tsuji y colaboradores sintetizaron el complejo [(NCH)CuF], el cual fue usado como un precatalizador para la hidrocarboxilación de alquinos.<sup>74</sup> Como se muestra en el esquema 22, en el primer paso, el ligante fluoruro es abstraído por un silano, formando especies Cu-H y fluorosilano, en el siguiente paso el CO<sub>2</sub> se inserta en el enlace formado Cu-H generando al ligante carboxilato  $\alpha,\beta$ -insaturado. El ligante carboxilato sufre una ruptura por el fluorosilano y se regenera el catalizador con la formación del silil éster.



Esquema 22. Hidrocarboxilación de alquinos con un catalizador de cobre propuesto por Tsuji *et al.*<sup>74</sup>

## 2.10 Inserción de CO<sub>2</sub> en el enlace M-O. Síntesis de carbonatos orgánicos

La inserción del CO<sub>2</sub> en el enlace M-O produce una especie tipo carbonato, el cual puede ser lineal, cíclico o un policarbonato. Estos productos son de gran importancia en la industria química. La síntesis del dimetil carbonato (DMC) es una reacción relevante, ya que este compuesto es ampliamente usado en síntesis orgánica. Además, el DMC se utiliza como disolvente, lubricante, etc.<sup>75</sup> La ruta más común para obtener esta materia prima, a nivel industrial, es por la reacción de alcohol/fenol con fosgeno, siendo un proceso muy peligroso y con muchas repercusiones ambientales. Así, el uso del CO<sub>2</sub> para generar este tipo de compuestos a nivel industrial resulta muy atractivo.<sup>5b</sup> Aresta *et al.*<sup>76</sup> mostraron que el catalizador alcóxido de niobio y CO<sub>2</sub> genera DMC y otros carbonatos. Sin embargo, los rendimientos fueron muy bajos, esquema 23.

Esquema 23. Mecanismo propuesto para la síntesis de DMC<sup>76</sup>

Otros grupos de trabajo también reportaron que el compuesto  $[\text{Sn}(\text{R}_2)(\text{OR}')_2]$  cataliza la reacción para obtener el dimetil carbonato en rendimientos moderados, pero los estannanos también son tóxicos por lo que no es la mejor alternativa para producir carbonatos.<sup>30, 77</sup>

Los carbonatos cíclicos son usados como sintones poliméricos, como intermediarios para la síntesis de química fina y otras reacciones orgánicas como transesterificación, adicionalmente, se utilizan como disolventes y electrolitos en baterías iónicas de litio.<sup>75, 78</sup>

Hasta al momento existen dos rutas para obtener carbonatos cíclicos a partir del  $\text{CO}_2$  catalizadas por un compuesto con metales de transición: con alcoholes o con epóxidos.

Los carbonatos cíclicos anteriormente fueron sintetizados con fosgeno y dioles; en la actualidad, este método sintético ha sido remplazado por la reacción de  $\text{CO}_2$  y epóxidos.

El producto más investigado es el carbonato de propileno (PC), el cual es un disolvente, frecuentemente usado como un electrolito y suavizante de plásticos. El primer reporte de la reacción del  $\text{CO}_2$  con epóxidos en fase homogénea fue informado por Takeda e Inue. Ellos informaron la síntesis de policarbonatos con conversiones casi cuantitativas usando

un catalizador de aluminio con porfirina como ligante, sin embargo, el tiempo de reacción fue de más de dos semanas.<sup>79</sup>

Los catalizadores más usados para este tipo de reacciones han sido compuestos mononucleares de Al(III), Cr(III) y Co(III) con aminas, amonio o halogenuros de fosfonio como co-catalizadores.<sup>80</sup> Los compuestos de coordinación  $[M(PR_3)_2X_2]$  ( $M = Ni^{81}, Zn^{82}$ ),  $[(dppp)Mn(CO)_3X]^{83}$ ,  $[CpRu(CO)(\mu-dppm)Mn(CO)_4]^{84}$  también son activos en la síntesis de carbonatos a partir del  $CO_2$  y epóxidos.

Uno de los primeros reportes sobre la síntesis de carbonatos cíclicos a partir del  $CO_2$  y alcoholes fue publicado por Inoue *et al.*, quienes describieron la síntesis de carbonatos cíclicos, con rendimientos de hasta el 87% a partir de alcoholes propargílicos y  $CO_2$  catalizada por  $[(\eta^5-Cp)_2Co]$ .<sup>85</sup> En 2003, Deng y colaboradores mostraron que sales simples de cobre (2 mol %) catalizan la reacción de alcoholes propargílicos y  $CO_2$ , en líquidos iónicos, para dar los correspondientes carbonatos cíclicos en rendimientos casi cuantitativos.<sup>86</sup> Yamada *et al.* usaron sales de plata (10 mol %) obteniendo carbonatos cíclicos en buenos rendimientos.<sup>87</sup>

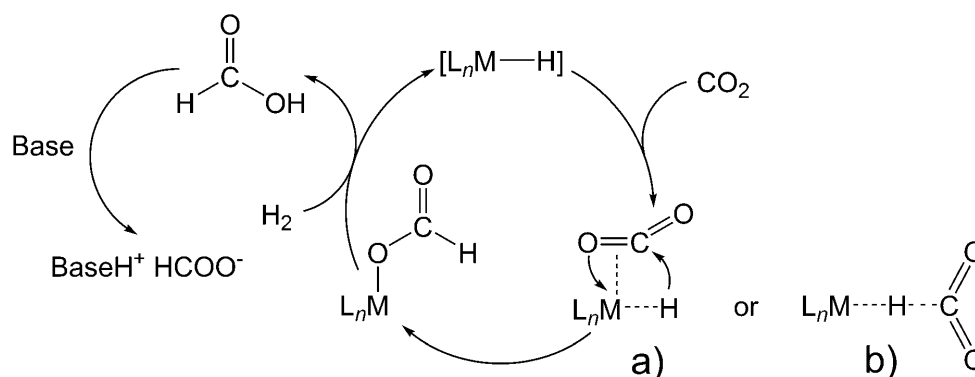
La síntesis de policarbonatos a partir del  $CO_2$  y epóxidos, catalizada por compuestos metálicos, es probablemente uno de los procesos más cercanos a una aplicación industrial. Hoy en día, la copolimerización del  $CO_2$ /epóxido catalizada por compuestos metálicos con ligantes tipo salen, es de las más investigadas.<sup>88</sup> A pesar de la gran cantidad de investigación que se ha realizado en esta área, aún no existe un total entendimiento sobre el mecanismo de reacción.

## 2.11 Inserción del CO<sub>2</sub> en el enlace M-H

El ácido fórmico y sus sales son usados ampliamente como una materia base en síntesis orgánica (ésteres, alcoholes, aspartame, fármacos, etc.) como un aditivo de teñido, en la industria de la piel y para el descongelamiento de los aviones y pistas. El ácido fórmico es producido industrialmente por 4 diferentes métodos: 1) la hidrólisis del formiato de metilo, el cual es sintetizado por la reacción de metanol y CO, 2) la carboxilación de hidróxidos y una subsecuente hidrólisis ácida, 3) la oxidación de hidrocarburos y 4) la hidrólisis de la formamida. Muchos de estos procesos requieren de CO o la generación de éste (syngas), cuya producción requiere de grandes cantidades de energía. La síntesis del ácido fórmico a partir del CO<sub>2</sub>, el cual es menos tóxico y más abundante, es difícil sin el uso de un catalizador. La principal razón es que la hidrogenación del CO<sub>2</sub> para generar el ácido fórmico es termodinámicamente desfavorable ( $\Delta G^{\circ} = + 33 \text{ kJmol}^{-1}$ ) y se requieren altas presiones de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, exhibiendo bajas actividades aún en estas condiciones.<sup>89</sup> La hidrogenación del CO<sub>2</sub> a ácido fórmico por inserción del CO<sub>2</sub> en el enlace M-H es una de las reacciones catalíticas más estudiadas en fase homogénea.<sup>90</sup>

La inserción del CO<sub>2</sub> en el enlace M-H puede proceder por dos posibles rutas: a) por la coordinación  $\eta^2$ -CO<sub>2</sub> en el centro metálico y una posterior migración del átomo de hidrógeno al átomo de carbono para generar el ligante formiato, o b) por una interacción débil H--CO<sub>2</sub>, la cual conduce a la ruptura del enlace M-H y al formación del ligante formiato, esquema 24.<sup>91</sup>





Esquema 24. Mecanismo general propuesto para la hidrogenación catalítica de  $CO_2$  a ácido fórmico o formiatos.<sup>91</sup>

Inoue *et al.* reportaron en 1976 la fijación catalítica de  $CO_2$  a  $HCOOH$  por el uso de varios catalizadores con ligantes mono- o difosfina, incluyendo el bien conocido catalizador de Wilkinson,  $[(Ph_3P)_4RuH_2]$ .<sup>92</sup> Debido a que la reacción del  $CO_2$  y el  $H_2$  para generar  $HCOOH$  es termodinámicamente desfavorable se han añadido bases ( $KOH$ ) para formar las sales estables del formiato. Estas reacciones se han estudiado principalmente con compuestos metálicos de Ru, Rh, Ir, Ni y Pd.<sup>93</sup>

Recientemente, diversos grupos de investigación han reportado otros metales de transición como catalizadores de la reacción para obtener ácido fórmico a partir del  $CO_2$  y el  $H_2$ . Nozaki y colaboradores estudiaron la actividad catalítica de un hidruro de Iridio con ligantes tipo pinza PNP. Este compuesto de Ir, soluble en agua, exhibe un TOF de 73000  $h^{-1}$  y TON de 3500000, los cuales son los valores más altos reportados hasta ahora.<sup>94</sup>

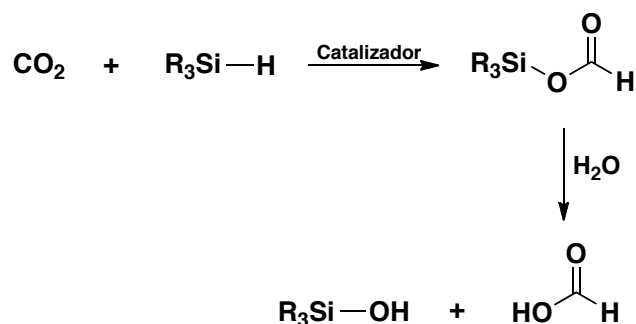
Aunque son numerosos los reportes sobre la formación catalítica de formiatos a partir de  $CO_2$  e  $H_2$  en fase homogénea, una aplicación a gran escala aún no se ha desarrollado, debido a que las condiciones por las cuales se lleva a cabo esta reacción siguen siendo drásticas; altas temperaturas y altas presiones. Las condiciones por las cuales se lleva a cabo la reacción hacen que este proceso no sea sostenible, así, en un futuro se espera se

pueda desarrollar un sistema catalítico para convertir  $H_2$  y  $CO_2$  en formiatos en condiciones suaves.

## 2.12 Síntesis del ácido fórmico a partir del $CO_2$ , hidrosilanos y agua

Como se describió anteriormente, la reducción del  $CO_2$  con hidrógeno para formar ácido fórmico es una reacción muy atractiva, pero al ser una reacción termodinámicamente desfavorable se requieren altas presiones y temperaturas para que ésta proceda hacia los productos. A fin de superar estas barreras termodinámicas, se puede emplear una metodología alterna para la síntesis del ácido fórmico usando  $CO_2$  e hidrosilanos, la cual es una reacción que se favorece termodinámicamente por la formación del enlace Si-O.<sup>95</sup> Varios hidrosilanos, como el polimetilhidrosiloxano (PMHS), son baratos, fáciles de manejar y están disponibles como subproductos de la síntesis de la silicona que se genera industrialmente.<sup>96</sup>

La reacción del  $CO_2$  con hidrosilanos procede exotérmicamente, generando el silil formiato como un producto que puede ser fácilmente hidrolizado con agua para producir el ácido fórmico, esquema 25. Adicionalmente, la hidrólisis del silil formiato produce silanol como un subproducto, siendo este último muy importante por su utilización en la síntesis de polímeros y compuestos orgánicos.<sup>97</sup>

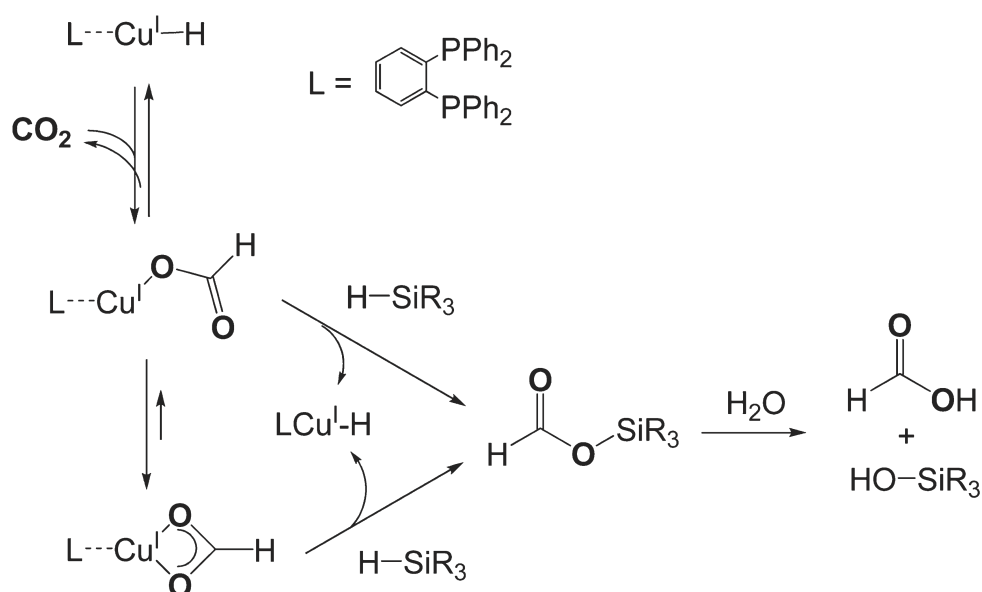


Esquema 25. Hidrosilación del  $CO_2$  e hidrólisis del silil formiato

La hidrosilación catalítica del  $\text{CO}_2$  es una reacción que presenta grandes ventajas para su escalamiento a nivel industrial siendo una de ellas el que se pueda utilizar el  $\text{CO}_2$  como materia prima en la síntesis de compuestos químicos de valor agregado.

El primer informe sobre la hidrosilación catalítica del  $\text{CO}_2$  fue informado por Eisenberg y Eisenschimid en 1989, utilizando catalizadores de rutenio e iridio, obteniendo silil formiato en buenos rendimientos usando condiciones de reacción suaves (temperatura ambiente y 1 atmósfera de  $\text{CO}_2$ ).<sup>95a</sup>

Algunos otros sistemas catalíticos para la hidrosilación de  $\text{CO}_2$  también han sido reportados, utilizando principalmente catalizadores con metales de transición como son  $\text{Ir}^{95a}$ ,  $\text{Ru}^{95d, 98}$ ,  $\text{Zr}^{99}$ ,  $\text{Cu}^{95e}$  y un organocatalizador.<sup>95b</sup> En el esquema 26 se ilustra el mecanismo propuesto por Motokura y colaboradores<sup>100</sup> para la reacción de hidrosilación de  $\text{CO}_2$  catalizada por un compuesto de cobre y la subsecuente hidrolisis del silil formiato para generar al ácido fórmico.



Esquema 26. Mecanismo propuesto para la reacción de hidrosilación de  $\text{CO}_2$  catalizada por un compuesto de cobre

### **3. Justificación del trabajo**

### 3. Justificación del trabajo

La mayoría de los estudios que se han dirigido a la activación y derivatización de moléculas como  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$  requieren de altas temperaturas y presiones debido a la alta estabilidad que presentan dichos sustratos.

Como se mencionó en la parte de antecedentes, la activación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$  requiere el empleo de complejos con metales de transición en bajos estados de oxidación. En nuestro grupo de trabajo se ha adquirido experiencia en la preparación y manejo de complejos con metales de transición en bajos estados de oxidación y en la utilización de los mismos para la activación de enlaces como C-C, C-N y C-S, presentes en moléculas de interés como tiofenos, quinolinas y nitrilos, las cuales resultan ser muy poco reactivas.<sup>101</sup>

En este caso, se pretende realizar la activación de los respectivos enlaces C-O y S-O, mediante la coordinación de un metal en el enlace C-O ó S-O empleando compuestos metálicos del tipo [(difosfina)NiH]<sub>2</sub>.

Debido a la gran cantidad de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$  que se genera por la combustión de combustibles fósiles y el efecto negativo que estos gases están provocando en el medio ambiente, es necesario ampliar la investigación en la activación de estas moléculas, desarrollando, optimizando e innovando el uso de catalizadores en procesos para el desecho de residuos y materiales contaminantes y su transformación en materiales útiles y amigables con el medio ambiente. Considerando lo antes mencionado, la presente propuesta de investigación resulta pertinente.

## **4. Objetivos**

## 4. Objetivo general

Desarrollar métodos experimentales que permitan el seguimiento, aislamiento e identificación de las especies que se forman entre los centros metálicos del grupo 10 con el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{SO}_2$ . Llevando a cabo reacciones de activación de estas dos moléculas conducentes a su reducción y/o transferencia a sustratos orgánicos tanto en condiciones estequiométricas como catalíticas.

Los objetivos particulares del proyecto son:

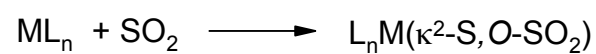
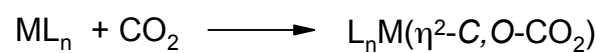
- a) Caracterizar e identificar los complejos metálicos formados con  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , principalmente con níquel y si es posible ampliarlo a otros metales del grupo 10.
- b) Encontrar las condiciones óptimas de reacción para la activación del  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , así como para su inserción en diferentes sustratos orgánicos en proporciones estequiométricas y catalíticas.
- c) Optimización de los procesos más importantes en términos sintéticos y de potencial aplicación práctica, catalítica o metal-mediada.

## **5. Hipótesis**



## 5. Hipótesis

Se espera que los sistemas metal-mediados o catalíticos conducentes a la coordinación, activación y derivatización del CO<sub>2</sub> y del SO<sub>2</sub> ocurran, probablemente, mediante los siguientes tipos de intermediarios de reacción:



M= Ni

L= alquil-difosfinas

## **6. Resultados y discusión**

## 6. Resultados y discusión

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos sobre la reactividad de las moléculas de dióxido de azufre y dióxido de carbono frente al compuesto de níquel  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  (**A**).

### 6.1 La reactividad del $\text{SO}_2$ con el compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**A**). Síntesis de $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$ (**1**)

El estudio de la reactividad del  $\text{SO}_2$  con el compuesto **A** se llevó a cabo haciendo pasar un flujo de dióxido de azufre a una disolución de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  en tolueno a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Posteriormente, se dejó que la mezcla de reacción, en agitación constante, alcanzara la temperatura ambiente, la reacción es completa en términos del consumo de **A**. La reacción fue analizada por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $d_8$  observándose un singulete en 48.8 ppm, asignado al dióxido de la difosfina (); una señal ancha (singulete) en 70.3 ppm y dos dobletes en 91.5 y 85.5 ppm con una constante de  $^2J_{\text{pp}} = 41.1\text{ Hz}$  debidos al compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$  (**1**), figura 12. Después la mezcla de reacción se calentó a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  y se monitoreó por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Luego de someter la disolución a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  durante 17 horas se obtuvieron cristales amarillos del compuesto de níquel(II) con el tiosulfato coordinado, los cuales fueron analizados e identificados plenamente por difracción de rayos X y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . El compuesto **1** se obtiene con un rendimiento aislado del 70 %.

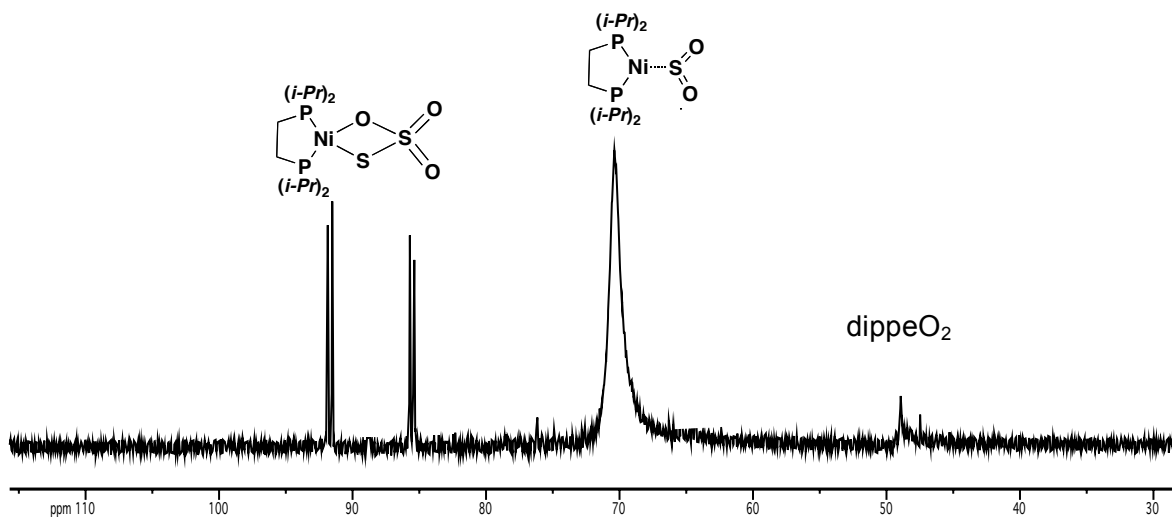
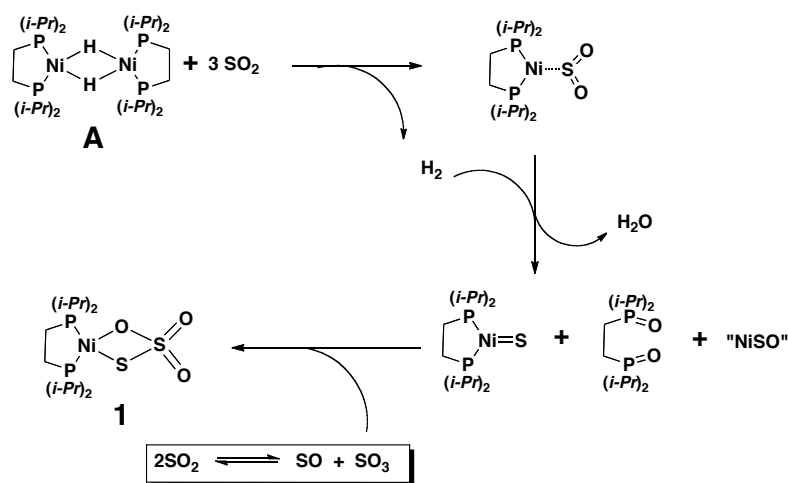


Figura 12. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla de reacción de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  con  $\text{SO}_2$  en Tolueno- $\text{d}_8$  antes del calentamiento.

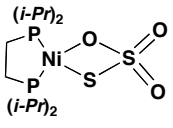
Al calentar la mezcla de reacción la señal ancha que aparece en 70.3 ppm, en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , empieza a disminuir, desapareciendo casi por completo después de 17 horas de calentamiento a  $65^\circ\text{C}$ , anexo 1. Posiblemente esta señal se deba a un intermediario inestable del tipo  $\text{Ni-}\kappa^2\text{-SO}_2$  o  $\text{Ni-}\kappa^1\text{-SO}_2$ , el cual no fue aislado ni caracterizado completamente.<sup>102</sup> Con el objetivo de aislar e identificar al intermediario de níquel con el  $\text{SO}_2$  coordinado, se utilizó un compuesto con ligantes más voluminosos  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (**B**), con el cual se esperaba que existiera una mayor estabilización para este tipo de aductos,<sup>31</sup> sin embargo, la reactividad fue muy similar a la presentada por el compuesto **A**. Adicionalmente, esta reacción se realizó en diferentes disolventes y en ninguno de los experimentos realizados se logró aislar alguna especie del tipo  $\text{Ni-SO}_2$  antes mencionada.

Considerando los resultados antes presentados, en el esquema 27 se ilustra el mecanismo de reacción del  $\text{SO}_2$  con  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ , donde se propone que el paso inicial es la formación de un aducto Ni-SO<sub>2</sub>, el cual se reduce por la reacción con el H<sub>2</sub> para producir agua y la participación de la fosfina para formar dippeO<sub>2</sub>; generando la especie “(dippe)NiS”. Esta última puede reaccionar con SO<sub>3</sub>, producido por una reacción de desproporción del SO<sub>2</sub>, para generar al complejo con el tiosulfato coordinado. Una reactividad similar a la del dióxido de azufre ha sido observada con los sistemas  $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$  (M= Mo, W), donde el SO<sub>2</sub> se reduce generando al ion tiosulfato  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{S}_2\text{O}_3)$  y agua.<sup>21</sup> La reacción de desproporción  $2\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$ <sup>103</sup> es termodinámicamente desfavorable y complicada por la inestabilidad del SO y la fuerza oxidante del SO<sub>3</sub>. Sin embargo, el SO<sub>3</sub> puede ser estabilizado si se enlaza a una base, por ejemplo, al sulfuro para dar el ion tiosulfato, haciendo que la energía de enlace resultante genere un proceso termodinámicamente favorable.<sup>10</sup> La química sobre la especie SO es poco conocida y ésta es sólo propuesta como un intermediario.



Esquema 27. Propuesta mecanística de la reducción del SO<sub>2</sub> con el compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ . En la siguiente tabla se presentan los datos espectroscópicos relevantes de RMN e IR del compuesto **1**.

Tabla 1. Datos espectroscópicos del compuesto 1

Compuesto 1	RMN			IR
	$^1\text{H}$ , $\text{CDCl}_3$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , $\text{C}_7\text{D}_8$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , $\text{CDCl}_3$	
	$\delta$ 2.35-1.77 (m, CH, CH <sub>2</sub> , 8H), 1.5-1.28 (m, CH <sub>3</sub> , 24H).	$\delta$ 91.5 y 85.5 (d, P( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> , $^2J_{\text{P-P}} = 41.1$ Hz).	$\delta$ 26.8 (d, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), $J_{\text{C-P}} = 26.9$ Hz), 25.1 (d, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), $J_{\text{C-P}} = 21.6$ Hz), 22.9 (dd, (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), $J_{\text{C-P}} = 29.4$ , 13.9 Hz), 19.0 (dd, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , $J_{\text{C-P}} = 64$ , 1.9 Hz), 19.0 (d, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , $J_{\text{C-P}} = 48$ , 1.1 Hz), 18.9 (dd, (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), $J_{\text{C-P}} = 28.1$ , 9. Hz)	1412, 1387, 1367, 1257, 1139, 1030, 908, 883, 656 $\text{cm}^{-1}$

En la figura 13 se muestra la representación ORTEP del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$ . Los datos cristalográficos de **1** se incluyen en la tabla 4 al final de la sección 6.2.

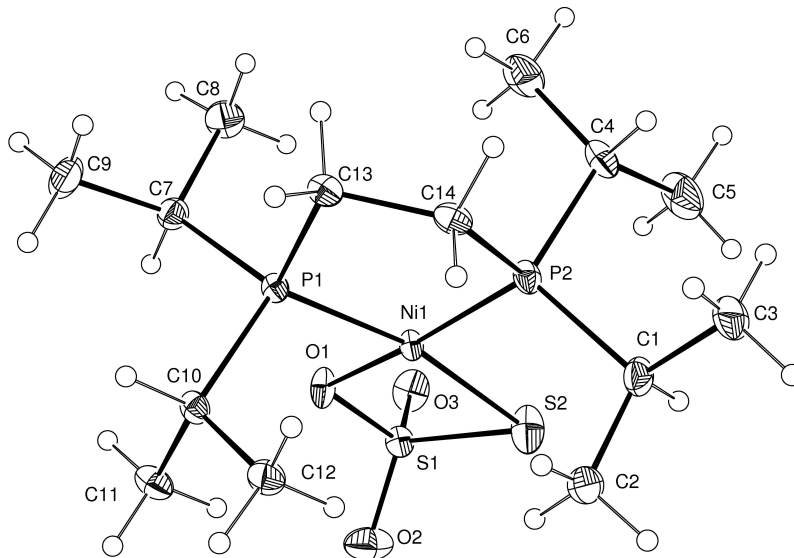
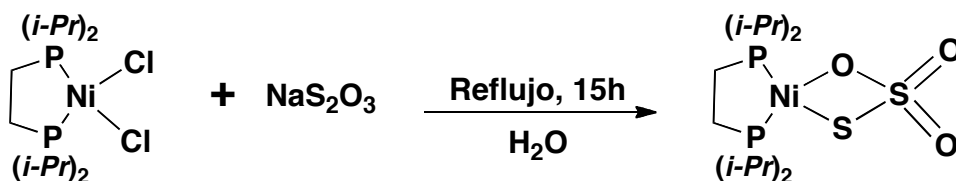


Figure 13. Representación ORTEP del compuesto **1**, mostrando elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Distancias de enlace selectos (Å): Ni(1)-O(1) = 1.9172(18), Ni(1)-P(2) = 2.1332(8), Ni(1)-P(1) = 2.1570(7), Ni(1)-S(2) = 2.1812(9), Ni(1)-S(1) = 2.6660(7), O(1)-S(1) = 1.513(2), O(2)-S(1) = 1.429(3), O(3)-S(1) = 1.429(2), S(1)-S(2) = 2.0125(11). Ángulos selectos (°): O(1)-Ni(1)-P(2) = 172.00(7), O(1)-Ni(1)-P(1) = 94.49(6), P(2)-Ni(1)-P(1) = 88.98(3), O(1)-Ni(1)-S(2) = 81.57(6), P(2)-Ni(1)-S(2) = 96.29(3), P(1)-Ni(1)-S(2) = 168.88(4), O(1)-Ni(1)-S(1) = 33.81(6), P(2)-Ni(1)-S(1) = 143.18(3), P(1)-Ni(1)-S(1) = 127.83(3), S(2)-Ni(1)-S(1) = 47.78(3), S(1)-O(1)-Ni(1) = 101.36(10).

El átomo de níquel en el compuesto **1** presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada ( $\tau = 0.052$ ) y se encuentra coordinado al ligante quelante dippe y a los átomos de oxígeno y azufre del ion tiosulfato. Las distancias Ni-P (2.14 (8) Å promedio) son comparables a los valores reportados para complejos de Ni(II) con la misma geometría y fosfinas como ligantes.<sup>104</sup> Las distancias y ángulos del ion tiosulfato en el compuesto **1** son similares a las presentes en compuestos que contienen al ion tiosulfato coordinado por los átomos de S y O.<sup>105</sup>

Las frecuencias observadas en el espectro de IR del compuesto **1** ( $\nu(\text{SO}) = 1464, 1257, 1146$  y  $556 \text{ cm}^{-1}$ ) son comparables con las reportadas para otros compuestos Ni-tiosulfato.<sup>106</sup>

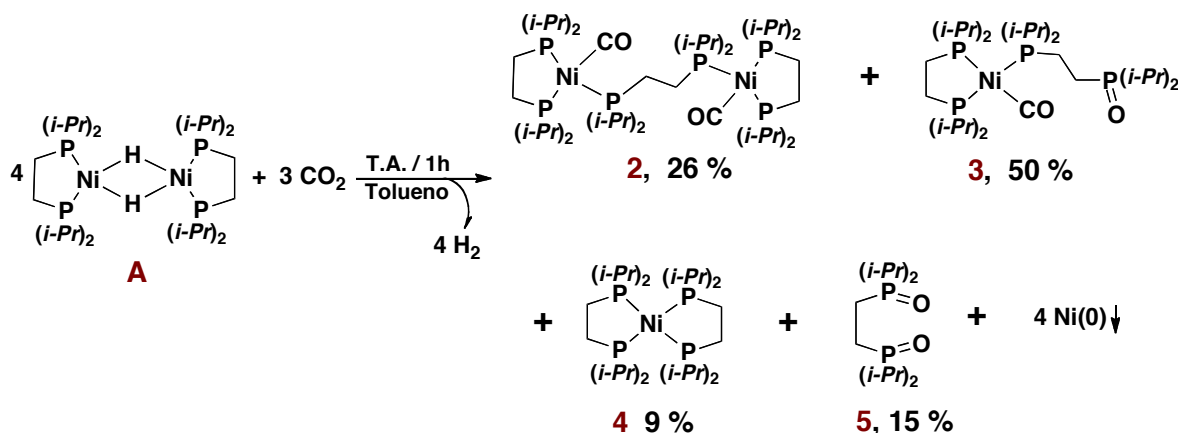
En forma complementaria, se llevó a cabo la síntesis independiente del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$  por una ruta alterna mostrada en el esquema 28. El producto obtenido exhibe todas las características espectroscópicas presentadas anteriormente y se obtiene con un rendimiento del 85 %.



Esquema 28. Síntesis alterna del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$

## 6.2 La reactividad del CO<sub>2</sub> con el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (**A**). Síntesis de {[(dippe)Ni(CO)]<sub>2</sub>(μ-dippe)} (**2**) y [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] (**3**)

La reacción del CO<sub>2</sub> con [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> se realizó siguiendo una metodología similar a la usada con el SO<sub>2</sub>. A una disolución de **A**, en tolueno a temperatura ambiente, se hizo pasar una corriente de CO<sub>2</sub> durante 20 min. Observándose casi inmediatamente un cambio de color en la mezcla de reacción de vino a café. La reacción se estudió por RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>1</sup>H, identificándose 4 productos. La reacción es cuantitativa en términos del consumo total del precursor [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>. En el esquema 29 se ilustra la reacción del CO<sub>2</sub> con el compuesto **A**.



Esquema 29. Reacción del CO<sub>2</sub> con el compuesto **A**. Síntesis de los compuesto **2** y **3**

El compuesto **2** fue cristalizado al calentar la mezcla de reacción a 65°C. Los productos **3**, **4** y **5** fueron aislados y purificados por medio de una columna cromatográfica utilizando la mezcla de elución hexano/etanol (95:5) y etanol puro. Todos los compuestos fueron caracterizados e identificados por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, IR y espectrometría de



masas (IE). El compuesto **2** fue caracterizado, además, por difracción de rayos X. Los rendimientos de los productos fueron determinados por RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (tiempo de relajación de 10s y pulso de  $45^\circ$ ).

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **2** muestra un doblete en 61.1 ppm ( $^2J_{pp} = 9.8$  Hz) correspondiente a los fósforos de la difosfina terminal y un triplete en 39.1 ppm ( $^2J_{pp} = 9.8$  Hz) asignado a los fósforos de la difosfina puente. El número de señales y multiplicidad observadas en el espectro coinciden con la geometría tetraédrica que presentan los centros de níquel en este compuesto. El rendimiento obtenido fue del 26 %.

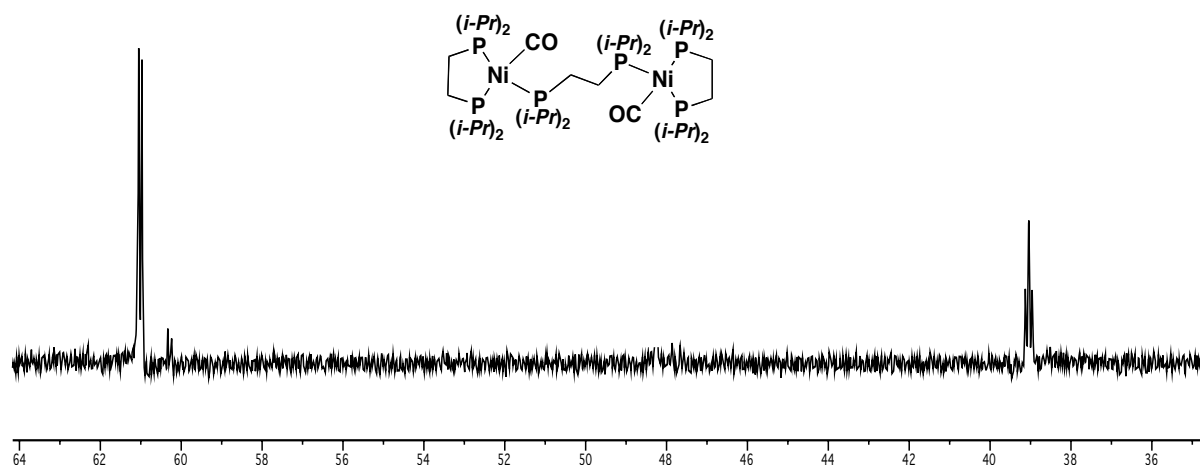
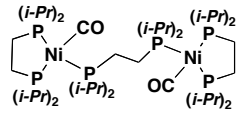


Figura 14. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **2** en  $\text{Tol-d}_8$

En la siguiente tabla se ilustran los datos espectroscópicos generados por RMN e IR del compuesto **2**.

Tabla 2. Datos espectroscópicos del compuesto **2**

Compuesto <b>2</b>	RMN		IR
	$^1\text{H}$ , $\text{CDCl}_3$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , $\text{C}_7\text{D}_8$	
	$d$ 2.2-1.9 (m, CH, 12H), 1.8-1.1 (m, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , 84H)	$d$ 61.1 (d, $\text{P}(i\text{-Pr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(i\text{-Pr})_2$ , $J_{\text{P-P}} = 9.8$ Hz), 39.1(t, ( $\mu\text{-P}(i\text{-Pr})_2$ ), $J_{\text{P-P}} = 9.8$ Hz)	1989, 1902, 1463, 1185 $\text{cm}^{-1}$

Del compuesto **2** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Este compuesto muestra dos centros de níquel con una geometría tetraédrica, los cuales se unen a través de la difosfina (dippe) puente. Cada átomo de níquel se encuentra coordinado a un fósforo de la difosfina puente, así como también a los dos fósforos del ligante quelante dippe y a un carbonilo terminal.

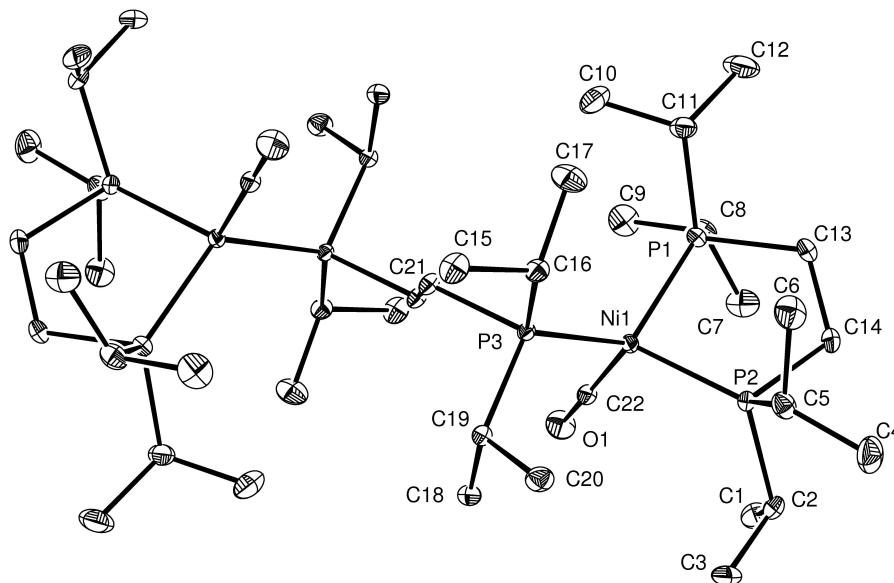


Figura 15. Representación ORTEP del complejo **2**, mostrando elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Distancias de enlace selectos (Å): Ni(1)-C(22) = 1.759(3), Ni(1)-P(2) = 2.1909(8), Ni(1)-P(1) = 2.2057(8), Ni(1)-P(3) = 2.2231(8), O(1)-C(22) = 1.155(3). Ángulos selectos (°): C(22)-Ni(1)-P(1) = 108.67(9), P(2)-Ni(1)-P(1) = 91.36(3), P(2)-Ni(1)-P(3) = 116.10(3).

Los ángulos P-Ni-CO (109.0(9) promedio) observados en el compuesto **2** son más cortos que los reportados para el compuesto [Ni(CO)(np<sub>3</sub>)] (112.70(9) promedio)<sup>107</sup> (np<sub>3</sub> = tris(2-difenilfosfinoetil)amina), también con una geometría tetraédrica. El ángulo P(2)-Ni(1)-P(1) es más corto que el otro ángulo P-Ni-P en el mismo compuesto debido, probablemente, al ángulo de mordida del quelante dippe. La distancia del enlace Ni-CO, de 1.76(3) Å, es similar a la distancia Ni-CO en [Ni(CO)(np<sub>3</sub>)] (1.74 Å), pero más corta que las reportadas para los compuestos Ni(CO)<sub>4</sub> (1.84 Å) y [(CO)<sub>3</sub>Ni(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>3</sub>] (1.8003(8) Å).<sup>108</sup> Las distancias de enlace Ni-P del compuesto **2** son comparables con los valores reportados para otros complejos de Ni d<sup>10</sup>, tales como [Ni(P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO]BF<sub>4</sub> (2.18 Å promedio) y [Ni(CO)(np<sub>3</sub>)] (2.215 Å promedio).<sup>107, 109</sup>

En el espectro de infrarrojo, el carbonilo del compuesto **2** presenta una banda de absorción intensa en 1902 y en 1990 cm<sup>-1</sup> indicativas de una gran retrodonación en el enlace  $\pi$  Ni-CO.<sup>107</sup>

Hasta donde se conoce, el compuesto **2** constituye el único ejemplo caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X con níquel y ligantes fosfina obtenido a partir de la reducción del CO<sub>2</sub> a CO.

Para el caso del compuesto [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] (**3**) se purificó por columna cromatográfica. Con éste se realizaron varias pruebas de cristalización pero no se lograron obtener cristales únicos. Sin embargo, éste fue bien caracterizado por las técnicas analíticas estándar. El espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} presenta un conjunto de 3 señales, figura 16, un doblete en 60.3 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10 Hz) asignado al P1, un doblete en 48.2 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 23.4 Hz) asignado al P3 y un doblete tripleteado en 38.5 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10 Hz y <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 23 Hz) asignado al P2, el cual se acopla tanto al P3 como al P1, figura 16.

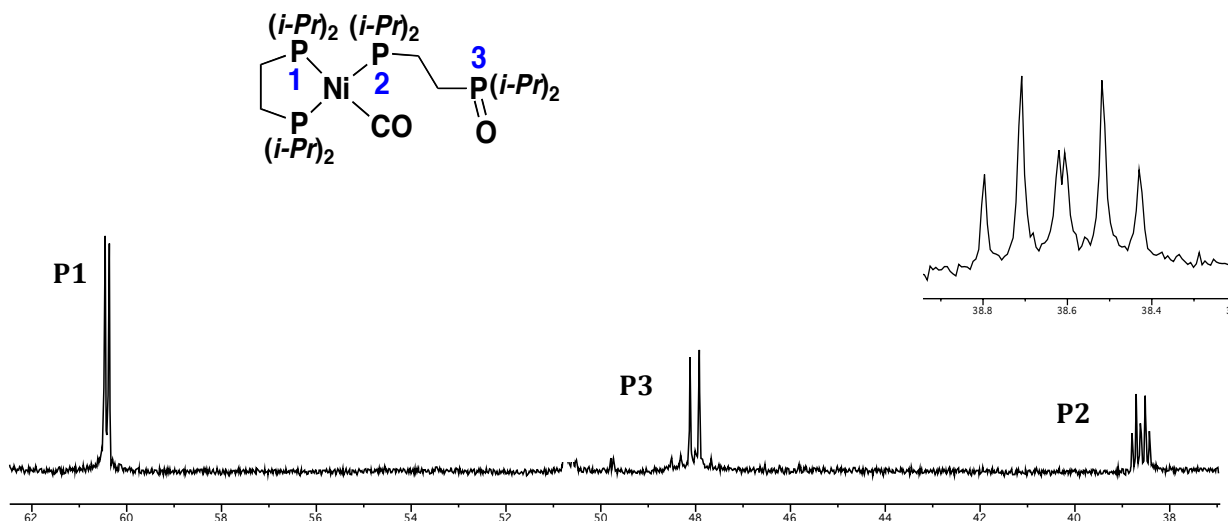


Figura 16. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **3** en  $\text{Tol-d}_8$

En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **3**, el carbono del grupo carbonilo se observa como un cuarteto en 206 ppm ( $J_{\text{CP}} = 5.1$  Hz), debido a que éste se acopla a 3 fósforos equivalentes. Estos resultados son consistentes con una geometría tetraédrica en torno al centro de níquel. El espectro de IR de este compuesto es muy similar al obtenido para el compuesto **2**, mostrando una banda intensa en  $1901\text{ cm}^{-1}$  debida al grupo carbonilo (Ni-CO) y bandas en  $1185$  y  $1157\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P=O}}$ ) asignadas al monóxido de la difosfina monocoordinada.

El ion molecular esperado del compuesto **3** ( $[\text{M}^+]$ ,  $m/z = 628.4$ ) no es observado en el espectro de masas, pero sí son observados distintos iones correspondientes a la fragmentación de la molécula, consistentes con la estructura propuesta  $m/z = 586$  (3.1%,  $[\text{M}^+](i\text{-Pr})$ ),  $570$  (0.6%,  $[\text{M}^+](i\text{-Pr})\text{-O}$ ),  $469$  (1.1%,  $[\text{M}^+](i\text{-Pr})_3\text{-O-CH}_3$ ),  $348$  (0.6%,  $[\text{M}^+](i\text{-Pr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2(i\text{-Pr})_2\text{P=O}$ ),  $320$  (16%,  $[\text{M}^+]\text{-CO}(i\text{-Pr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2(i\text{-Pr})_2\text{P=O}$ ), figura 17.

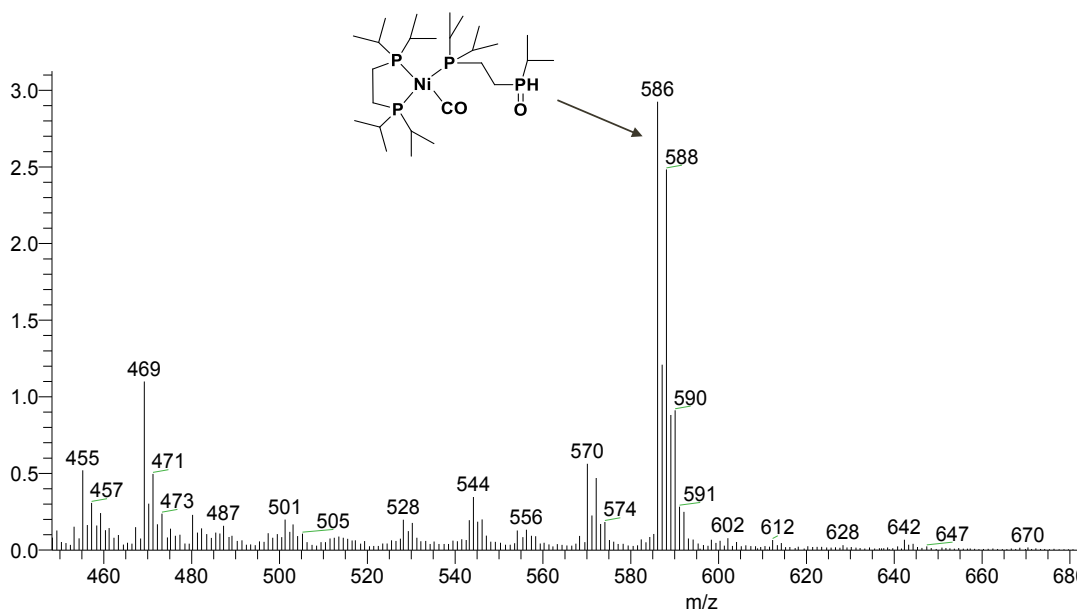


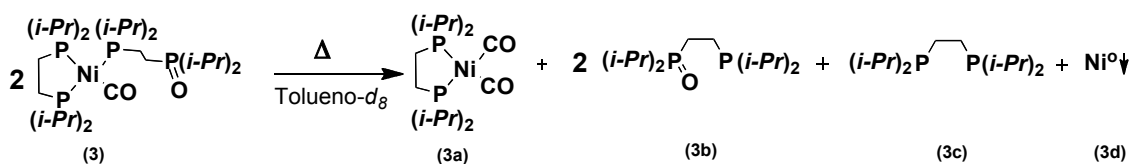
Figura 17. Espectro de masas del compuesto [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] (**3**)

En la siguiente tabla se ilustran los datos espectroscópicos relevantes de RMN e IR del compuesto **3**.

Tabla 3. Datos espectroscópicos del compuesto **3**

Compuesto <b>3</b>	RMN			IR
	$^1\text{H}$ , $\text{C}_6\text{D}_6$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , $\text{C}_7\text{D}_8$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , $\text{C}_6\text{D}_6$	
	$d$ 2.1-1.7 (m, CH, 8H), 1.32-0.864 (m, $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ , 56H)	$d$ 60.3 (d, $\text{P}(i\text{-Pr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(i\text{-Pr})_2$ , $J_{\text{P-P}} = 10.5$ Hz), 47.8 (d, $((i\text{-Pr})_2\text{P}=\text{O})$ , $J_{\text{P-P}} = 23.4$ Hz), 38.5 (m, $(\text{P}(i\text{-Pr})_2)$ , $J_{\text{P-P}} = 23.4, 10.5$ Hz)	$d$ 206.4 (q, CO, $J_{\text{C-P}} = 5.5$ Hz), 27.94 (m, $(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ , $J_{\text{C-P}} = 9.6, 4.1$ Hz), 27.7-27.3 (m, $(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ , 23.7 (m, $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ , $J_{\text{C-P}} = 15.1, 5.2$ Hz), 23.4 (m, $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 20.5 (m, $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ , 20.2 (m, $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 19.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.5 (m, $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 16.6 (dd, $(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ , $J_{\text{C-P}} = 15.1, 1.8$ Hz)	1902, 1185, 1157 $\text{cm}^{-1}$

Asimismo, se llevó a cabo una termólisis controlada del compuesto **3** en tolueno- $d_8$  y fue monitoreada por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la cual resultó ser también informativa, generando señales asignadas a los compuestos **3a** (s, 70 ppm), **3b** (d, 47.3 y 6.1 ppm,  $J_{PP} = 37$  Hz) y **3c** (s, 5.5 ppm), en la mezcla de reacción se detectó níquel metálico en el fondo del tubo de RMN, esquema 30.



Esquema 30. Termólisis del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})(\text{dippe}=\text{O})]$  (**3**)

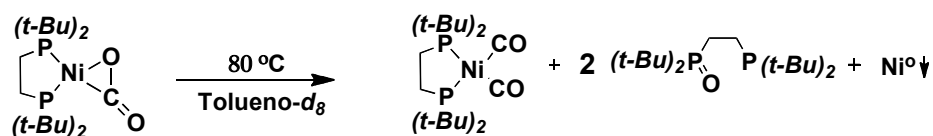
El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **3a** muestra un triplete en 204 ppm ( $J_{CP} = 4.1$  Hz) asignado al carbono del grupo carbonilo que se acopla a 2 átomos de fósforo equivalentes. Cuando el compuesto **3** se trata con CO gaseoso se generan sólo los productos **3a** y **3b**, los cuales fueron identificados plenamente por sus señales características en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

También los compuestos **4** y **5** (esquema 29) fueron identificados por sus señales características en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en 50.7 y 48.8 ppm, respectivamente, y por su comparación con muestras auténticas preparadas de forma independiente.

Actualmente existen relativamente pocos complejos  $\text{Ni-}\eta^2\text{-CO}_2$  con ligantes donadores por fósforo que hayan sido reportados.<sup>28, 31</sup> En la reacción del  $\text{CO}_2$  con el compuesto **A**, en las condiciones de trabajo utilizadas, no fue detectada ninguna especie del tipo  $[(\text{dippe})\text{Ni-}\eta^2\text{-CO}_2]$ , observándose sólo productos con CO coordinado; lo cual es una prueba contundente de la reducción del  $\text{CO}_2$  a CO por el compuesto **A**. Sin embargo, el complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni-}\eta^2\text{-CO}_2]$  puede ser propuesto como un precursor de los compuestos **2** y **3**.

Con el objetivo de generar y caracterizar al intermediario Ni- $\eta^2$ -CO<sub>2</sub> se llevó a cabo una reacción con el complejo análogo [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**B**) y CO<sub>2</sub> en tolueno, formándose en estas condiciones el producto [(dtbpe)Ni- $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>] como un sólido amarillo. Este compuesto fue identificado por las señales observadas en su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} como dos dobletes en 92.8 y 66.9 ppm con una constante de 67.8 Hz y por comparación directa con los datos reportados por Hillhouse *et al.*<sup>31</sup> Estos resultados confirman que la estabilidad de los complejos Ni- $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>, en condiciones de reacción similares, depende de forma importante de las propiedades estéricas de los ligantes (fosfinas).

Cabe resaltar que existen muy pocos reportes en la literatura que informen sobre la reducción del CO<sub>2</sub> a CO en condiciones suaves, temperatura ambiente y presión atmosférica, usando compuestos metálicos.<sup>110</sup> La reducción del CO<sub>2</sub> a través de un centro de níquel también ha sido observada por la termólisis de los complejos [L<sub>n</sub>Ni- $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>] (L = PCy<sub>3</sub>, dtbpe) a 80 °C, para generar L<sub>n</sub>Ni(CO)<sub>2</sub> (esquema 31).<sup>31, 111</sup> En ambos casos, las fosfinas actúan como aceptores de oxígeno. Con los resultados obtenidos en la termólisis del compuesto **3**, los cuales son muy similares a los productos de la termólisis del aducto [(dtbpe)Ni- $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>],<sup>31</sup> esquema 31, se propone que el compuesto **3** podría ser un intermediario en la formación de los compuestos dicarbonílicos del tipo [(difosfina)Ni(CO)<sub>2</sub>].



Esquema 31. Termólisis del compuesto [(dtbpe)Ni- $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>]

Un manuscrito que incorpora estos resultados fue publicado en: González-Sebastian, L.; Flores-Alamo, M.; Garcia, J. J., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9116-9122; mismo que se anexa en la sección de publicaciones de esta tesis.

Tabla 4. Datos cristalográficos y detalles experimentales de las difracciones de rayos X de monocristal para los complejos **1** y **2**

Compuesto	<b>1</b>	<b>2</b>
Formula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>96</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>6</sub>
Peso molecular	433.17	960.45
Temperatura	130(2) K	130(2)K
Sistema cristalino	Tetragonal	Triclinico
Grupo espacial	P42/n	P-1
a	22.708(3) Å	8.7220(6) Å
b	22.708(3) Å	11.5158(8) Å
c	7.902(2) Å	14.3744(10) Å
α	90°	102.320(6)°
β	90°	91.092(6)°
γ	90°	112.112(7)°
Volumen	4075.24(13) Å <sup>3</sup>	1298.88(16) Å <sup>3</sup>
Z	8	1
Densidad (calculada)	1.412 Mg/m <sup>3</sup>	1.228 Mg/m <sup>3</sup>
F(000)	1840	522
Tamaño del cristal	0.266 x 0.0823 x 0.0443 mm <sup>3</sup>	0.28 x 0.18 x 0.049 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para colección de datos	3.59 a 26.05 °	4.27 a 68.11 °
Reflecciones colectadas	29432	8546
Reflecciones independientes	4020 [R <sub>int</sub> = 0.0494]	4721 [[R <sub>int</sub> = 0.0298]
Completéz a theta	99.8 %	99.3 %
Método de refinamiento	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>	<i>Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup></i>
Datos / restricciones / parámetros	4020 / 0 / 207	4721 / 0 / 256
<i>Goodness-of-fit</i> en F <sup>2</sup>	1.096	1.083
Índices R finales [I>2σ (I)]	R = 0.0361, R <sub>w</sub> = 0.0961	R = 0.0394, R <sub>w</sub> = 0.0905
Índices R (datos totales)	R = 0.0488, R <sub>w</sub> = 0.0989	R = 0.0499, R <sub>w</sub> = 0.0957
Mayor pico de difracción y hoyo	0.887 y -0.905 e.Å <sup>-3</sup>	0.472 y -0.357 e.Å <sup>-3</sup>



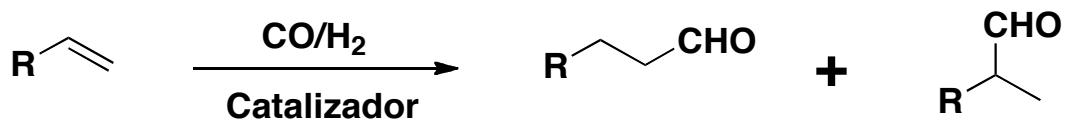
### 6.3 Reactividad del CO<sub>2</sub> con alquenos

La fijación estequiométrica del CO<sub>2</sub> en alquenos mediada por níquel es conocida desde 1990.<sup>48c, 52a, 55, 112</sup> En la actualidad se siguen explorando diferentes métodos para catalizar la formación de enlaces C-C usando CO<sub>2</sub> y un extenso número de sistemas  $\pi$ .<sup>55, 112c, d</sup> Aunque el monóxido de carbono es ampliamente usado como materia prima en síntesis, éste es altamente tóxico y su uso requiere un riguroso sistema de seguridad tanto para protección personal como del medio ambiente. Por esta razón, reemplazar al CO por el CO<sub>2</sub> es muy atractivo. Hasta la fecha, existen sólo unos pocos sistemas que utilizan al CO<sub>2</sub> en lugar del CO para la síntesis de productos orgánicos. Basados en estos informes y con los resultados obtenidos sobre la reacción de CO<sub>2</sub> con [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>, en la cual se lleva a cabo la reducción del CO<sub>2</sub> a CO, se decidió evaluar este sistema con algunos alquenos en las reacciones potencialmente conducentes a hidroformilación e hidroesterificación.

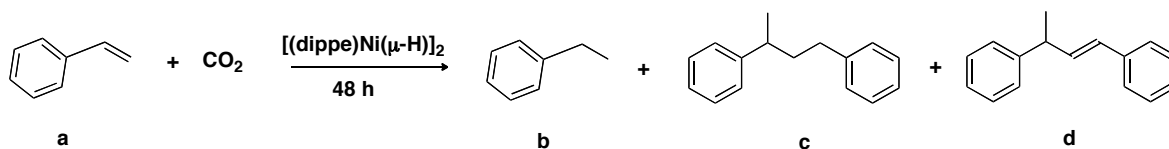
#### 6.3.1 Reacción de hidroformilación mediada por el complejo [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>

La reacción de hidroformilación es un proceso útil para la producción industrial de aldehídos a partir de alquenos. Es importante porque los aldehídos resultantes se convierten fácilmente en muchos productos secundarios. Por ejemplo, los aldehídos pueden ser hidrogenados para generar alcoholes que, posteriormente, se pueden utilizar en la producción de detergentes. El proceso de hidroformilación, normalmente, se lleva a cabo por el tratamiento de un alqueno con monóxido de carbono e hidrógeno a altas

presiones (entre 10 y 100 atmósferas) y a temperaturas entre 40 y 200 °C. Para ello, se emplean catalizadores cuya base son metales de transición.



Para los ensayos de reactividad del  $\text{CO}_2$  con alquenos, mediada o catalizada por el compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ , se empleó inicialmente estireno como alqueno modelo y como fuente de hidrógeno el sistema  $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$  (esquema 29). La mezcla  $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$  ha sido usada en nuestro grupo de trabajo como una fuente de hidrógeno para la reducción de alquinos a alquenos, obteniéndose muy buenos resultados.<sup>113</sup> La utilidad de lo anterior es que el silano actúa como fuente aceptora de oxígeno, lo que podría evitar la descomposición del fragmento  $[(\text{dippe})\text{Ni}]$  al óxido de la fósfinas. Esta reacción, primero, se evaluó en condiciones estequiométricas catalizador/estireno.



Esquema 32. Reacción de estireno,  $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  catalizada por **A**

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de la reacción del estireno con  $\text{CO}_2$  en diferentes condiciones de reacción, esquema 32.

Tabla 5. Resultados de la reacción de estireno, Et<sub>3</sub>SiH/H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> catalizada por el compuesto **A** en diferentes medios de reacción

Entrad	Disolvente	T (°C)	Conv. (%)	a (%)	b (%)	c (%) <sup>a</sup>	d (%) <sup>b</sup>
<b>a</b>							
1	Tolueno	85	0	100	nd	nd	nd
2	Tolueno	120	20	80	nd	nd	20
3	THF	85	89	11	1	6	82
4	THF	120	100	0	nd	49	51

Los rendimientos de los productos orgánicos fueron cuantificados por CG-EM. <sup>a,b</sup> El % es la suma de los isómeros. Todas las reacciones se realizaron en un Schlenk con válvula Rotafllo ®. En todas las reacciones se utilizó una relación molar 1: 2 : 2.5 : 300 de [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>, estireno, Et<sub>3</sub>SiH y agua respectivamente. P<sub>CO2</sub>= P<sub>atm</sub>, nd = no detectado.

Bajo las condiciones de reacción estudiadas en ninguno de los experimentos fue observado algún producto de hidroformilación o inserción del CO<sub>2</sub>, obteniéndose sólo productos de reducción-acoplamiento y homoacoplamiento del estireno (Tabla 5). Las conversiones más altas fueron obtenidas en THF a 120 °C. La baja reactividad en tolueno posiblemente se deba a que el agua es inmisible en éste.

Esta reacción también se llevó a cabo en condiciones catalíticas, usando 0.5% mol de catalizador en THF a 120 °C, generándose un 100% de conversión hacia los productos 1c (46 %) y 1d (54 %).

Al no tenerse productos de hidroformilación o inserción del CO<sub>2</sub> en el alqueno, con una presión del CO<sub>2</sub> equivalente a la atmosférica, se incrementó la presión de éste, usando THF como disolvente a 120 °C. En la siguiente tabla se muestran los resultados.

Tabla 6. Resultados de la reacción de estireno, Et<sub>3</sub>SiH/H<sub>2</sub>O y diferentes presiones de CO<sub>2</sub> catalizada por **A**

Entrada a	Presión de CO <sub>2</sub> (psi)	t (h)	Conv. (%)	1a (%)	1b (%)	1c (%) <sup>a</sup>	1d (%) <sup>b</sup>
6	150	48	100	0	5	33	62
7	500	48	100	0	10	41	49
8	500	24	100	0	12	42	46

Rendimientos cuantificados por CG-EM. <sup>a,b</sup> El % es la suma de los isómeros. Todas las reacciones fueron realizadas en un reactor Parr de acero inoxidable. En todas las reacciones se utilizó una relación molar 1: 2 : 2.5: 300 de [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>, estireno, Et<sub>3</sub>SiH y agua respectivamente.

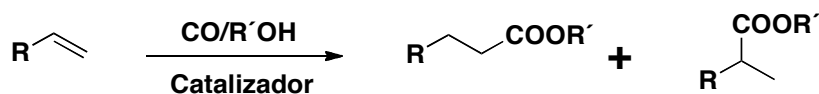
Aún en las reacciones donde se usaron altas presiones de CO<sub>2</sub> (tabla 6, entradas 7 y 8) no se observaron productos de hidroformilación o de inserción del CO<sub>2</sub> en el alqueno. El estudio de la mezcla de reacción por RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, después de ser expuesta a diferentes temperaturas, muestra que a 100 °C sólo se encuentra el compuesto **3a**, identificado previamente por la termólisis del compuesto **3** (esquema 30).

Después de calentar la mezcla a 120 °C por 5 días se continuó observando el compuesto **3a** en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, lo que indica que éste es muy estable. Posiblemente para que se lleve a cabo la reacción de hidroformilación se requiere de una temperatura mayor a 120 °C, sin embargo, a 120 °C todo el alqueno ya ha reaccionado para generar los productos de reducción y homoacoplamiento.

En resumen, las condiciones probadas en la reacción de hidroformilación no generaron ningún producto derivado de la misma, obteniendo sólo productos de reducción y homoacoplamiento.

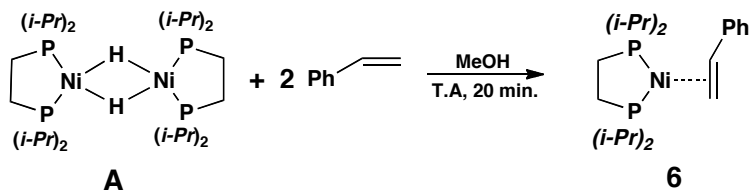
### 6.3.2 Reacción de hidroesterificación mediada por el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$

Los ésteres carboxílicos tienen importantes aplicaciones industriales y son generados en gran volumen. Muchos ésteres son materia prima o intermediarios en síntesis orgánica. La principal vía para la síntesis de ésteres es por la reacción de hidroesterificación de alquenos con monóxido de carbono y alcoholes, catalizada por complejos de Ni, Pd y Co, principalmente.<sup>114</sup>



La reactividad del  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (**A**) en la reacción de hidroesterificación usando  $\text{CO}_2$ , metanol y estireno como sustrato se estudió primero en condiciones estequiométricas.

La reacción de **A** con 2 equivalentes de estireno en metanol produce el compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-estireno})]$  (**6**) (esquema 33), identificado por las señales características en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  como dos dobletes en 73.5 y 60.0 ppm, con  $J_{\text{PP}} = 64.1$  Hz.



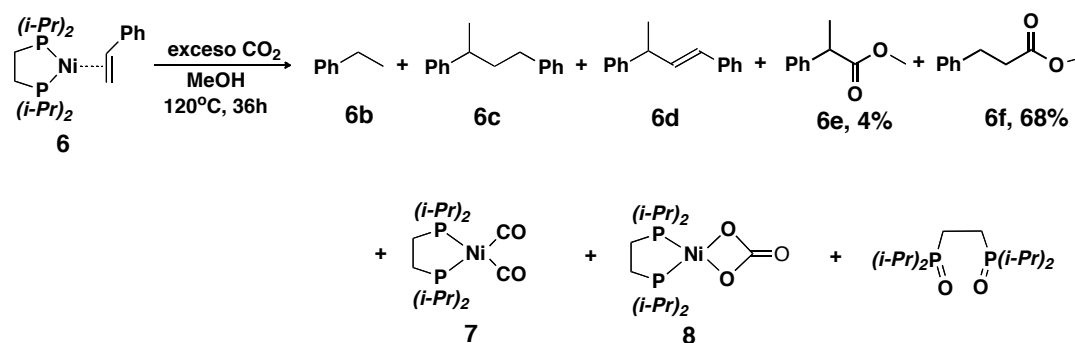
Esquema 33. Reacción de **A** con estireno para generar el compuesto **6**

A una disolución de **6** en metanol se hizo pasar una corriente de  $\text{CO}_2$  por 20 min. a temperatura ambiente, posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a 80, 100 y 120  $^\circ\text{C}$  por 36 horas. Obteniendo una conversión del 100 % a 120  $^\circ\text{C}$ . El tiempo de reacción

también fue evaluado a 20, 30 y 36 h a 120 °C, encontrándose que, los mejores resultados se generan en un tiempo de 36 h. De esta manera se fijaron las condiciones para la reacción de hidroesterificación: 36h a 120 °C, esquema 34.

Con las mejores condiciones de reacción encontradas se llevó a cabo la reacción de hidroesterificación con CO<sub>2</sub> y metanol usando el compuesto **6**, generado *in situ* a partir de

**A.**



Esquema 34. Reacción de hidroesterificación reductiva de estirenos con CO<sub>2</sub> catalizada por **A**

El crudo de la reacción que fue analizado por CG-EM y RMN, estuvo constituido por los siguientes productos de hidroesterificación: el 2-fenilpropanoato de metilo (**6e**, 4%) y el 3-fenilpropanoato de metilo (**6f**, 68%) y los subproductos **6b-6d**, esquema 31. En el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la mezcla de reacción, se observan señales asignadas a los complejos [(dippe)Ni(CO)] (**7**) (s, 73.9 ppm), [(dippe)Ni(CO<sub>3</sub>)] (**8**) (s, 86.1 ppm), y dippeO<sub>2</sub> (s, 48.4 ppm). En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} el compuesto **7** genera una señal en 204 ppm como un triplete con J<sub>CP</sub> = 4.1 Hz, asignada al grupo carbonilo y el compuesto **8** da una señal en 167.1 ppm asignada al carbono del ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Todos los productos de esta reacción fueron separados y purificados por columna cromatográfica y caracterizados completamente.

Después de probar distintas temperaturas y tiempos de reacción se eligió realizar los experimentos utilizando diferentes proporciones de estireno/ $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ . Los principales resultados de estos experimentos se resumen en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la reacción de hidroesterificación de estireno,  $\text{CO}_2$  y MeOH catalizada por **A** en distintas proporciones catalizador/sustrato

Entrada	Proporción sustrato:catalizador	Conv. (%)	b (%)	c (%) <sup>a</sup>	d (%) <sup>b</sup>	e (%)	f (%)
1	1:1	100	5	7	16	4	68
2	1:0.2	100	nd	6	29	3	62
3	1:0.1	100	11	8	60	3	21
4	1:0.01	100	13	4	73	nd	10

Rendimientos cuantificados por CG-EM. Todas las reacciones fueron realizadas en un matraz Schlenk con válvula Rotafluo usando 5 mL de MeOH/THF 8:2. <sup>a,b</sup> El % es la suma de los isómeros.  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{atm}}$ . nd= no detectado

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, al incrementar la cantidad de sustrato/catalizador el rendimiento de los ésteres disminuye. Usando 20 % mol de **A** (entrada 2) se obtienen los productos de hidroesterificación con buenos rendimientos, sólo ligeramente menores a aquéllos obtenidos en condiciones estequiométricas (entrada 1), por lo que estas condiciones serían usadas en las subsecuentes reacciones de hidroesterificación. Los bajos rendimientos observados en los productos de hidroesterificación, cuando se utilizan bajas cantidades de **A** (1 y 10%), es debido,

probablemente, a la desactivación del catalizador por la formación de los compuestos estables **7**, **8** y el  $\text{dippeO}_2$  a partir del fragmento activo  $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ . Asimismo, el compuesto dicarbonílico **7** se preparó de manera independiente y se usó en la reacción de hidroesterificación, siendo muy estable y no activo en este proceso.

Con el objeto de favorecer la hidroesterificación catalítica se estudió ésta en presencia de  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , esperando que el  $\text{Et}_3\text{SiH}$  fungiera como un aceptor de oxígeno, evitando así, la formación del dióxido de la difosfina y regenerando, nuevamente, la especie activa, promoviendo un proceso catalítico. En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de la reacción de hidroesterificación en presencia de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (entrada 1) y se compara con los obtenidos en una reacción sin  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (entrada 2).

Tabla 8. Resultados de la reacción de hidroesterificación de estireno,  $\text{CO}_2$  y MeOH catalizada por **A** con  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (entrada 1) y sin  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (entrada 2)

Entrada	Proporción sustrato:catalizador	Conv. (%)	b (%)	c (%) <sup>a</sup>	d (%) <sup>b</sup>	e (%)	f (%)
1	1:0.2	100	nd	8	30	3	59
2	1:0.2	100	nd	6	29	3	62

Estos resultados muestran que la presencia del  $\text{Et}_3\text{SiH}$  no incrementa el rendimiento en los productos de hidroesterificación.

De la misma forma, se evaluó el efecto de la presión del  $\text{CO}_2$  en este sistema y se comparó con un experimento realizado a presión atmosférica, los resultados se resumen en la tabla 9.



Tabla 9. Resultados de la reacción de hidroesterificación de estireno, CO<sub>2</sub> y MeOH catalizada por **A** a distintas presiones de CO<sub>2</sub>

Entrada	Proporción sustrato:catalizador	P <sub>CO2</sub>	Conv. (%)	b (%)	c (%) <sup>a</sup>	d (%) <sup>b</sup>	e (%)	f (%)
1 <sup>d</sup>	1:0.2	500	100	nd	8	3	15	65
2 <sup>c</sup>	1:0.2	Patm	100	nd	6	29	3	62

Rendimientos cromatográficos. El MeOH funge como reactivo y disolvente. <sup>a,b</sup> El % es la suma de los isómeros. <sup>c</sup>La reacción se realizó en un matraz Schlenk con válvula rotaflo ®. <sup>d</sup>La reacción se realizó en un reactor Parr de acero inoxidable. nd= no detectado

Estos resultados muestran que con las presiones del CO<sub>2</sub> estudiadas tampoco se afecta de manera importante a la formación de los ésteres, ya que los rendimientos generados usando 500 psi de CO<sub>2</sub> son sólo ligeramente mayores a los obtenidos con una presión atmosférica.

Hasta la fecha, éste es el primer ejemplo reportado de una reacción de hidroesterificación reductiva catalizada por un compuesto de níquel, usando sólo estireno, CO<sub>2</sub> y metanol. Una metodología similar empleada para obtener acrilato de metilo a partir del CO<sub>2</sub> y etileno, vía la metilación de una niquelalactona, fue reportada recientemente por Rieger y colaboradores,<sup>53</sup> quienes llevaron a cabo una adición oxidativa de yoduro de metilo a una niquelalactona obteniendo el éster correspondiente. Sin embargo, la reacción no es catalítica, y el acrilato de metilo sólo se obtiene en un 33% de rendimiento cuando el CH<sub>3</sub>I es usado como disolvente y reactivo. Otros sistemas sobre la síntesis de ésteres usando un alqueno, CO<sub>2</sub> y metanol con catalizadores de Rh y Ru han sido descritos en la literatura. Por ejemplo, en 1981, una patente por Rohm GmbH<sup>115</sup> reportó que la reacción de propeno, CO<sub>2</sub> y metanol en presencia de un catalizador de Ru generaba los ésteres del ácido butanoico con rendimientos de hasta el 30 %, sin embargo, el autor informó que el

grupo carbonilo podría haberse originado tanto del CO<sub>2</sub> como del metanol, observaciones similares fueron también reportadas por Markó usando catalizadores de Rh en la hidrogenación de alquenos, proceso durante el cual, también se lleva a cabo la decarbonilación de alcoholes primarios.<sup>116</sup> De esta manera, el CO puede ser originado por la activación del alcohol formando primero una especie acil, la cual es subsecuentemente atacada por el alcohol, generando así los ésteres, como se ilustra en la figura 18.<sup>117</sup> Las condiciones en las que ocurren estos procesos de Ru y Rh son a presiones de 150 a 250 bar y temperaturas de 240 a 280 °C.

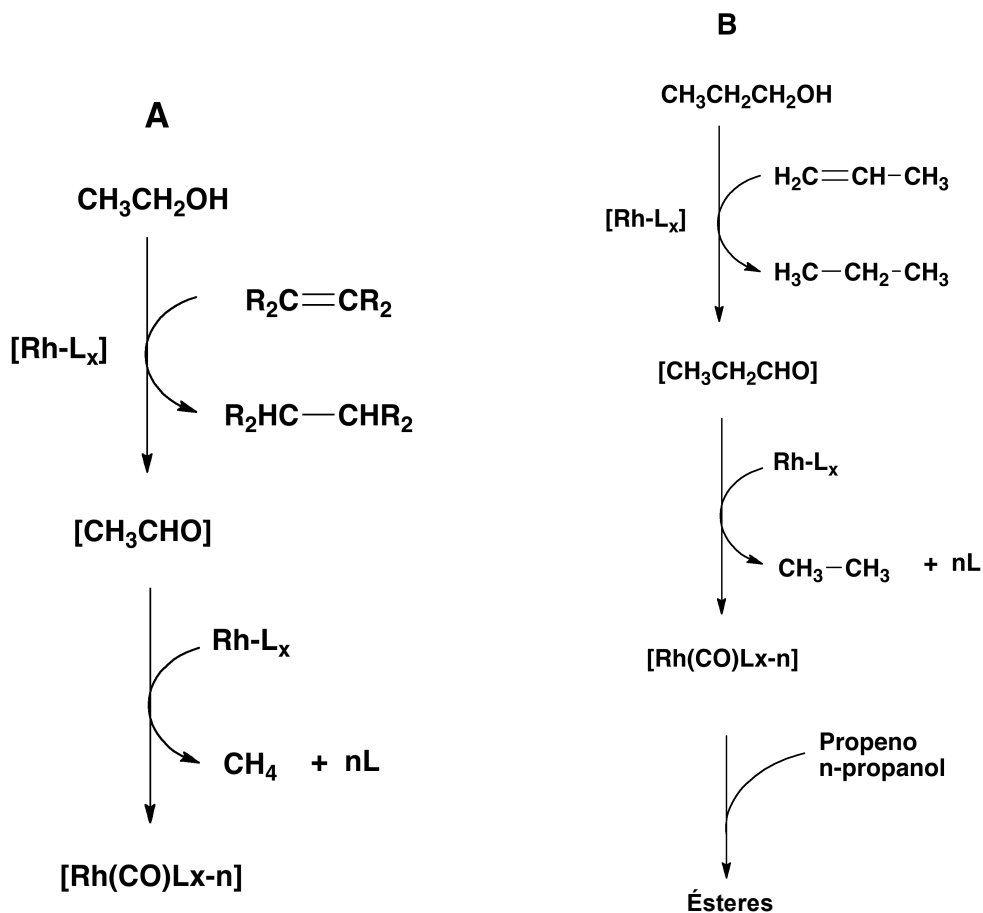
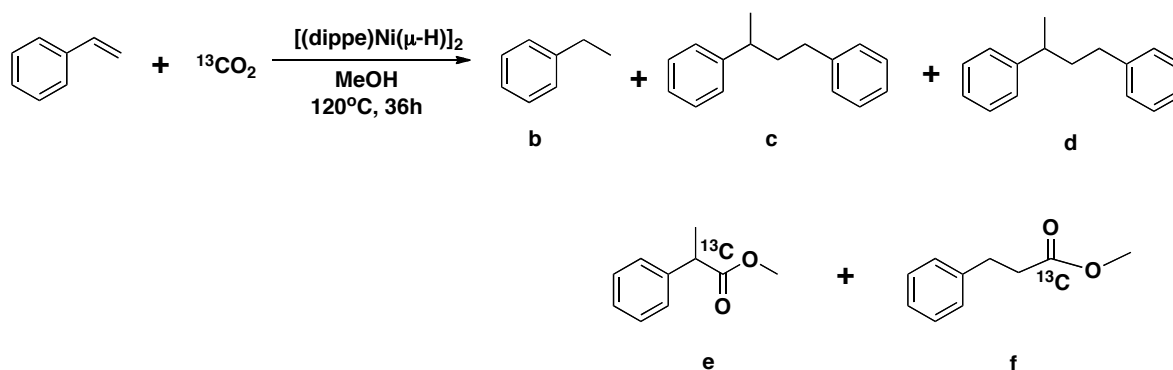


Figura 18. Decarbonilación de alcoholes primarios usando compuestos de rodio

Considerando esto y con el propósito de establecer inequívocamente que el grupo carbonilo en la reacción de hidroesterificación, catalizada por  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ , proviene del dióxido de carbono se llevó a cabo un experimento usando  $\text{CO}_2$  con marcaje isotópico de  $^{13}\text{C}$ . Este experimento se realizó en las mismas condiciones de reacción de la entrada 2 y fue estudiado por RMN y CG-MS, esquema 35.



Esquema 35. Reacción de hidroesterificación reductiva de estireno con  $^{13}\text{CO}_2$  catalizada por **A**

En el espectro de masas para ambos productos de hidroesterificación (**e** y **f**) el pico del ión molecular fue desplazado de  $m/z = 164$  ( $\text{CO}_2$ ) a  $m/z = 165$  ( $^{13}\text{CO}_2$ ), también ( $M^+ - \text{OCH}_3$ ) cambio de  $m/z = 133$  a  $m/z = 134$ . En la siguiente figura se comparan los espectros de masas correspondientes al 3-fenilpropanoato de metilo (**f**) obtenido a partir de (a)  $\text{CO}_2$  regular y (b) con  $^{13}\text{CO}_2$ .

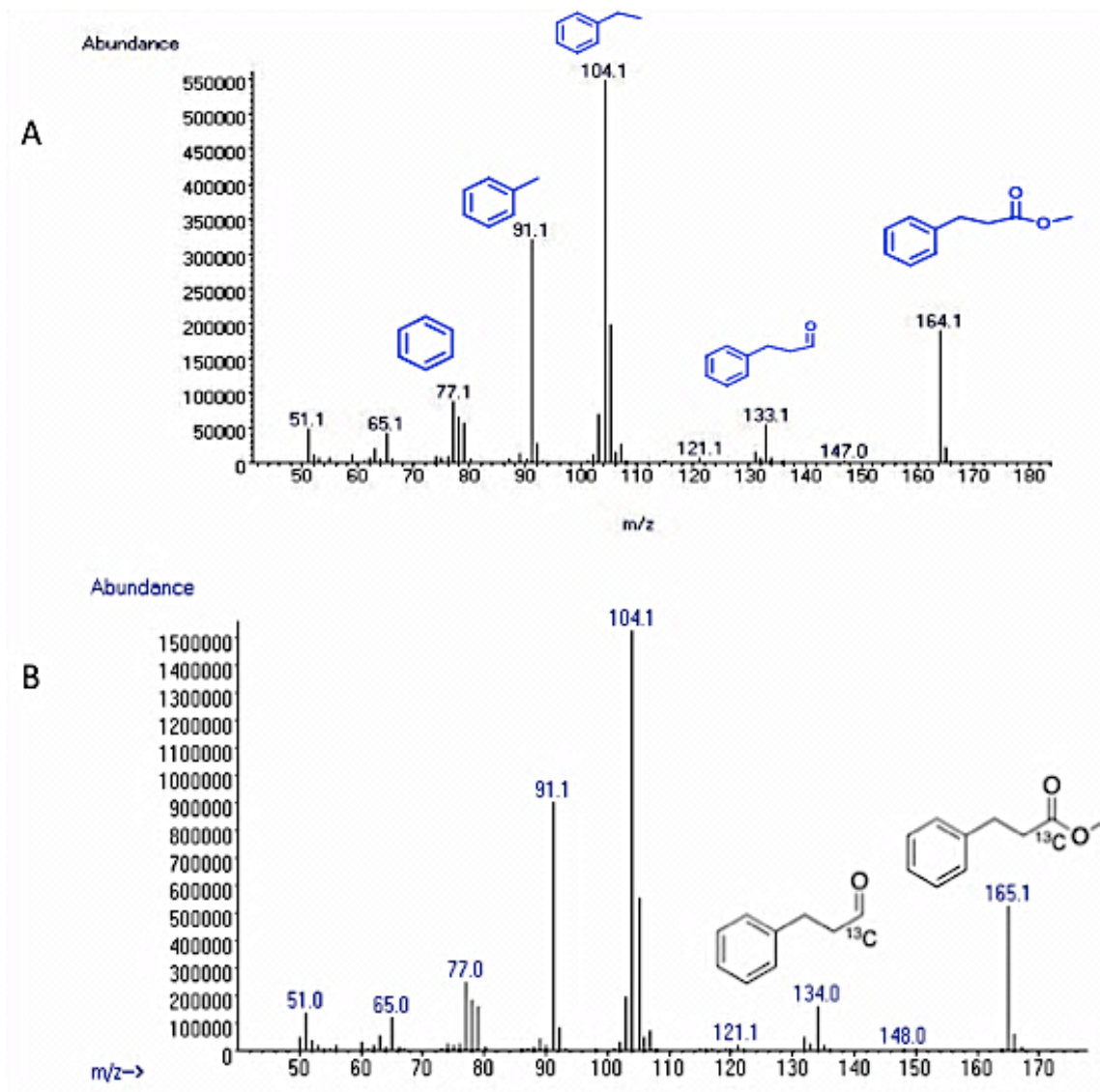


Figura 19. Espectro de masas para el 3-fenilpropanoato de metilo sintetizado a partir de estireno, metanol y (A)  $\text{CO}_2$  y (B)  $^{13}\text{CO}_2$

Estos resultados confirman que el carbonilo en el proceso de hidroesterificación proviene del  $\text{CO}_2$  como ya se había establecido. Una evidencia adicional, que confirma lo anterior, fue la que se obtuvo en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  donde la señal del grupo carbonilo incrementa considerablemente cuando se usa  $^{13}\text{CO}_2$ , figura 20.

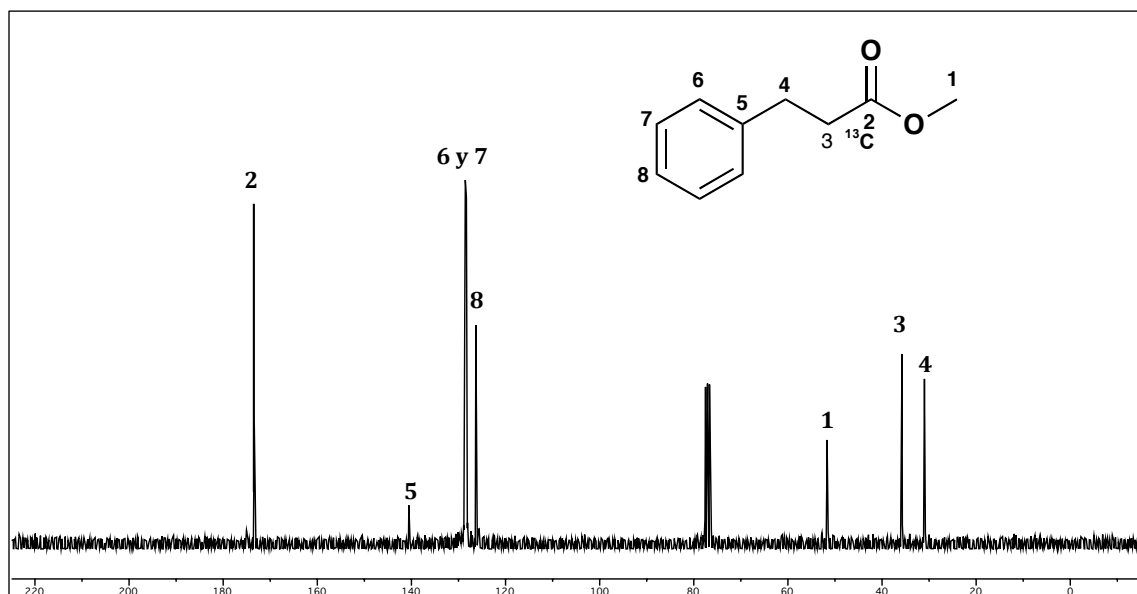
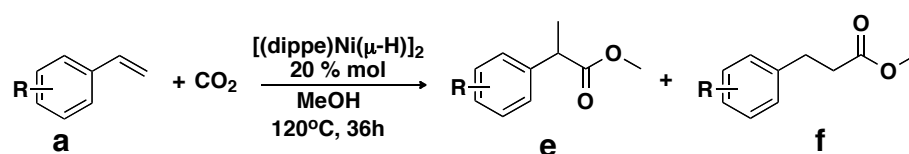
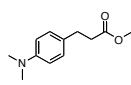


Figura 20. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del 3-fenilpropanoato de metilo sintetizado a partir de estireno, metanol y  $^{13}\text{CO}_2$  en  $\text{CDCl}_3$

Entusiasmados con estos resultados, se decidió evaluar el alcance de esta reacción, empleando una serie de diferentes estirenos sustituidos, los resultados se ilustran en la tabla 10.

Tabla 10. Reacción de hidroesterificación reductiva con estirenos sustituidos y CO<sub>2</sub> catalizada por [(dippe)Ni(μ-H)]



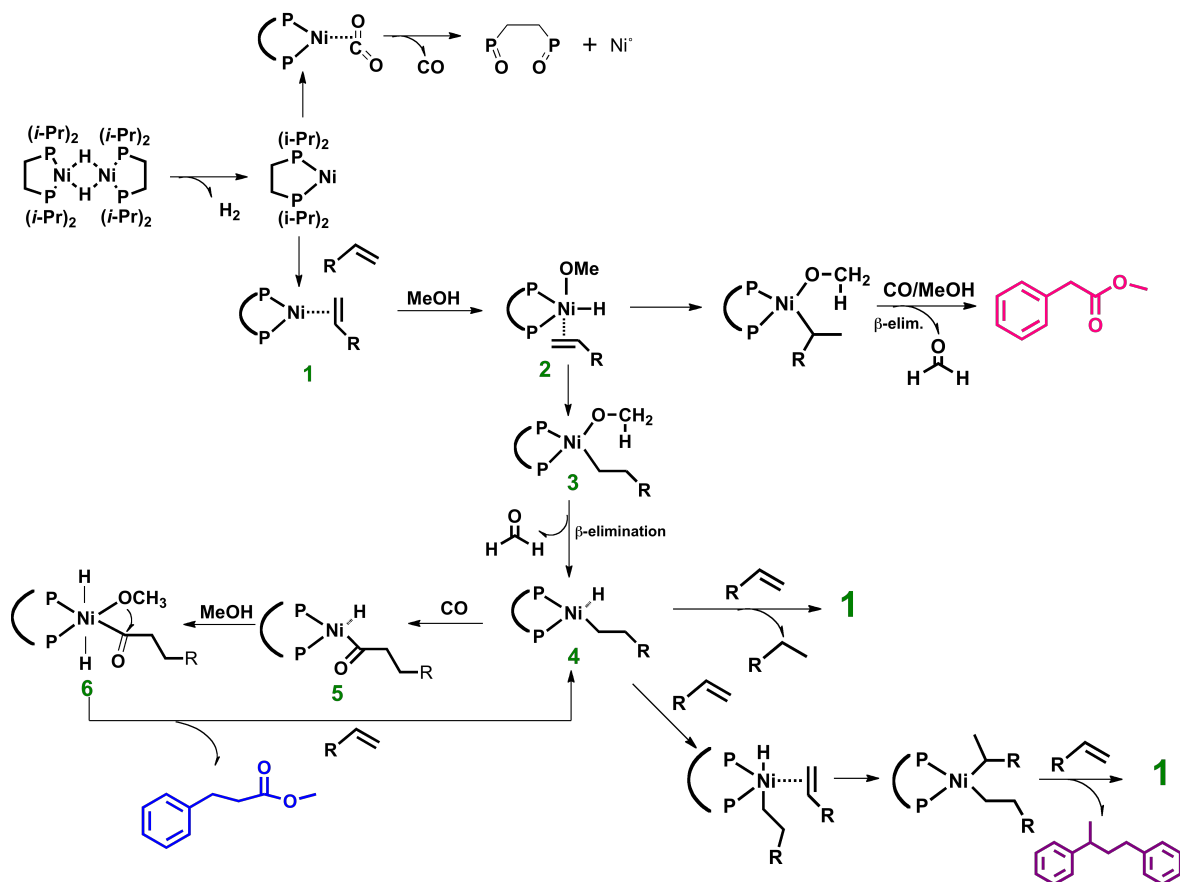
Entrada	(Grupo R)	Conv. (%)	e (%)	f (%)	TON	TOF mol/h
1	H	100	3	62	3.3	0.09
2	<i>m</i> -F	100	5	66	3.6	0.10
3	<i>p</i> -F	100	6	75	4.1	0.11
4	<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	100	3	69	3.6	0.10
5	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	100	5	71	3.8	0.11
6	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	100	5	54	3.0	0.08
7	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	100	10	46	2.8	0.08
8	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	100	7	50	2.9	0.08
9	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	100	12	51	3.2	0.09
10	<i>p</i> -OCOCH <sub>3</sub>	100	6	37	2.2	0.06
11*	<i>p</i> -COOH	100	5	32	1.9	0.05
12	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	100	nd		1.0	0.03

Los rendimientos fueron obtenidos por CG-EM. Todas las reacciones se realizaron en un Schlenk equipado con válvula rotaflo ® usando 5mL de la mezcla MeOH:THF 8:2. Las condiciones estándar usadas fueron: 1:5:P<sub>atm</sub> de [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>, estireno, CO<sub>2</sub>. \*El éster de la entrada 11 genera el mismo éster de la entrada 10. nd= no detectado.

Como se muestra en la tabla anterior, los mejores resultados fueron obtenidos con estirenos conteniendo grupos electroattractores (entradas 2-5), mientras que con grupos electrodonadores se obtienen bajos rendimientos (entradas 6-9). En todas estas reacciones hay una selectividad hacia el éster lineal lo que coincide con reportes previos,<sup>118</sup> en los cuales se informa una dependencia entre la regioselectividad y la naturaleza del ligante. Estableciéndose que los ligantes quelante tipo fosfina conducen a la estabilización del intermediario *cis*, formándose en mayor rendimiento el éster lineal. En consecuencia, el uso de ligantes monofosfina favorecen la generación de especies intermediarias *trans*, promoviendo la formación de los ésteres ramificados. Los bajos rendimientos de los ésteres en las entradas 10 a la 12 probablemente se debe a una competencia por la coordinación al centro metálico por los átomos de oxígeno y nitrógeno en el  $\pi$ -estireno.

En el esquema 36, se propone un mecanismo que incluye la formación de cada una de las especies observadas en la reacción de hidroesterificación de estireno, CO<sub>2</sub> y metanol, catalizada por el compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>.

En el mecanismo de reacción se propone la generación del formaldehído, el cual no fue identificado espectroscópicamente debido a que éste puede adoptar diversas formas poliméricas u oligoméricas insolubles, o incluso, coexistir en fase gas si se encuentra como monómero. Sin embargo, se demostró la presencia del mismo por la prueba del “ácido cromotrópico” habiéndose corroborado la presencia de formaldehído en la mezcla de la reacción de hidroesterificación.



Esquema 36. Propuesta mecanística para cada uno de los compuesto obtenidos en la reacción de hidroesterificación reductiva de estirenos

Como se puede observar, en la propuesta mecanística, esquema 36, el alcohol juega un papel muy importante en la reactividad, ya que está involucrado en los pasos de adición oxidativa y eliminación reductiva. Por lo que se estudió el efecto de éste, usando los alcoholes *i*-PrOH y EtOH, con el uso de dichos alcoholes sólo se obtuvieron como productos los oligómeros del estireno. Estos resultados se deben probablemente al impedimento estérico que presentan estos alcoholes, haciendo que la velocidad del ataque nucleofílico disminuya, como previamente ha sido observado.<sup>119</sup>



A manera de comparación, se llevó a cabo el estudio de la reacción de hidroesterificación con los estirenos sustituidos en proporciones estequiométricas y se compararon con los resultados obtenidos cuando se utiliza el 20 % mol de catalizador, tabla 11.

Tabla 11. Reacción de hidroesterificación reductiva con estirenos sustituidos y CO<sub>2</sub> catalizada por [(dippe)Ni(μ-H)]

Entrada	(Grupo R)	Proporción ustrato:catalizador	e (%)	f (%)
1	H	<b>1:1</b>	<b>4</b>	<b>68</b>
		1:02	3	62
2	<i>m</i> -F	<b>1:1</b>	<b>7</b>	<b>69</b>
		1:02	5	66
3	<i>p</i> -F	<b>1:1</b>	<b>6</b>	<b>85</b>
		1:02	6	75
4	<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	<b>1:1</b>	<b>nd</b>	<b>77</b>
		1:02	3	69
5	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	<b>1:1</b>	<b>6</b>	<b>87</b>
		1:02	5	71
6	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<b>1:1</b>	<b>8</b>	<b>54</b>
		1:02	5	54
7	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	<b>1:1</b>	<b>5</b>	<b>53</b>
		1:02	10	46
8	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	<b>1:1</b>	<b>20</b>	<b>42</b>
		1:02	7	50
9	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	<b>1:1</b>	<b>11</b>	<b>53</b>
		1:02	12	51

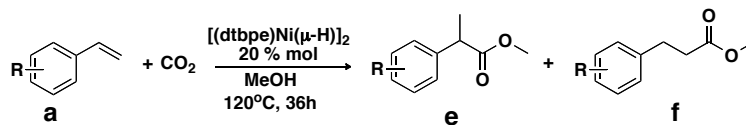
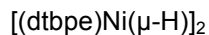
Los rendimientos fueron obtenidos por CG-EM. Todas las reacciones se realizaron en un Schlenk equipado con válvula rotaflo ® usando 5mL de la mezcla MeOH:THF 8:2.

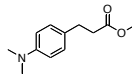
Como se puede observar en la tabla anterior, los rendimientos obtenidos usando 20% mol de catalizador en algunos casos son similares a los obtenidos en condiciones estequiométricas (entradas 1, 2 y 4) y en otros son sólo ligeramente menores.

### 6.3.3 Reacción de hidroesterificación mediada por el complejo $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$

En la sección 2.4.2 se presentó la estructura por difracción de rayos X del compuesto  $[(dtbpe)Ni(\eta^2-CO_2)]$  generada a partir de la reacción del  $[(dtbpe)Ni]_2(\eta^2, \mu-C_6H_6)$  con  $CO_2$ , como informan Hillhouse y colaboradores. Éste es uno de los pocos ejemplos de compuestos con  $CO_2$  coordinado en el modo  $\eta^2-C, O$  estabilizado por el fragmento  $[(dtbpe)Ni]$ , estudiado por difracción de rayos X. A pesar de la similitud entre los complejos  $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$  (**A**) y  $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$  (**B**), este último es notoriamente menos reactivo y no genera los productos de reducción del  $CO_2$  a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando el complejo  $[(dtbpe)Ni(\eta^2-CO_2)]$  es calentado a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  se activa el enlace  $\eta^2-CO_2$ , produciendo el compuesto dicarbonílico  $[(dtbpe)Ni(CO)_2]$  y el correspondiente monóxido de la difosfina,  $dtbpeO$ , como se mostró en la sección 6.2.

Por consiguiente, el complejo  $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$  (**B**) puede ser un buen candidato para llevar a cabo reacciones de inserción del  $CO_2$  o transferencia del  $CO$  en la reacción de hidroesterificación bajo las mismas condiciones de reacción usadas con **A**. Los principales resultados del estudio de reactividad con el compuesto **B** se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 12. Reacción de hidroesterificación reductiva con estirenos sustituidos y CO<sub>2</sub> catalizada por

Entrada	(Grupo R)	Conv.(%)	e (%)	f (%)	TON	TOF mol/h
1	H	100	6	55	3.0	0.08
2	<i>m</i> -F	100	3	64	3.4	0.09
3	<i>p</i> -F	100	4	65	3.5	0.10
4	<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	100	nd	67	3.4	0.09
5	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	100	7	68	3.8	0.10
6	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	100	2	37	2.0	0.05
7	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	100	3	38	2.1	0.06
8	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	100	4	42	2.3	0.06
9	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	100	6	38	2.2	0.06
10	<i>p</i> -OCOCH <sub>3</sub>	100	5	32	1.9	0.05
11*	<i>p</i> -COOH	100	5	29	1.7	0.05
12	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	100	nd		0.08	0.02

15

Los rendimientos fueron obtenidos por CG-EM. Todas las reacciones se realizaron en un Schlenk equipado con válvula rotaflo ® usando 5mL de la mezcla MeOH:THF 8:2. Las condiciones estándar usadas fueron: 1:5:P<sub>atm</sub> de [(dtbpe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>, estireno, CO<sub>2</sub>. \*El éster de la entrada 11 genera el mismo éster de la entrada 10. nd= no detectado.

La reacción de hidroesterificación catalizada con **B** generó los ésteres correspondientes a partir de estireno, CO<sub>2</sub> y metanol. No obstante, los resultados en la tabla 12 muestran que,

de forma general, los rendimientos con **B** son un poco más bajos que los obtenidos con **A**; y nuevamente, los estirenos con grupos electroattractores presentan los mayores rendimientos. De igual forma, en todas las reacciones estudiadas con  $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$  se obtuvo una mayor proporción de los ésteres lineales con respecto a los ésteres ramificados.

El espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de la mezcla de reacción con 1 eq de **B** y 2 eq de estireno, en metanol bajo atmósfera de  $CO_2$  a temperatura ambiente, reveló la formación del complejo  $[(dtbpe)Ni(\eta^2-C, C\text{-estireno})]$  (**9**) mostrando dos dobletes en 93.1 y 82.4 ppm, con  $J_{PP} = 68$  Hz. Cuando la mezcla de reacción es calentada a  $120^\circ C$  por 36 h se observa un consumo total del estireno junto con la producción de los compuestos de hidroesterificación **e**, **f** y los subproductos **b-d**. El espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de la mezcla, después del tiempo de reacción, presenta un singulete en 97.8 ppm asignado al compuesto  $[(dtbpe)Ni(CO_3)]$  (**10**), una señal en 94.3 ppm correspondiente al complejo  $[(dtbpe)Ni(CO)_2]$  (**11**), un singulete en 63.7 ppm asignado al  $dtbpeO_2$  y dos dobles en 62.1 y 36.4 ppm con  $J_{PP} = 44.8$  Hz del compuesto  $dtbpeO$ .

Después de realizar una separación por columna cromatográfica de la mezcla reacción con  $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$ , se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los compuestos  $[(dtbpe)Ni(CO_3)]$  (**10**) y  $[(dtbpe)Ni(CO)_2]$  (**11**).

El complejo **10** cristaliza como  $[(dtbpe)Ni(CO_3)] \cdot 2CH_3OH$  (cristales amarillos). La representación ORTEP de **10** es mostrada en la figura 20 y los datos cristalográficos son mostrados en la parte final de esta sección, tabla 13. El átomo de níquel presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada y se encuentra coordinado a la difosfina quelante  $dtbpe$  y a dos átomos de oxígeno del ion carbonato. Las distancias Ni-P (2.1642 Å promedio) y Ni-O (1.900 Å promedio) son comparables con los valores reportados para

complejos de níquel (II) con una geometría cuadrada.<sup>104, 120</sup> Las distancias y ángulos que presenta el ion carbonato en el complejo **10** son similares a las presentadas por otras estructuras con  $\text{CO}_3^{2-}$  coordinado.<sup>120-121</sup> Adicionalmente, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  confirma la presencia del ligante carbonato coordinado al centro de níquel en 169.7 ppm. En el espectro de IR se observan señales en 1663 y 1263  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al carbonato coordinado.

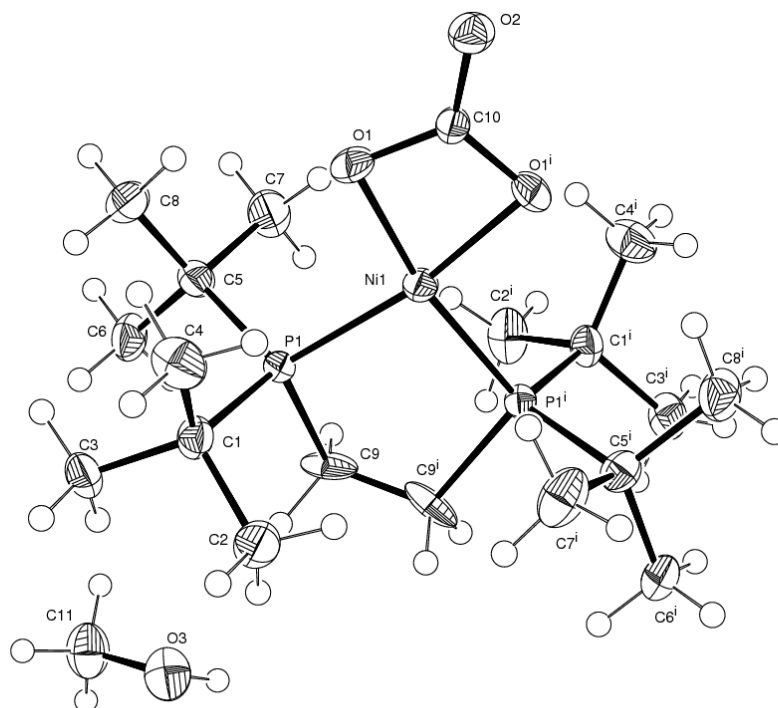


Figura 21. Representación ORTEP del complejo **10**, mostrando elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Distancias de enlace selectos (Å) : C(10)-O(1) = 1.323(4), C(10)-O(1)<sup>i</sup> = 1.323(4), C(10)-O(2) = 1.252(6), C(10)-Ni(1) = 2.296(5), O(1)-Ni(1) = 1.900(2), Ni(1)-O(1)<sup>i</sup> = 1.900(2), P(1)-Ni(1) = 2.1652(9), Ni(1)-P(1)<sup>i</sup> = 2.1652(9). Ángulos selectos (°): O(2)-C(10)-O(1)<sup>i</sup> = 124.2(2), O(2)-C(10)-O(1) = 124.2(2), O(1)<sup>i</sup>-C(10)-O(1) = 111.7(4), O(2)-C(10)-Ni(1) = 180.0, O(1)<sup>i</sup>-C(10)-Ni(1) = 55.8(2), O(1)-C(10)-Ni(1) = 55.8(2), C(10)-O(1)-Ni(1) = 89.0(2), O(1)-Ni(1)-O(1)<sup>i</sup> = 70.38(17), O(1)-Ni(1)-P(1)<sup>i</sup> = 169.61(9), O(1)<sup>i</sup>-Ni(1)-P(1)<sup>i</sup> = 99.23(9), O(1)-Ni(1)-P(1) = 99.23(9), O(1)<sup>i</sup>-Ni(1)-P(1) = 169.61(9), P(1)<sup>i</sup>-Ni(1)-P(1) = 91.16(5), O(1)-Ni(1)-C(10) = 35.19(8), O(1)<sup>i</sup>-Ni(1)-C(10) = 35.19(8), P(1)<sup>i</sup>-Ni(1)-C(10) = 134.42(2), P(1)-Ni(1)-C(10) = 134.42(2).

Los cristales incoloros del complejo **11** adecuados para difracción de rayos X se obtuvieron directamente por una cristalización espontánea de la mezcla de reacción. La representación ORTEP de este complejo se muestra en la figura 22. El complejo **11** exhibe una geometría tetraédrica alrededor del centro de níquel, el cual está coordinado a los dos átomos de P del ligante dtbpe y a dos CO terminales. El ángulo de mordida del ligante dtbpe ( $92.07(7)^\circ$ ) es similar a otros complejos<sup>31</sup> que contienen el fragmento dtbpeNi<sup>0</sup>, mientras que el ángulo OC-Ni-CO de  $108.1(3)^\circ$  es muy cercano al ángulo esperado para un tetraedro ideal. Los ángulos P-Ni-CO también corresponden con los esperados para una geometría tetraédrica,  $109.0(9)^\circ$  (promedio), y son menores que los reportados para el compuestos  $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{np}_3)]^{107}$  ( $112.70(9)^\circ$ , promedio) ( $\text{np}_3 = \text{tris}(2\text{-difenilfosfinoetil)amina}$ ). Por otro lado, la distancia del enlace Ni-CO en **11** ( $1.787 \text{ \AA}$  (promedio)) es relativamente cercana a la distancia de enlace Ni-CO del complejo  $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{np}_3)]^{107}$  ( $1.74 \text{ \AA}$ ), pero más corta que las obtenidas para  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ( $1.84 \text{ \AA}$ ) y  $[(\text{CO})_3\text{Ni}(\text{PPh}_2)_2\text{Ni}(\text{CO})_3]$  ( $1.8003(8) \text{ \AA}$ ).<sup>108</sup> Las distancias de enlace Ni-P de  $2.1652(9) \text{ \AA}$  son más cortas que las reportadas para otros compuestos de Ni(0) d<sup>10</sup> con la misma geometría tales como  $[\text{Ni}(\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3)_3\text{NO}]\text{BF}_4$  ( $2.186 \text{ \AA}$ , promedio) y  $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{np}_3)]$  ( $2.215 \text{ \AA}$ , promedio).<sup>107, 109</sup>

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **11** puro presenta una señal en  $204.6 \text{ ppm}$  como un triplete ( $J_{\text{C-P}} = 3.27 \text{ Hz}$ ), asignada al carbono del grupo carbonilo acoplado a dos fósforos equivalentes.

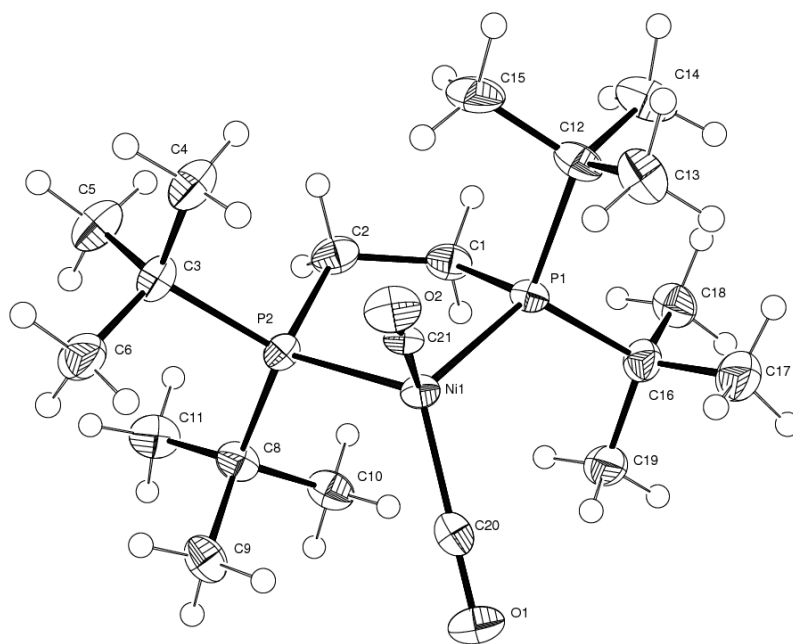


Figura 22. Representación ORTEP del complejo **11**, mostrando elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Distancias de enlace selectos (Å) : C(20)-O(1) = 1.131(10), C(21)-O(2) = 1.132(8), C(20)-Ni(1) = 1.780(8), C(21)-Ni(1) = 1.794(6), Ni(1)-P(1) = 2.2396(19), Ni(1)-P(2) = 2.2443(19). Ángulos selectos (°): O(1)-C(20)-Ni(1) = 175.9(6), O(2)-C(21)-Ni(1) = 176.9(7), C(20)-Ni(1)-C(21) = 108.1(3), C(20)-Ni(1)-P(1) = 113.9(2), C(21)-Ni(1)-P(1) = 114.6(2), C(20)-Ni(1)-P(2) = 114.9(2), C(21)-Ni(1)-P(2) = 112.7(2), P(1)-Ni(1)-P(2) = 92.07(7).

Pese a que la reacción del compuesto **B** con CO<sub>2</sub> no produce los complejos análogos **2** y **3** conteniendo el ligante dtbpe, sólo el compuesto estable [(dtbpe)Ni(CO)<sub>2</sub>], éste resultó ser activo en la reacción de hidroesterificación (*vide infra*) por lo que se propone que bajo las condiciones de reacción estudiadas posiblemente ocurre una reacción de desproporción reductiva,<sup>45a-c</sup> esto es, 2CO<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> = CO + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Esta reducción puede ocurrir vía la dimerización “head-to-tail” para formar un intermediario del tipo –C(O)-O-C(O)-O, seguido por la fragmentación de CO y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Siendo quizás este tipo de reacción la que genera al grupo carbonilo y de esta forma se explicaría la actividad de **B** en la

reacción de hidroesterificación. La propuesta de un intermediario del tipo  $\overline{\text{M}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}}$  se sustenta con lo informado por Herskovitz,<sup>45d</sup> quien reporta la reacción de  $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PMe})_3]$  con  $\text{CO}_2$  para formar un compuesto de Ir (III) con dos moléculas de  $\text{CO}_2$  unidas entre ellas y coordinadas al centro metálico.<sup>45d, e</sup> Esta propuesta es consistente con la generación de CO por la reducción del  $\text{CO}_2$  y la formación del compuesto  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_3]$ .

Con el objetivo de aislar un compuesto similar al reportado con Iridio se hizo reaccionar el complejo de platino  $[(\text{dtbpe})\text{Pt}(\mu\text{-H})_2]$  con  $\text{CO}_2$ , ya que se sabe que el platino forma compuestos más estables que el níquel, sin embargo, no se logró aislar dicha especie de platino con  $\text{CO}_2$ .

El estudio de la reactividad de los complejos **A** y **B** en la reacción de hidroesterificación con  $\text{CO}_2$ , MeOH y diversos estirenos sustituidos constituye un manuscrito publicado en: González-Sebastian, L.; Flores-Alamo, M.; Garcia, J. J. *Organometallics*, **2012**, 31, 8200-8207; mismo que se anexa en la sección de “publicaciones de esta tesis”.

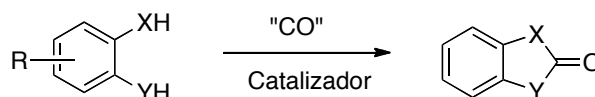


Tabla 13. Datos cristalográficos y detalles experimentales de las difracciones de rayos X de monocristal para los complejos **10** y **11**

Compuesto	<b>10</b>	<b>11</b>
Formula empírica	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> •2CH <sub>3</sub> OH	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> Ni O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Peso formula	501.24	433.17
Temperatura	126 (2) K	100(2) K
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	C2	Pna2 <sub>1</sub>
A	13.2110(13) Å	16.4750(12) Å
b	10.2690(6) Å	11.2499(8) Å
c	10.9440(10) Å	12.5950(15) Å
α	90°	90°
β	118.711(12)°	90°
γ	90°	90°
Volumen	1302.16(19) Å <sup>3</sup>	2334.4(4) Å <sup>3</sup>
Z	2	4
Densidad(calculada)	1.278 Mg/m <sup>3</sup>	1.233 Mg/m <sup>3</sup>
F(000)	544	936
Tamaño del cristal	0.4765 x 0.3469 x 0.3354 mm <sup>3</sup>	0.3657 x 0.084 x 0.0702 mm <sup>3</sup>
Intervalo de θ para colección de datos	4.61 a 68.20	4.76 a 66.59
Reflecciones colectadas	4233	5129
Reflecciones independientes	2240 [ R <sub>int</sub> = 0.0267]	2922 [ R <sub>int</sub> = 0.0539]
Completéz a theta	99.9 %	99.8 %
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Datos/ restricciones / parámetros	2240 / 2 / 144	2922 / 1 / 238
Goodness-of-fit en F <sup>2</sup>	1.048	1.027
Índices de R finales [I>2σ (I)]	R = 0.0452, R <sub>w</sub> = 0.1168	R = 6.89, R <sub>w</sub> = 0.1594
Índices de R (datos totales)	R = 0.469, R <sub>w</sub> = 0.1187	R = 8.12, R <sub>w</sub> = 0.1683
Pico mayor de difracción y hoyo	1.349 y -0.444 e.Å <sup>-3</sup>	1.577 y -0.625 e.Å <sup>-3</sup>

#### 6.4 Reacción de ciclocarbonilación con CO<sub>2</sub>

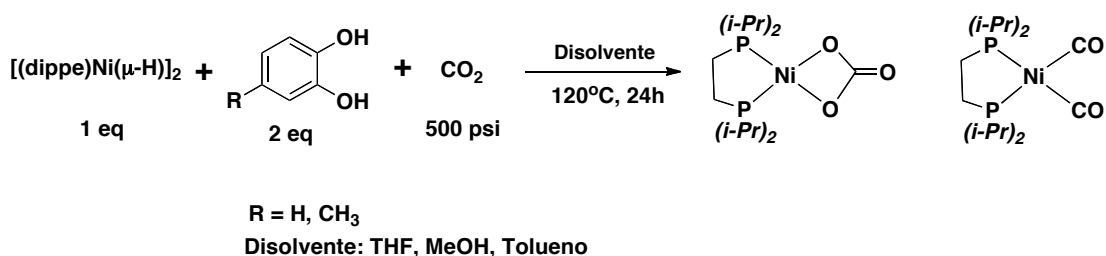
Teniendo como antecedente la formación de ésteres a partir de estireno, metanol y el CO<sub>2</sub>, como fuente del carbonilo, se estudió el siguiente tipo de sistemas de ciclocarbonilación:



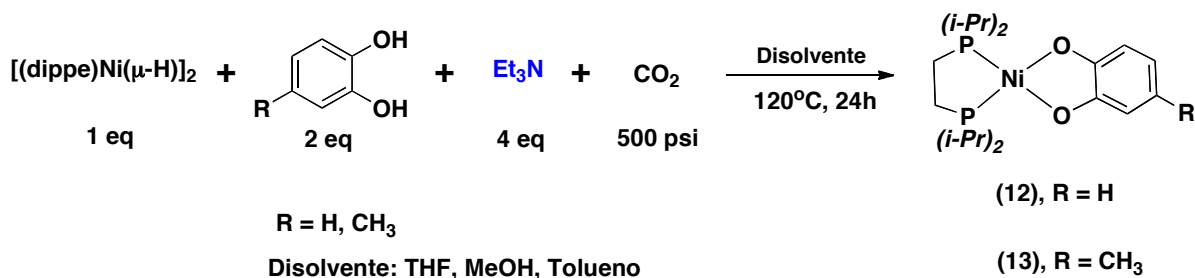
En esta reacción se plantea que el CO podría ser generado a partir de la reducción *in situ* del CO<sub>2</sub> vía el compuesto **A**, similar a lo ocurrido en la reacción de hidroesterificación.



El estudio se inició con los compuestos donde X,Y= O y R= H, CH<sub>3</sub>, tanto en condiciones estequiométricas como catalíticas. Esta reacción se evaluó primero en condiciones estequiométricas en diferentes medios de reacción. Después de 24 h de reacción se analizó el crudo de la mezcla por RMN y CG-EM. Bajo estas condiciones de reacción, en ninguno de los casos fue observado algún producto de ciclocarbonilación. En el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} sólo se observan las señales asignadas a los compuestos [dippeNi(CO<sub>3</sub>)] y [dippeNi(CO)<sub>2</sub>], previamente caracterizados, y un consumo total del precursor **A**. Cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones catalíticas, 1 y 5% mol de **A**, tampoco se observa conversión del derivado del pirocatecol (R=H, CH<sub>3</sub> X,Y=O).

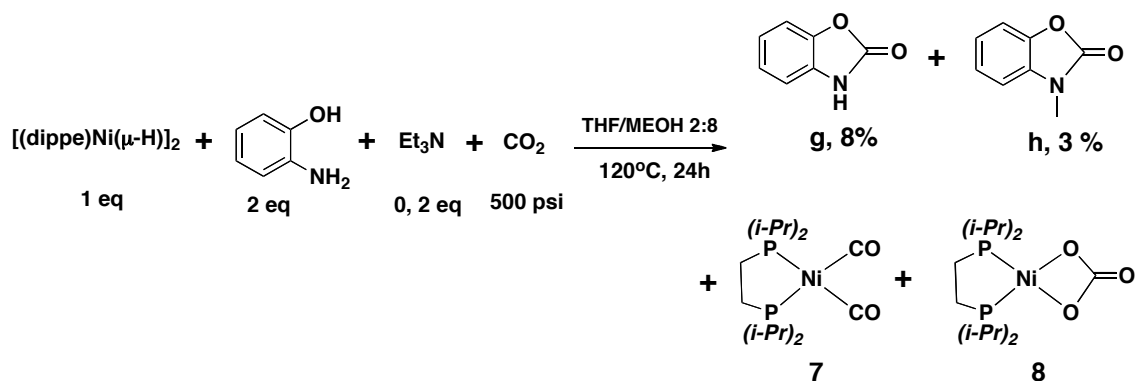
Esquema 37. Reacción general del pirocatecol y CO<sub>2</sub> con **A**

Al no observar ningún tipo de reacción entre el compuesto **A** y el compuesto orgánico se decidió agregar una base (Et<sub>3</sub>N) para generar el pirocatecolato, induciendo así su coordinación al centro metálico y, posteriormente, llevar a cabo la reacción con CO<sub>2</sub>. Esta reacción se realizó agregando los reactivos en distinto orden, no obstante, en todos los experimentos se obtuvo el mismo producto aún en distintos medios de reacción, esquema 38.

Esquema 38. Síntesis de los compuestos **12** y **13**

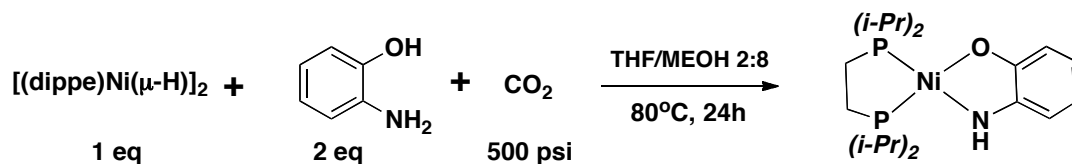
Cuando se utiliza la Et<sub>3</sub>N se generan sólo los compuestos **12** y **13**, los cuales muestran un singulete en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en 85.5 y 86.2 ppm, respectivamente. En ningún estudio se observa indicio alguno de la reacción con el CO<sub>2</sub>. Los compuestos **12** y **13** son muy estables en los diferentes medios de reacción usados, lo que impide, probablemente, la inserción del grupo carbonilo para generar el producto deseado.

El estudio se extendió al uso del 2-aminofenol en presencia de la  $\text{Et}_3\text{N}$ , esquema 39. El análisis de la mezcla de reacción por CG-EM indica la formación de los productos **g** y **h** en pequeñas cantidades con proporciones de 61:30 y rendimientos del 8 y 3 %, respectivamente. Esta reacción fue modificada utilizando distintos disolventes, temperaturas y proporciones de reactivos, con el objetivo de incrementar los rendimientos de los productos **g** y **h**, si bien es cierto, no se logró incrementar los rendimiento de estos compuestos.



Esquema 39. Reacción del 2-aminofenol,  $\text{Et}_3\text{N}$  y  $\text{CO}_2$  en presencia de **A**

Si la reacción se lleva a cabo a menores temperaturas y sin  $\text{Et}_3\text{N}$ , sólo se observa el 2-aminofenolato coordinado al centro de níquel. Este compuesto fue obtenido como un sólido cristalino verde y en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  genera dos dobletes en 90.7 y 85.3 ppm, con  $J_{\text{PP}} = 55.3$  Hz.



Esquema 40. Reacción del 2-aminofenol, **A** y  $\text{CO}_2$

### 6.5 Reacción del CO<sub>2</sub> y Et<sub>3</sub>SiH catalizada por el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>

La reacción de hidrogenación del CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> catalizada por varios complejos metálicos para generar el ácido fórmico ha sido ampliamente estudiada<sup>95</sup>, sin embargo, la reacción del CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> es termodinámicamente desfavorable por lo que se requiere un promotor (ej. KOH) para que se lleve a cabo la reacción. La reducción con hidrosilanos es una ruta alterna para reducir al CO<sub>2</sub> y sintetizar ácido fórmico, teniendo como ventaja que muchos de los hidrosilanos son baratos y fáciles de manejar. Algunos de estos hidrosilanos son obtenidos como subproductos en la industria de las siliconas. Se conoce que la reacción del CO<sub>2</sub> e hidrosilanos procede exotérmicamente, generando el silil formiato como producto, siendo éste fácilmente hidrolizado para producir el ácido fórmico. Varios sistemas de reacción usando metales de transición tales como Ir, Ru, Zr, Cu y un organocatalizador han sido reportados para la hidrosilación del CO<sub>2</sub>. No obstante, son pocos los informes sobre la síntesis de ácido fórmico a partir del CO<sub>2</sub> e hidrosilanos.

Hasta donde se sabe, no se han reportado este tipo de sistemas catalíticos usando compuestos de níquel, por lo que resultó pertinente el estudio de esta reacción con el compuesto de níquel **A**.

Por lo tanto, la reacción de hidrosilación del CO<sub>2</sub> catalizada por el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> se estudió usando Et<sub>3</sub>SiH en diferentes disolventes, los resultados generados se presentan a continuación:

Tabla 14. Resultados de la reacción de hidrosilación de CO<sub>2</sub> catalizada por el compuesto **A** en diferentes disolventes

$$\begin{array}{c}
 \text{Et}_3\text{Si-H} + \text{CO}_2 \xrightarrow[80^\circ\text{C, 22h}]{[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2, 1 \text{ mol } \%} \text{Et}_3\text{Si-O-SiEt}_3 + \text{Et}_3\text{Si-O-CH}_2\text{-O-SiEt}_3 + \text{Et}_3\text{Si-O-CH}_3 + \text{CO} \\
 \text{1s} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{2s} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{3s} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{4s}
 \end{array}$$

Entrada	Disolvente	Conv. of Si-H (%)	2s (%)	3s(%)	4s(%)
1	THF	50	35	12	3
2	Toluene	8	8	nd	nd
3	Dioxane	39	17	nd	2
4	MeCN	0	nd	nd	nd

Rendimientos cromatográficos. Todas las reacción se realizaron en un matraz Schlenk con válvula rotafllo ®. Las condiciones estándar usadas fueron: 1:100:P<sub>atm</sub> de [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>SiH y CO<sub>2</sub>. nd = no detectado.

Como se observa en la tabla anterior, cuando se utiliza un disolvente polar como el THF se obtiene una conversión moderada del Et<sub>3</sub>SiH generando los productos Et<sub>3</sub>SiOSiEt<sub>3</sub> (2s), Et<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>OSiEt<sub>3</sub> (3s), Et<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub> (4s) and CO. Los productos 3s (O-CH<sub>2</sub>-O, 5.06 ppm, s) y 4s (O-CH<sub>3</sub>, 3.46 ppm, s) fueron identificados por los resultados obtenidos en <sup>1</sup>H RMN y por su comparación con los datos reportados en la literatura. En RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} el compuesto 3s presenta una señal característica en 84.6 ppm asignada al carbono -O-CH<sub>2</sub>-O-. La formación de los compuestos 3s y 4s es interesante debido a que estas especies son propuestas como intermediarios en la reducción del CO<sub>2</sub> a metano.<sup>99, 122</sup>

La conversión del Et<sub>3</sub>SiH cuando la reacción se lleva a cabo en disolventes no polares como el tolueno es muy baja. En MeCN no se observa reacción debido, probablemente, a que el acetonitrilo es una molécula que se coordina fácilmente al centro de níquel inhibiendo la actividad catalítica. En dioxano se observa una baja conversión y una

mezcla de distintos productos por la ruptura de la molécula de este disolvente. El CO generado como producto de reducción del CO<sub>2</sub> fue encontrado coordinado en el centro de níquel generando el compuesto [(dippe)Ni(CO)<sub>2</sub>], el cual genera una señal el 73.9 ppm en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Es importante mencionar que en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} obtenido de la mezcla de reacción sólo se observa la señal debida al compuesto [(dippe)Ni(CO)<sub>2</sub>], lo que indica que muy posiblemente el compuesto de oxidación en este proceso en el disiloxano (2s) y no los óxidos de la fosfina como fue observado anteriormente, sección 6.2.

El efecto de la temperatura en esta reacción se estudio usando como disolvente THF, tabla 15, observándose que los mejores resultados se obtienen a 80 °C.

Tabla 15. Resultados del efecto de la temperatura en la reacción de hidrosilación de CO<sub>2</sub> catalizada por el compuesto

$$\begin{array}{c}
 \text{Et}_3\text{Si-H} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{THF, 22h}]{\text{[(dippe)Ni}(\mu\text{-H})_2 \\ \text{1 mol \%}} \\
 \text{1s} \qquad \qquad \qquad \text{2s} \qquad \qquad \qquad \text{3s} \qquad \qquad \qquad \text{4s}
 \end{array}$$

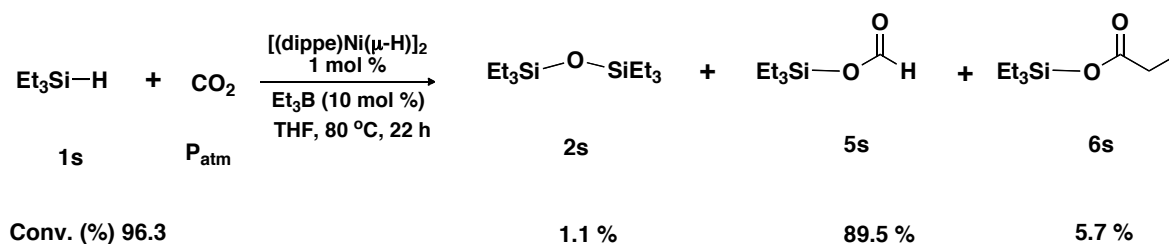
Entrada	Temperatura (°C)	Conv.(%)	2s (%)	3s(%)	4s(%)
5	80	50	35	12	3
6	100	52	47	3	2
7	120	51	47	nd	4

Rendimientos cromatográficos. Todas las reacción se realizaron en un matraz Schlenk con válvula rotaflo ®. Las condiciones estándar usadas fueron: 1:100:P<sub>atm</sub> de [(dippe)Ni(μ-H)<sub>2</sub>], Et<sub>3</sub>SiH y CO<sub>2</sub>. nd = no detectado.

El tiempo de reacción también fue evaluado con el propósito de incrementar el rendimiento del disiloxano (**2s**), sin embargo, el rendimiento de **2s** no aumenta aún con 3 días de reacción.

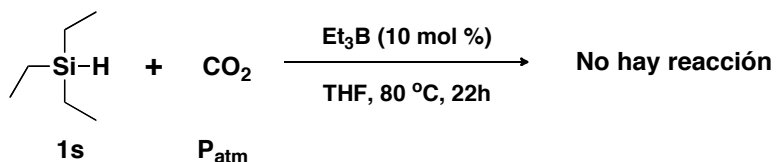
### 6.6 Reacción del CO<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>B y Et<sub>3</sub>SiH catalizada por el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>. Síntesis del silil formiato

Con el objetivo de polarizar los enlaces Si-H y C-O y con ello promover la reacción de hidrosilación se usó un ácido de Lewis (Et<sub>3</sub>B) observando que sólo en la presencia de éste se genera el silil formiato (**5s**), como se muestra a continuación:



Esquema 41. Reacción del Et<sub>3</sub>SiH, Et<sub>3</sub>B y CO<sub>2</sub> sin catalizador

Es importante mencionar que la reacción no precede sin catalizador.

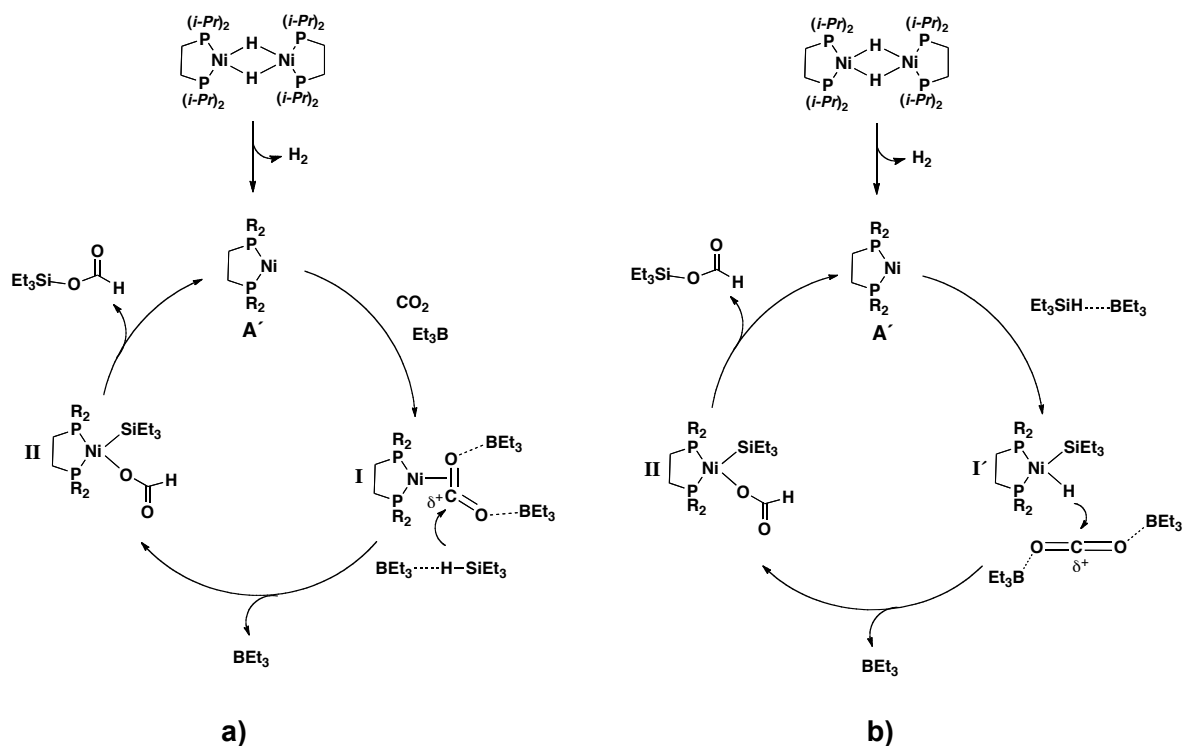


Esquema 42. Reacción del Et<sub>3</sub>SiH, Et<sub>3</sub>B y CO<sub>2</sub> sin catalizador



De este modo, es posible proponer dos mecanismos por los cuales se genera al silil formiato, esquema 43-(a): inicialmente se propone la coordinación del  $\text{CO}_2$  al centro metálico y después se genera la especie **II**, en la cual ocurre una eliminación reductiva produciendo al silil formiato y regenerando al catalizador.

O bien, esquema 43-(b): que primero se lleve a cabo una adición oxidativa del  $\text{Et}_3\text{SiH}$  en la especie de níquel y posteriormente ocurre una inserción del  $\text{CO}_2$  en el enlace Ni-H formando la especie **II**, para finalmente generar al silil formiato y a la especie catalítica por medio de una eliminación reductiva.

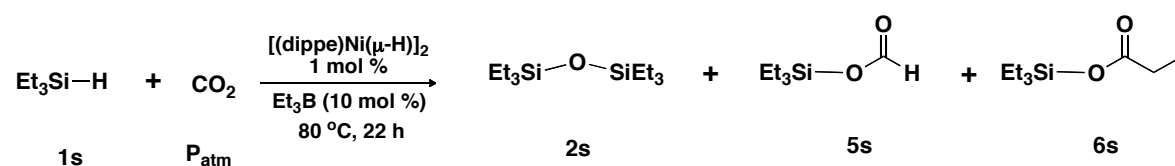


Esquema 43. Mecanismos propuestos para la formación del silil formiato a partir de  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Et}_3\text{B}$  y  $\text{CO}_2$  catalizada por **A**

Estas propuestas están sustentadas con lo reportado en la literatura.<sup>123</sup> Las especies  $R_3B\text{---}H\text{---}SiR_3$  y  $CO_2\text{---}BR_3$  han sido informadas en distintos estudios realizados sobre la activación de  $CO_2$  con silanos<sup>124</sup> y boranos.<sup>122b, 123b</sup>

La reacción de hidrosilación de  $CO_2$  se estudió en distintos disolventes, los resultados son mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 16. Resultados de la reacción de hidrosilación de  $CO_2$  con  $Et_3B$  catalizada por el compuesto **A** en diferentes disolventes



Entrada	Disolvente	Conversión (%)	<b>2s</b> (%)	<b>5s</b> (%)	<b>6s</b> (%)
1	THF	96.3	1.1	89.5	5.7
2	Tolueno	20.7	nd	10.3	10.4
3	Dioxano	87.3	3.0	76.4	7.9
4	MeCN	0	nd	nd	nd
5	NEAT	0	nd	nd	nd

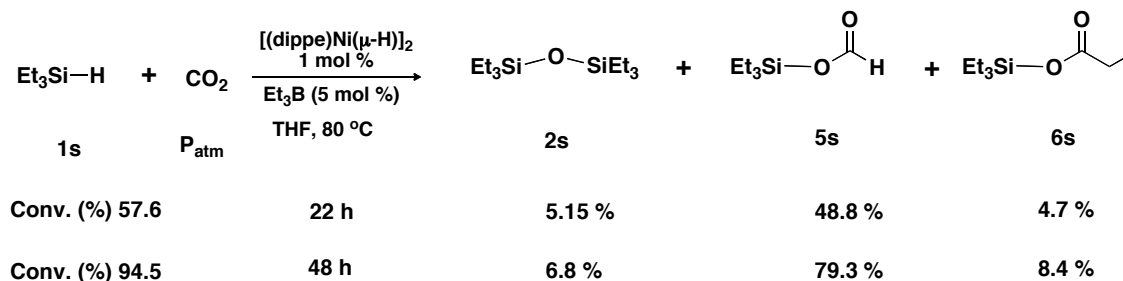
Rendimientos cromatográficos. Todas las reacciones se realizaron en un matraz Schlenk con válvula rotaflo®. Las condiciones estándar usadas fueron: 1:10:100: $P_{atm}$  de  $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$ ,  $Et_3B$ ,  $Et_3SiH$  y  $CO_2$ . nd = no detectado.

Como se observa en la tabla anterior, la naturaleza del disolvente es un factor importante para generar altas conversiones y una mayor selectividad hacia el silil formiato (**5s**). La

conversión más alta y la mayor selectividad hacia el producto **5s** fue obtenida en THF. En disolventes no polares como tolueno y en condiciones NEAT (en donde el Et<sub>3</sub>SiH actúa como sustrato y disolvente) no procede la reacción a 80 °C y 22 h. La nula conversión en MeCN probablemente se deba a que esta molécula se coordina al centro de níquel como previamente ha sido informado, inhibiendo la actividad del catalizador.

La formación de la especie **6s** puede ser explicada ya que se sabe que el Et<sub>3</sub>B es una especie que puede actuar como un agente alquilante y en el espectro de 11B de la mezcla de reacción final se observa una señal asignada al Et<sub>3</sub>B (76.6 ppm) y una pequeña señal atribuida al Et<sub>3</sub>B-O-BEt<sub>3</sub> (56.1 ppm).

Como parte de la optimización de la reacción entre el Et<sub>3</sub>SiH y el CO<sub>2</sub> catalizada por **A**, también se modificó la concentración del Et<sub>3</sub>B generándose los siguientes resultados.



Esquema 44. Efecto de la concentración del Et<sub>3</sub>B en la síntesis del silil formiato

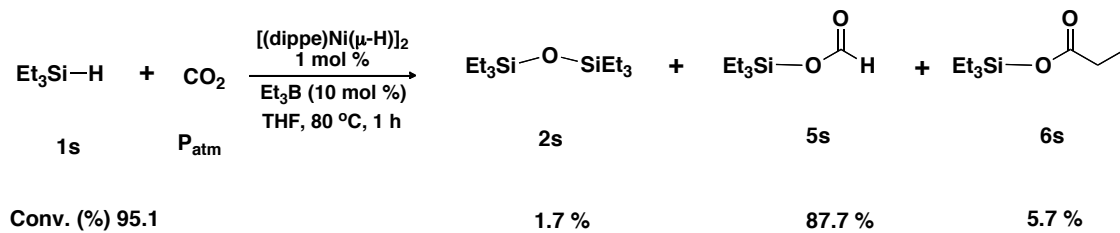
Al disminuir la cantidad del Et<sub>3</sub>B a un 5 mol % se requieren tiempos largos de reacción para obtener buenas conversiones. Algo similar sucede cuando se utiliza 0.5% mol del catalizador. El efecto de la temperatura en esta reacción se valoró usando THF, tabla 17. Los mejores rendimientos del silil formiato (**5s**) fueron obtenidos a 80 °C.

Tabla 17. Efecto de la temperatura en la síntesis del silil formiato

$\text{Et}_3\text{Si-H} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{THF, 22h}]{\begin{matrix} [(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2 \\ 1 \text{ mol \%}] \\ \text{Et}_3\text{B (10 mol \%)} \end{matrix}} \text{Et}_3\text{Si-O-SiEt}_3 + \text{Et}_3\text{Si-O-C(=O)H} + \text{Et}_3\text{Si-O-C(=O)CH}_2\text{CH}_3$					
<b>1s</b>	<b>P<sub>atm</sub></b>	<b>2s</b>	<b>5s</b>	<b>6s</b>	
Entrada	Temperatura (°C)	Conversión (%)	2s (%)	5s (%)	6s (%)
1	25	79.5	nd	79.5	nd
2	80	96.3	1.1	89.5	5.7
3	100	95.2	0.8	75.2	19.2

Rendimientos cromatográficos. Todas las reacción se realizaron en un matraz Schlenk con válvula rotaflo ®. Las condiciones estándar usadas fueron: 1:10:100:P<sub>atm</sub> de [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>B, Et<sub>3</sub>SiH y CO<sub>2</sub>.

Con las mejores condiciones encontradas, se evaluó el tiempo de reacción observándose un 95.1 % de conversión después de 1 h a 80 °C, esquema 45.



Esquema 45. Síntesis del silil formiato en las mejores condiciones encontradas

Esta reacción se estudió por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C identificándose plenamente al silil formiato (**5s**). En RMN de <sup>1</sup>H la especie H-CO-O-Si- se observa en 8.1 ppm y en RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} el carbonilo se presenta en 161.5 ppm (THF-d<sub>8</sub>). En el espectro de <sup>13</sup>C acoplado a protón el carbono del carbonilo genera un doblete con una constante de acoplamiento de J<sub>CH</sub> = 223.6 Hz, similar a la reportada previamente para el silil formiato.<sup>98</sup>

Los silanos, en general, son mucho más reactivos que los correspondientes compuestos de carbono debido a la gran polaridad que presentan los enlaces Si-X, entre otros factores. La relativa magnitud de las energías de enlace es un factor muy importante para predecir la reactividad de los silanos. Así, la hidrosilación del CO<sub>2</sub> con el Et<sub>3</sub>SiH es un proceso termodinámicamente favorable, ya que se forma un enlace de mayor energía Si-O a expensas de uno más débil (Si-H).

Tabla 18. Energías de enlace kJ/mol<sup>125</sup>

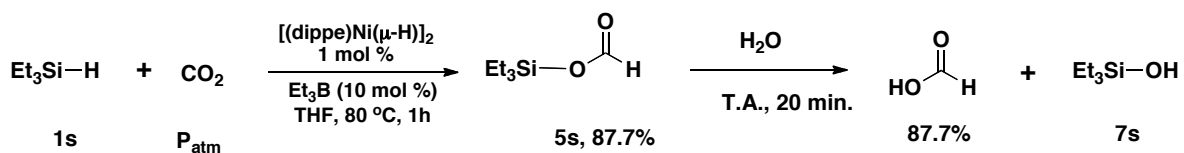
X	C	Si	H	F	Cl	Br	I	O-	NR <sub>2</sub>
C-X	368	360	435	453	351	293	216	360	305
Si-X	360	340	<b>393</b>	<b>565</b>	381	310	234	<b>452</b>	322

La formación del silil formiato es interesante ya que puede servir como un versátil agente formilante y por esta vía se puede usar al CO<sub>2</sub> como materia prima en la síntesis de una gran variedad de compuestos de valor agregado.

### 6.7 Síntesis del ácido fórmico, del formiato de potasio y de ésteres a partir del silil formiato

El silil formiato puede ser fácilmente hidrolizado para generar al ácido fórmico, lo cual constituye una aproximación viable para generar este ácido a partir del CO<sub>2</sub>. El ácido fórmico es una materia prima importante para la producción de ésteres y metanol.

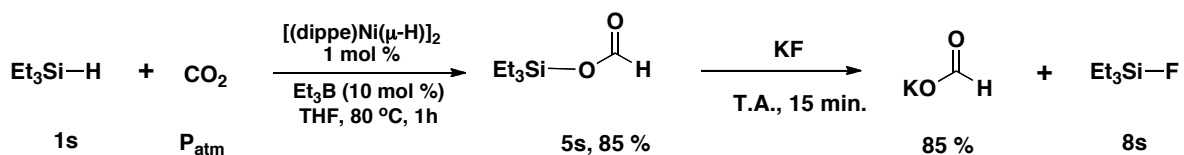
La reacción completa para generar HCOOH a partir del CO<sub>2</sub>, EtSiH y H<sub>2</sub>O catalizada por el compuesto **A** se lleva a cabo en 1.2 h con rendimientos arriba del 80 %, esquema 46.



Esquema 46. Hidrólisis del silil formiato para generar ácido fórmico

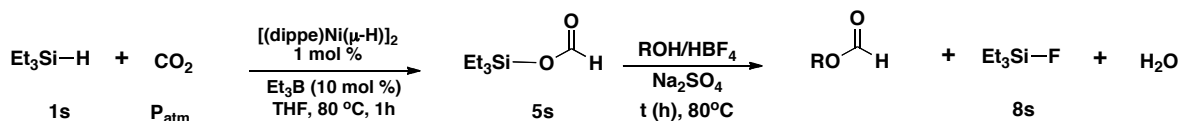
Esta reacción fue estudiada por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}$ . La hidrólisis del silil formiato es completa después de 20 minutos a T. A., generándose el ácido fórmico y el silanol como subproducto. El ácido fórmico presenta señales en RMN de  $^1\text{H}$  en 11.23 y 8.05 ppm y en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en 163.1 ppm (THF- $d_8$ ). El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  acoplado a protón muestra un doblete con una constante de  $J_{\text{CH}} = 213.7$  Hz, la cual es menor a la constante que presenta el silil formiato.

El formiato de potasio puede ser generado fácilmente a partir del silil formiato y el fluoruro de potasio como se muestra en la siguiente reacción:





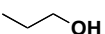
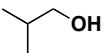
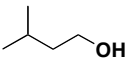
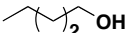

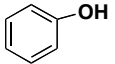
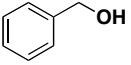
Esquema 47. Síntesis del formiato de potasio a partir de silil formiato y KF

Empleando una metodología similar también se sintetizaron los ésteres de diferentes alcoholes primarios (síntesis *one-pot*), esquema 48.

Esquema 48. Reacción *one-pot* para generar los ésteres correspondientes a partir del silil formiato,  $\text{HBF}_4$  y un alcohol

Esta reacción se extendió usando diferentes alcoholes primarios, tabla 19. La reacción es completa con respecto a la conversión del silil formiato. Adicionalmente, también se obtiene algunos subproductos comunes debido al proceso de esterificación de alcoholes. Cabe mencionar que el alcohol se coloca en exceso (3 eq) por lo que todo el silil formiato se transforma al éster correspondiente.

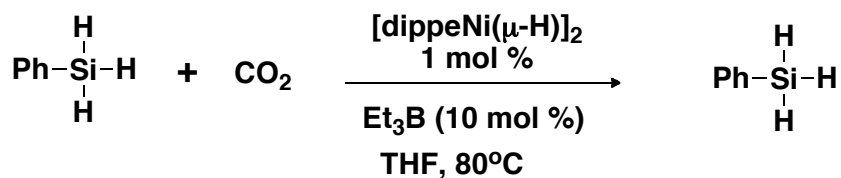
Tabla 19. Resultados de la reacción del silil formiato con alcoholes y  $\text{HBF}_4$

Entrada	alcohol	t (h)	Conversión 5s (%)	 a partir de 1s (%)
1	$-\text{OH}$	0.1	100	85
2		1	100	83
3		1	100	86
4		0.5	100	89
5		1	100	87
6		1	100	84
7		1	100	86
8		0.5	100	84
9		0.2	100	89

Los rendimientos fueron cuantificados por RMN y CG-EM. Todas las reacción se realizaron en un matraz Schlenk con válvula rotaflo ®. Las condiciones estándar usadas fueron: 1:10:100: $P_{\text{atm}}$  de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ ,  $\text{Et}_3\text{B}$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$  y  $\text{CO}_2$ . En el segundo paso se agregaron 3:1 de alcohol y  $\text{HBF}_4$  con respecto al  $\text{Et}_3\text{SiH}$ .

Hasta donde se tiene conocimiento, la generación de ésteres a partir de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$  y un catalizador de níquel no ha sido reportado, siendo este proceso novedoso.

Continuando con el estudio sobre la reacción de hidrosilación del  $\text{CO}_2$ , catalizada por el complejo **A**, también fue usado el fenilsilano ( $\text{PhSiH}_3$ ). La reacción de hidrosilación con este último se estudió, en una primera aproximación, en las mismas mismas condiciones de reacción encontradas con el  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , esquema 49.



Esquema 49. Reacción del  $\text{PhSiH}_3$  y  $\text{CO}_2$  catalizada por el complejo **A**

El proceso de hidrosilación de  $\text{CO}_2$  con  $\text{PhSiH}_3$  fue estudiado a diferentes tiempos de reacción: 1 h, 6 h, 22 h y, bajo estas condiciones, no fue observado ningún producto de inserción de  $\text{CO}_2$  similar al generado con el  $\text{Et}_3\text{SiH}$ .

En este contexto, la reactividad que presenta el  $\text{PhSiH}_3$  comparada con el  $\text{Et}_3\text{SiH}$  en este sistema específico es muy diferente.



## **7. Conclusiones**

## 7. Conclusiones

Fue posible la reducción del  $\text{SO}_2$  a  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  con los complejos  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (**A**) y  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (**B**) a bajas temperaturas obteniendo compuestos estables del tipo  $[(\text{P-P})\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ . El compuesto obtenido  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)]$  (**1**) se caracterizó inequívocamente por las técnicas espectroscópicas estándar y por difracción de rayos X de monocristal. La reactividad observada entre el  $\text{SO}_2$  y los sistemas **A** y **B** constituye uno de los pocos ejemplos reportados hasta la fecha.

La reacción del compuesto **A** con dióxido de carbono permitió el proceso de reducción del  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  generando los complejos  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dippe})]$  (**2**) y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})(\text{dippe}=\text{O})]$  (**3**), en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica. Los compuestos **2** y **3** fueron aislados, purificados y caracterizados, completamente, por las técnicas espectroscópicas estándar. Adicionalmente, el compuesto **2** fue caracterizado por difracción de rayos X de monocristal.

La reactividad del  $\text{CO}_2$  con el compuesto análogo **B** generó el compuesto estable de  $\text{Ni}(0)$  con modo de coordinación  $\eta^2\text{-CO}_2$ ,  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)]$ , el cual produce el compuesto de reducción  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  con calentamiento. Ambos compuestos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas estándar.

La reactividad del  $\text{CO}_2$  frente a los compuestos análogos **A** y **B** mostró que la activación de esta molécula depende, en forma importante, del tipo de sustituyentes que se encuentran en la fosfina.

La activación del  $\text{CO}_2$  con los compuestos **A** y **B** permitió utilizar al  $\text{CO}_2$  como una fuente de carbono en la reacción de hidroesterificación reductiva de estirenos y metanol

catalizada por **A** y **B**. En este proceso se utiliza al  $\text{CO}_2$  como fuente de carbonilo y al metanol como agente reductor y agente metoxilante. La reacción de hidroesterificación de estirenos con  $\text{CO}_2$  y metanol generó los productos de esterificación con rendimientos de moderados a buenos en una reacción sin precedentes. Los mejores resultados en los productos de hidroesterificación fueron obtenidos con el complejo con sustituyentes isopropilos,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ , y con estirenos sustituidos con grupos electroattractores. El éster lineal en todos los casos se obtuvo con mayor rendimientos con respecto al éster ramificado, debido al uso de fosfinas quelato. El proceso de hidroesterificación mostró ser altamente dependiente del alcohol usado, siendo sólo posible en presencia de metanol.

En esta reacción también se generaron los subproductos de los compuestos de níquel,  $[(\text{P-P})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  y  $[(\text{P-P})\text{Ni}(\text{CO})_3]$  (P-P) = dippe, dtbpe, los cuales fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas estándar. Dichos compuesto son los responsables finales de la desactivación del catalizador.

Los compuestos con grupos *ter*-butilos,  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  y  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_3]$  fueron también estudiados por difracción de rayos X de monocristal.

Finalmente, el compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  catalizó la reacción de reducción del  $\text{CO}_2$  por el  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , formando el disiloxano correspondiente,  $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$ , y los productos de reducción  $\text{Et}_3\text{SiOCH}_2\text{OSiEt}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{SiOCH}_3$  y  $\text{CO}$ .

La reacción de hidrosilación del  $\text{CO}_2$  y  $\text{Et}_3\text{SiH}$  en presencia de un ácido de Lewis ( $\text{Et}_3\text{B}$ ) produce al silil formiato como producto de reducción del  $\text{CO}_2$  en buenos rendimientos.

El silil formiato como materia prima forma fácilmente al ácido fórmico en la presencia de agua y al formiato de potasio cuando se utiliza una sal, KF. También se llevó a cabo una reacción “*one-pot*” para formar ésteres usando silil formiato, alcoholes primarios y  $\text{HBF}_4$  con conversiones cuantitativas.

## **8. Parte experimental**

## 8. Parte experimental

### 8.1 Consideraciones generales

Al menos que se especifique lo contrario, todas las manipulaciones fueron realizadas siguiendo las técnicas Schlenk y todas las reacciones se prepararon dentro de una caja de guantes en condiciones inertes. Caja de guantes MBraun bajo atmósfera de argón (Praxair, 99.998%) y condiciones de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> < 1 ppm. Los experimentos de catálisis usando presiones de CO<sub>2</sub> mayores a la P<sub>atm</sub> se realizaron en reactores de acero Parr (T-16SS) de 300 mL. Todos los experimentos, excepto que se especifique otra cosa, se realizaron en matraces Schlenk con válvula Rotaflo y/o en tubos de RMN con válvula Young. Todos los disolventes utilizados (J. T. Baker o Fisher Scientific) fueron grado reactivo y se les secó de acuerdo con las técnicas estándar reportadas. Asimismo todos los disolventes y reactivos líquidos fueron desgasificados antes de su uso, tanto por destilación/purificación bajo atmósfera inerte como por desgasificación en línea de vacío. El acetonitrilo, acetona, metanol, etanol e isopropanol fueron secados mediante métodos estándar y almacenados sobre malla molecular de 4 Å bajo atmósfera de argón. El 1, 4-dioxano (J.T Baker) fue adquirido en grado reactivo y fue secado y desoxigenado por destilación una vez que su disolución con benzofenona/sodio se tornó de color púrpura. El THF y hexano fueron purificados por una columna, utilizando un purificador IT Pure-Solv 400 Solvent Purification System. El tolueno fue refluído sobre sodio metálico durante un día bajo atmósfera de argón para asegurar una completa sequedad. Todos los estirenos utilizados, Et<sub>3</sub>SiH, Et<sub>3</sub>B y estándares fueron provistos por Aldrich y fueron almacenados dentro de la caja de guantes seca para su uso. Los disolventes deuterados en las determinaciones de RMN fueron provistos por Cambridge Isotope Laboratories y fueron almacenados sobre malla molecular 4 Å al menos durante 24 h antes de su uso dentro de

la caja de guantes. La difosfina quelato  $[(i-Pr)_2P-CH_2-CH_2-P(i-Pr)_2]$  (1, 2-bis-diisopropilfosfinoetano, dippe)<sup>126</sup> fue sintetizada mediante la reacción del 1, 2-bis-diclofosfinoetano (Aldrich) y una disolución de cloruro de isopropilmagnesio (2.0 M) en THF (Aldrich). El ligante análogo,  $[(t-Bu)_2P-CH_2-CH_2-P(t-Bu)_2]$  (1, 2-bis-di-terbutilfosfinoetano, dtbpe)<sup>127</sup> fue sintetizado mediante la misma metodología empleando una disolución de cloruro de *ter*-butil magnesio. El complejo de níquel,  $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$  (**A**) y su análogo  $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$  (**B**) fueron preparados a partir de la reacción de sus derivados  $[(dippe)NiCl_2]$  y  $[(dtbpe)NiCl_2]$  y una disolución del súper-hidruro (LiHBEt<sub>3</sub>) en hexanos, de forma similar al procedimiento informado.<sup>128</sup>

Todos los reactivos, filtros y materiales cromatográficos (sílica, alúmina o celita) fueron utilizados en grado reactivo. La celita, sílica y alúmina fueron secados por calentamiento a 200 °C con vacío por 20 h y almacenados en la caja de guantes. Todos los complejos organometálicos derivados, así como orgánicos producidos, fueron purificados mediante cristalización y/o cromatografía en columna. Las reacciones de catálisis en reactores Parr y matraces Schlenk fueron cargadas dentro de la caja seca y los crudos de cada reacción fueron analizados mediante CG-EM inmediatamente después de abrirlos y exponerlos al aire. Las conversiones fueron determinadas con base en la integración de áreas en el correspondiente cromatógrama. Los tiempos de retención de los reactivos, y la mayoría de los productos, fueron comparados contra estándares puros de cada material. Los espectros de RMN de los complejos y productos orgánicos obtenidos en este trabajo fueron adquiridos a temperatura ambiente usando un espectrómetro Varian Unity Inova de 300 Hz y/o 400 Hz. Los espectros de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si de los complejos sintetizados se obtuvieron de disoluciones concentradas de los compuestos puros en THF-*d*<sub>6</sub>, benceno-*d*<sub>6</sub>, tolueno-*d*<sub>8</sub>, metanol-*d*<sub>4</sub>, acetona-*d*<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Todas las muestras y reacciones sensibles al aire realizadas en este trabajo fueron manipuladas bajo atmósfera inerte y fueron cargadas en tubos de RMN WILMAD de pared delgada (0.33 mm)

equipados con válvulas Young, y de así requerirlo, las reacciones fueron calentadas en baños de aceite de silicón a la temperatura adecuada para cada experimento. Los desplazamientos químicos en RMN de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm) están reportados con respecto a la resonancia de protón del residuo prótico de los disolventes deuterados empleados. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  acoplado o desacoplado a protón de cada muestra están referidos con respecto a la señal de carbono de cada disolvente. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  están referidos con la referencia externa de una disolución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , al 85%. Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  están referenciados con respecto al  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . Las determinaciones por CG-EM se obtuvieron en un equipo Varian Saturn 3 equipado con una columna capilar de 30 m (DB-5MS). Análisis adicionales de espectrometría de masas de los productos puros se realizaron también por la USAI-UNAM en la modalidad de ionización electrónica (EM-IE<sup>+</sup>), empleando un espectrómetro Thermo-Electron DFS. Los espectros de infrarrojo reportados en este trabajo fueron determinados empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1600 FT. De los compuestos de Ni(0) no se obtuvieron análisis elementales, debido a la extrema sensibilidad de estos al aire. En el caso de los análisis elementales de los compuesto de Ni(II) se llevaron a cabo por la USAI-UNAM. Las estructuras de rayos X de monocristal de los compuesto **1**, **2**, **10** y **11** fueron obtenidas entre 100-130 K empleando un difractor Oxford Diffraction Gemini "A" CCD con radiación monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5818 \text{ \AA}$ ).

## 8.2 Reacción del [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**A**) con SO<sub>2</sub>. Síntesis del [(dippe)Ni(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] (**1**)

Una disolución del complejo (**A**) (100 mg, 0.16 mmol) en tolueno (5 mL) fue cargada en un matraz Schlenk con válvula rotaflo®, equipado con un agitador magnético. La mezcla

se enfrió en un baño de acetona-hielo seco y a esa temperatura se pasó atmósfera de SO<sub>2</sub> a través de la disolución. Después de 5 min con un flujo de SO<sub>2</sub> se observó un cambio en el color de la mezcla de rojo vino a naranja-café. La disolución fue constantemente agitada por 15 min a -78 °C y entonces se dejó que alcanzara gradualmente la temperatura ambiente. Durante este tiempo y bajo atmósfera de SO<sub>2</sub> el color de la disolución cambió de naranja-café a un rojizo-café. Después de una hora, a temperatura ambiente, con agitación constante, el disolvente fue evaporado en una línea de vacío generando un sólido rojo-café, el cual fue secado por 6 h con vacío. Rendimiento de **1**: 70 %. A. E (%) para **1**, calculado como C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 37.25; H, 7.21; O, 11.45. Encontrado: C, 37.21; H, 7.18; O, 11.29. Asignaciones de RMN para **1**: RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (22°C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 91.5 (d, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>, J<sub>P-P</sub> = 41.1 Hz), 85.5 (d, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>, J<sub>P-P</sub> = 41.1 Hz). RMN de <sup>1</sup>H (22°C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.35-1.77 (m, CH, CH<sub>2</sub>, 8H), 1.5-1.28 (m, CH<sub>3</sub>, 24H). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (22°C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 26.8 (d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J<sub>C-P</sub> = 26.9 Hz), 25.1 (d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J<sub>P-P</sub> = 21.6 Hz), 22.9 (dd, (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J<sub>C-P</sub> = 29.4, 13.9 Hz), 19.0 (dd, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J<sub>C-P</sub> = 64, 1.9 Hz), 19.0 (d, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J<sub>C-P</sub> = 48, 1.1 Hz), 18.9 (dd, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J<sub>C-P</sub> = 28.1, 9. Hz). El espectro de IR fue obtenido en pastilla de KBr y mostró bandas en 1464, 1412, 1387, 1367, 1257, 1139, 1030, 908, 883, 656 cm<sup>-1</sup>. De este compuesto se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X (*vide infra*). Una señal en 48.8 ppm en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del crudo de la reacción fue identificada como el dióxido de la difosfina (dippeO<sub>2</sub>). También fue observada una señal ancha en 70.3 ppm atribuida a un intermediario desconocido del compuesto de níquel con el SO<sub>2</sub> coordinado.



### 8.3 Síntesis independiente del compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ (1) con $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

El complejo **1** fue preparado de forma independiente por la reacción del  $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$  y la sal de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . En un matraz Schlenk de 25 mL se cargó  $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$  (150 mg, 0.38 mmol),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (150 mg, 0.38 mmol) y agua destilada (10 mL). La mezcla de reacción fue agitada y calentada a reflujo por 12 h. Después de este tiempo se obtuvo una disolución color naranja-café. El complejo **1** fue extraído con acetato de etilo y se cristalizó de una disolución de acetato de etilo concentrada y enfriada a 5 °C. El compuesto **1** fue obtenido como cristales amarillos, los cuales fueron filtrados y lavados con hexano seco. Rendimiento de **1** por esta vía: 85%. Los cristales puros fueron analizados por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para corroborar todos los datos mostrados anteriormente (*vide supra*).

### 8.4 Reacción del compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (A) con $\text{CO}_2$ . Síntesis de $\{[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})\}$ (2), $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})(\text{dippe}=\text{O})]$ (3), $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ (4) y $(\text{dippeO}_2)$ (5)

Una disolución de **A** (100 mg, 16 mmol) en tolueno (4 mL) fue colocada en un matraz Schlenk con válvula rotaflo® de 25 mL. La disolución fue agitada y un flujo de gas de  $\text{CO}_2$  se hizo pasar a través de ésta, a temperatura ambiente, durante una hora. En este tiempo, la disolución cambió de color gradualmente de rojo vino a café. Después el disolvente fue removido usando una línea de vacío obteniéndose un sólido color café, el cual fue secado totalmente por 6 h a vacío. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR, en tolueno- $d_8$ , de esta muestra generó varias resonancias asignadas a 4 diferentes compuestos. La muestra ya en el tubo de RMN fue calentada a 65 °C en un baño de

aceite de silicón por 5 días y fue monitoreada por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Uno de los productos cristalizó después de dos días de calentamiento obteniéndose cristales incoloros, estos fueron separados por una simple decantación. Los cristales incoloros con una forma de láminas triangulares fueron encontrados adecuados para su estudio por difracción de rayos X e identificados como  $\{[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})\}$  (**2**). Los cristales de **2** resultaron ser muy poco solubles en diferentes disolventes, tales como tolueno, THF, benceno, acetona y etanol. Rendimiento de **2**: 22.3 %. Asignaciones de RMN para **2**: en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (22°C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  61.1 (d,  $\text{P}(\text{i-Pr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{i-Pr})_2$ ,  $J_{\text{P-P}} = 9.8$  Hz), 39.1 (t, ( $\mu\text{-P}(\text{i-Pr})_2$ ,  $J_{\text{P-P}} = 9.8$  Hz); en RMN de  $^1\text{H}$  (22 °C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  2.2-1.9 (m, CH, 12H), 1.8-1.1 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , 84H). El espectro de IR fue obtenido en disolución (tolueno); observándose una señal intensa en  $1902\text{ cm}^{-1}$  y asignada al  $\nu_{\text{C=O}}$ .

Después de haber calentado la mezcla de reacción por 5 días a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  y analizarla por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  fueron observadas señales debidas a los mismos 4 productos antes identificados. De esta manera, el disolvente fue removido de la mezcla de reacción generándose un residuo café, a éste último se le agregaron 5 mL de etanol e inmediatamente se formó un sólido blanco y una disolución color café. El sólido fue filtrado, lavado con etanol y secado a vacío por 6 h. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de este sólido mostró las mismas señales del compuesto **2**. Las aguas madres fueron evaporadas a sequedad y el residuo fue redisoluelto para su análisis por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , mostrando señales asignadas a los compuestos **3**, **4** y **5**. Esta mezcla de productos fue separada y purificada por columna cromatográfica, usando silica-gel y como eluyente una mezcla de hexano/etanol 95:5 y etanol puro. El complejo **4** fue obtenido como una disolución café clara en la primera fracción, en la segunda fracción se obtuvo **3** como una disolución amarilla y **5** se obtuvo como una disolución café oscura, eluyendo sólo con etanol puro. El disolvente de todas las fracciones fue removido y los residuos

correspondientes fueron secados en la línea de vacío por 6 h. Los compuestos **3**, **4** y **5** fueron caracterizados por los métodos espectroscópicos estándar. Rendimiento para el compuesto **3**: 46.85%. A. E. calculado para [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] (**3**), C<sub>29</sub>H<sub>65</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>4</sub>: C, 55.43; H, 10.43; O, 5.09. Asignaciones en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) para **3**: δ 60.3 (d, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, J<sub>P-P</sub> = 10.5 Hz), 47.8 (d, ((*i*-Pr)<sub>2</sub>P=O, J<sub>P-P</sub> = 23.4 Hz), 38.5 (m, (P(*i*-Pr)<sub>2</sub>, J<sub>P-P</sub> = 23.4, 10.5 Hz). En RMN de <sup>1</sup>H (22°C, 300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 2.1-1.7 (m, CH, 8H), 1.32-0.864 (m, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, 56H). En RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (22°C, 300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 206.4 (q, CO, J<sub>C-P</sub> = 5.5 Hz), 27.94 (m, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), J<sub>C-P</sub> = 9.6, 4.1 Hz), 27.7-27.3 (m, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 23.7 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J<sub>C-P</sub> = 15.1, 5.2 Hz), 23.4 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 20.5 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.2 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 19.9 (m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 19.5 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)), 16.6 (dd, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), J<sub>C-P</sub> = 15.1, 1.8 Hz). Datos obtenidos por espectroscopia de masas (EM-IE<sup>+</sup>) para **2**: m/z = 586 (3.1%, [M<sup>+</sup>]-(*i*-Pr), 570 (0.6%, [M<sup>+</sup>]-(*i*-Pr)-O), 469 (1.1%, [M<sup>+</sup>]-(*i*-Pr)<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 348 (0.6%, [M<sup>+</sup>]-(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>P=O), 320 (16%, [M<sup>+</sup>]-CO-(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>P=O), 278 (12%, [M<sup>+</sup>]-P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>NiCO). El espectro de IR fue obtenido en disolución (tolueno): 1902 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>). Las señales en 1185 y 1157 cm<sup>-1</sup> fueron asignadas a la parte de la fosfina oxidada.

Para el compuesto [Ni(dippe)<sub>2</sub>] (**3**): RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (22°C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): 50.7 (s, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>), RMN de <sup>1</sup>H (22°C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 2.1-2.18 (m, CH, 8H), 1.91-2.1 (m, CH<sub>2</sub>, 8H), 1.12-1.24 (m, CH<sub>3</sub>, 48H).

Para (dippeO<sub>2</sub>) (**4**): RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 48.8 (s, O=P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>P=O). RMN de <sup>1</sup>H (22°C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 1.62-1.5 (m, CH, 4H), 1.4-1.22 (m, CH<sub>2</sub>, 4 H), 1.05-0.85 (m, CH<sub>3</sub>, 24H). Espectroscopia de masas (EM-IE<sup>+</sup>) for (**4**): m/z = 294 (4.8%, [M<sup>+</sup>]), 278 (1.5%, [M<sup>+</sup>]-O), 251 (100%, [M<sup>+</sup>]-(*i*-Pr)), 235 (30%, [M<sup>+</sup>]-(*i*-Pr)-O), 219 (12%, [M<sup>+</sup>]-(*i*-Pr)-O<sub>2</sub>).

### 8.5 Termólisis de [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] (**3**)

Una muestra pura de **3** fue disuelta en 0.7 mL de tolueno- $d_8$  y transferida a un tubo de RMN equipado con válvula J. Young bajo atmósfera de argón. La muestra se calentó a 80 °C por 2 días y fue analizada por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . En el espectro de la muestra no fue observado ningún producto de descomposición. De este modo se incrementó la temperatura a 100 °C y después de una hora a 100 °C se analizó la muestra nuevamente por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , encontrándose en el espectro, señales debidas a 3 nuevos compuestos, junto con la formación de níquel metálico observado en el fondo del tubo. La termólisis total de **3** fue lograda a 100 °C por 5 h generando [(dippe)Ni(CO) $_2$ ] (**3a**), dippeO (**3b**) and dippe (**3c**), de acuerdo con sus señales características en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Señales asignadas para **3a**: RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (22°C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  70.1 (s, (*i*-Pr) $_2$ ) $_2$ PCH $_2$ CH $_2$ P(*i*-Pr) $_2$ ). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (22°C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  204.3 (t, CO,  $J_{\text{C-P}}$  = 4.1 Hz), 25.8 (t, (CH(CH $_3$ ) $_2$ ),  $J_{\text{C-P}}$  = 9.8 Hz), 23.8 (dd, (CH(CH $_3$ ) $_2$ ),  $J_{\text{C-P}}$  = 8.6, 6.9 Hz), 19.6 (m, (CH $_2$ CH $_2$ ). Señales asignadas para **3b**: RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (22°C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  47.3 (d, (*i*-Pr) $_2$ ) $_2$ P=O,  $J_{\text{P-P}}$  = 37 Hz), 6.1 (d, P(*i*-Pr) $_2$ ),  $J_{\text{P-P}}$  = 37 Hz). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (22 °C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  23.8 (d, (CH(CH $_3$ ) $_2$ ),  $J_{\text{C-P}}$  = 14.8 Hz), 23 (d, (CH(CH $_3$ ) $_2$ ),  $J_{\text{C-P}}$  = 9.5 Hz), 22.8 (d, (CH(CH $_3$ ) $_2$ ),  $J_{\text{C-P}}$  = 4.1 Hz), ), 20.2 (d, (CH(CH $_3$ ) $_2$ ),  $J_{\text{C-P}}$  = 16 Hz), 16 (dd, (CH $_2$ CH $_2$ ),  $J_{\text{C-P}}$  = 17.9, 2.7 Hz), 14 (dd, (CH $_2$ CH $_2$ ),  $J_{\text{C-P}}$  = 20.8, 5.0 Hz). Señales asignadas para **3c**: RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (22°C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  5.5 (s, P(*i*-Pr) $_2$ ) $_2$ CH $_2$ CH $_2$ P(*i*-Pr) $_2$ ).

### 8.6 Procedimiento general de la reacción de hidroesterificación reductiva de estirenos con [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] $_2$ en condiciones estequiométricas

Una metodología representativa de la reacción de hidroesterificación de estirenos se describe a continuación: un matraz Schelenk de 25 mL, equipado con válvula rotaflo ® y

con agitador magnético, fue cargado en la caja de guantes con una disolución de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (0.05 g, 0.077 mmol) en THF (1 mL) y una disolución de estireno (17.8 mL, 0.154 mmol) en metanol (4 mL). Al mezclar ambas disoluciones se observó inmediatamente un cambio de color de rojo vino a café, así como el desprendimiento de un gas. La disolución se agitó por 10 min y, entonces, un flujo de  $\text{CO}_2$  fue burbujeado por 20 min. a T. A. Después de este tiempo, el Schlenk fue cerrado herméticamente y se calentó en un baño de aceite a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 36 h. Posteriormente, se tomó una alícuota de la mezcla de reacción e inmediatamente fue analizada por CG-EM. Los complejos  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO}_3)]$ ,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  and  $\text{dippeO}_2$  fueron aislados de las reacciones realizadas en condiciones estequiométricas bajo condiciones inertes. La mezcla de reacción fue concentrada a sequedad obteniéndose un residuo café, el cual fue redisolto en 2 mL de THF produciéndose un sólido verde-amarillo, éste se filtro y se seco completamente en la línea de vacío. Este sólido fue identificado como  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO}_3)]$  (**8**). Rendimiento: 4.3 %. A. E calculado para **8**,  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{NiO}_3\text{P}_2$ : C, 47.28; H, 8.46. Encontrado: C, 47.26; H, 8.45. Asignación de señales de **8**: en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $22\text{ }^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  86.1 (s,  $\text{P}(i\text{-Pr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(i\text{-Pr})_2$ ). En RMN de  $^1\text{H}$  ( $22\text{ }^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  2.2-2.07 (m, CH, 4H), 1.82-1.73 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H), 1.53-1.3(m,  $\text{CH}_3$ , 24H). En RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $22\text{ }^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  167.1 (s,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), 24.36 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 19.9 (m,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 18.5 (m,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ). El espectro de IR fue adquirido en la modalidad de pastilla de KBr mostrando bandas en  $1666$  y  $1632\text{ cm}^{-1}$  asignadas al ion carbonato.

Las aguas madres generadas (THF) fueron evaporadas a sequedad y el residuo de la mezcla fue separado por columna cromatográfica, usando sílica gel y como eluyente hexano/acetato de etilo 80:20. El disolvente de todas las fracciones fue removido y los residuos correspondientes a cada fracción fueron secados a vacío por 6 h. El compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  (**7**) fue caracterizado por los métodos espectroscópicos estándar.

Rendimiento de **7**: 93%. Asignaciones para **7**: en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (22 °C, 300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  73.9 (s,  $(i\text{-Pr}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(i\text{-Pr}_2)_2$ ). En RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (22 °C, 300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  204.3 (t, CO,  $J_{\text{C-P}} = 4.1$  Hz), 25.8 (t,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $J_{\text{C-P}} = 9.8$  Hz), 23.8 (dd,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $J_{\text{C-P}} = 8.6, 6.9$  Hz), 19.6 (m,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ ). En RMN de  $^1\text{H}$  (22 °C, 300 Mz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  2.0-1.82 (m, CH, 4H), 1.56-1.48 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H), 1.1-0.9 (m,  $\text{CH}_2$ , 24H).

Rendimiento para (dippeO<sub>2</sub>) (**4**): 2.8 %. Asignaciones en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (22 °C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  48.8 (s,  $\text{O}=\text{P}(i\text{-Pr}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(i\text{-Pr}_2)\text{P}=\text{O}$ ). En RMN de  $^1\text{H}$  (22 °C, 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  1.62-1.5 (m, CH, 4H), 1.4-1.22 (m,  $\text{CH}_2$ , 4 H), 1.05-0.85 (m,  $\text{CH}_3$ , 24H).

### 8.7 Hidroesterificación reductiva de estirenos catalizada por $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$

Un experimento típico de la reacción de hidroesterificación en condiciones catalíticas fue realizado de la siguiente manera: un matraz Schelenk de 25 mL, equipado con válvula rotaflo ® y con agitador magnético, fue cargado en la caja de guantes con una disolución de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (0.123 g, 0.192 mmol) en THF (1 mL) y una disolución de estireno (111.1 mL, 0.961 mmol) en metanol (4 mL). La mezcla de reacción fue agitada por 10 min. y, entonces, un flujo de  $\text{CO}_2$  gas fue burbujado a través de la mezcla a T. A. por 20 min., seguido por el calentamiento de ésta en un baño de aceite a 120 °C por 36 h. Después de este tiempo, se apagó el calentamiento y la mezcla de reacción fue analizada por CG-EM.

Los ésteres correspondientes fueron purificados por columna cromatográfica usando sílica gel, eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo 80:20. El disolvente fue removido de todas las fracciones y los correspondientes residuos fueron secados en la línea de vacío por 6 h.

Para el 2-fenilpropanoato de metilo (**e**). Rendimiento: 3% . A. E. calculado para **e**, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: C, 73.15; H, 7.37. Encontrado: C, 73.11; H, 7.34. Asignaciones de **e** en: RMN de <sup>1</sup>H (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.39-7.37 (m, CH, 2H), 7.29-7.27 (m, CH, 3H), 3.8 (q, CH, H), 3.68(s, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.6 (d, CH<sub>3</sub>, 3H). En RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 173.7 (s, C), 135.5 (s, C), 129.7 (s, CH, 2C), 129.1 (s, CH, 2C), 127.5 (s, CH), 52.5 (s, CH<sub>3</sub>), 40.1 (s, CH), 13.7 (s, CH<sub>3</sub>).

Para el 3-fenilpropanoato de metilo **f**. Rendimiento: 62%. A. E. calculado para **f**, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: C, 73.15; H, 7.37. Encontrado: C, 73.13; H, 7.32. Asignaciones de **f**: RMN de <sup>1</sup>H (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.32-7.25 (m, CH, 2H), 7.23-7.17 (m, CH, 3H), 3.7 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 2.95 (t, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.6 (t, CH<sub>2</sub>, 2H). En RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 173.3 (s, C), 140.5 (s, C), 128.5 (s, CH, 2C), 128.3 (s, CH, 2C), 126.2 (s, CH), 51.6 (s, CH<sub>3</sub>), 37.7 (s, CH<sub>2</sub>), 30.9 (s, CH<sub>2</sub>).

## 8.8 Síntesis del compuesto [(dippe)Ni(η<sup>2</sup>-C,C-estireno)](**6**)

En un matraz Schlenk de 25 mL se cargó una disolución de (**A**) (0.05 g, 0.077 mmol) en THF (1 mL) y una disolución de estireno (17.8 mL, 0.154 mmol) en metanol (4 mL) . La mezcla fue agitada por 20 min. Después de este tiempo, el disolvente fue removido obteniéndose un polvo café, el cual fue secado completamente al vacío. Rendimiento del complejo **6**: 99 %. Asignaciones de **6**: en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 73.5 (d, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>, J<sub>P-P</sub> = 64.1 Hz), 60.0 (d, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>, J<sub>P-P</sub> = 63.4 Hz).

### 8.9 Hidroesterificación reductiva de estirenos con $^{13}\text{CO}_2$ catalizada por $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$

Un procedimiento similar al descrito anteriormente fue realizado para este experimento, usando una disolución en THF (1 mL) de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  (0.124 g, 0.192 mmol) y una disolución en metanol (4 mL) de estireno (111.1 mL g, 0.961 mmol). La disolución fue agitada por 10 min. y, posteriormente, se burbujeó  $^{13}\text{CO}_2$  gas a través de la disolución. El matraz Schlenk fue cerrado herméticamente y calentado en un baño de aceite a 120 °C por 36 h. Al final del tiempo de reacción, la mezcla fue enfriada a T. A. y en condiciones inertes se tomó una alícuota, la cual fue analizada por CG-EM y RMN. Los productos de hidroesterificación correspondientes fueron purificados por columna cromatográfica y totalmente caracterizados como se describió anteriormente (*vide supra*).

### 8.10 Procedimiento general de la reacción de hidroesterificación reductiva de estirenos con $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ en condiciones estequiométricas

Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente usando  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  (**B**), una disolución de  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  (0.05 g, 0.066 mmol) en THF (1 mL) y una disolución de estireno (15.2 mL, 132 mmol) en metanol (4 mL) se mezclaron y se vertieron en un matraz Schlenk de 25 mL. La mezcla de reacción fue agitada por 10 min, posteriormente, se burbujeó atmósfera de  $\text{CO}_2$  a T. A. por 20 min., luego, la mezcla de reacción se calentó en un baño de aceite a 120 °C por 36 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción fue analizada por CG-EM.

Los complejos  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO}_3)]$  (**10**) y  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  (**11**) fueron aislados de esta reacción, el complejo **10** precipitó al añadir THF a la mezcla de reacción, el compuesto **11** fue purificado por columna cromatográfica usando silica-gel, eluyendo con hexano/acetato



de etilo 80:20. El disolvente fue removido de todas las fracciones y los correspondientes residuos fueron secados con vacío por 6 h. El complejo [(dtbpe)Ni(CO<sub>3</sub>)] fue obtenido de la mezcla de reacción como cristales amarillos estables al aire. Estos fueron filtrados y secados en la línea de vacío por 6h. Rendimiento para **10**: 24.68 %. A. E calculado para **10**, C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>: C, 52.20; H, 9.22. Encontrado: C, 52.18; H, 9.20. Asignaciones de **10**: en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 97.83 (s, P(*i-Pr*)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i-Pr*)<sub>2</sub>). En RMN de <sup>1</sup>H (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.84-1.82 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.57-1.45 (m, 36H). En RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 169.9 (s, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 36.9 (m, CH<sub>2</sub>), 30.24 (s, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.9 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). El espectro de IR fue adquirido en pastilla de KBr, generando bandas en 1663, 1626 and 1471 cm<sup>-1</sup> atribuidas al ion carbonato coordinado. Del complejo **10** fueron obtenidos cristales adecuados para su estudio por difracción de RX (*vide infra*).

El Compuesto [(dtbpe)Ni(CO)<sub>2</sub>] (**11**) fue caracterizado por los métodos estándar. Rendimiento para **11**: 71.4%. Asignación de señales de **11**: en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 94.3 (s, (*i-Pr*)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i-Pr*)<sub>2</sub>). En RMN de <sup>1</sup>H (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD<sub>2</sub>): δ 1.79-1.72 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.51-1.40 (m, 36H). En RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 203.7 (t, CO, J<sub>C-P</sub> = 4.4 Hz), 35.9 (m, CH<sub>2</sub>), 30.94 (s, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.4 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Se obtuvieron cristales adecuados de **11** para su estudio por difracción de rayos X, los cuales se generaron por la evaporación lenta de la disolución en metanol deuterado.

Rendimiento obtenido para (dtbpeO<sub>2</sub>) (**12**): 1.7 %. Asignación de señales para **12**: en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 63.7 (s, O=P(*i-Pr*)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i-Pr*)<sub>2</sub>P=O). En RMN de <sup>1</sup>H (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.95-1.92 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.78-1.70 (m, 36H).

Rendimiento obtenido para (dtbpeO) (**13**): 2.2 %. Asignación de señales para **13**: en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (22 °C, 300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  62.7 (d, 44.8) y  $\delta$  36.4 (d, 44.8).

### 8.11 Hidroesterificación reductiva de estirenos catalizada por $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$

Un típico experimento de la reacción de hidroesterificación catalítica se desarrollo como se describe a continuación: un matraz Schlenk de 25 mL equipado con válvula rotaflo® y agitador magnético fue cargado en la caja de guantes con una disolución de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (0.147 g, 0.192 mmol) en THF (1 mL) y una disolución de estireno (111 mL, 0.96 mmol) en metanol. La mezcla de reacción se agitó por 10 min, y entonces, se burbujeó atmósfera de  $\text{CO}_2$  a T. A. por 20 min. Después, el matraz Schlenk fue cerrado herméticamente y se calentó en un baño de aceite a 120 °C por 36 h. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla fue analizada por CG-EM.

### 8.12 Experimentos realizados de la reacción de hidroesterificación de estirenos con el compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$

El complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  fue preparado de forma independiente y probado como precursor catalítico en la reacción de hidroesterificación de estirenos. Un matraz Schlenk de 25 mL equipado con válvula rotaflo® y agitador magnético fue cargado en la caja de guantes con una disolución de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  (0.100 g, 0.27 mmol) en THF y una disolución de (30.7 mL, 0.27 mmol) en metanol (4 mL). La mezcla de reacción fue agitada por 10 min, y posteriormente, un flujo de  $\text{CO}_2$  fue burbujeado a través de la disolución a T. A. por 20 min. Después, el matraz fue cerrado herméticamente y calentado en un baño de aceite a 120 °C por 36 h. Al termino de la reacción, ésta se enfrió a T. A y se tomó una

alícuota para ser analizada por CG-EM. En CG-MS no fue observado ningún producto de hidroesterificación, sólo trazas de los productos de homoacoplamiento del estireno. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró sólo la presencia del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  por su señal característica en 73.9 ppm, confirmando la alta estabilidad de este complejo.

### **8.13 Reacción de ciclocarbonilación del $\text{CO}_2$ con pirocatecol catalizada por el compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$**

La reacción de carbonilación del pirocatecol, en condiciones estequiométricas a una atmosfera de presión de  $\text{CO}_2$ , se llevó a cabo de la siguiente forma: un matraz Schlenk de 25 mL, equipado con válvula rotaflo® y con agitador magnético fue cargado en la caja de guantes con una disolución de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (40 mg, 0.0622 mmol) en THF (3 mL) y una disolución de pirocatecol (14 mg, 0.124 mmol) en THF (2 mL). La mezcla de reacción fue agitada por 10 min. y posteriormente se hizo pasar un flujo de  $\text{CO}_2$  a través de ésta a T. A. por 20 min., seguido por el calentamiento en un baño de aceite a 120 °C por 24 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción fue analizada por CG-EM. Este mismo procedimiento se siguió usando como disolventes tolueno y MeOH.

La reacción con una presión de 500 psi de  $\text{CO}_2$  se llevó a cabo en un reactor Parr de acero inoxidable, el cual fue cargado dentro de la caja de guantes con una disolución de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  y pirocatecol usando 10 mL de disolvente. Después, el reactor fue presurizado con 500 psi de  $\text{CO}_2$  y finalmente fue colocado en un baño de aceite a una temperatura aproximada de 120 °C (temperatura del baño 150 °C) por 24 h. Las reacciones usando el derivado del pirocatecol y el 2-aminofenol fueron realizadas de una forma similar.

Las reacciones con  $\text{Et}_3\text{N}$  fueron efectuadas agregando 2 eq de éste compuesto (respecto al pirocatecol o derivado).

#### 8.14 Reacción del CO<sub>2</sub> y Et<sub>3</sub>SiH catalizada por el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>

Un matraz Schlenk de 25 mL equipado con válvula rotaflo y agitador magnético fue cargado en la caja de guantes con una disolución de Et<sub>3</sub>SiH (90 mg, 0.77 mmol) y [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (5 mg, 0.0077 mmol) en THF (5 mL). El Schlenk con la mezcla de reacción fue conectado en la línea doble de vacío y después de realizar las purgas correspondientes se burbujeo CO<sub>2</sub> por 15 min. A los 5 min. de pasar flujo de CO<sub>2</sub> a través de la disolución se observó un cambio en el color de la mezcla de vino a café oscuro. Posteriormente, el matraz fue colocado en un baño de aceite a 80 °C por 22 h. Esta reacción se estudió usando distintos disolventes como THF, tolueno, dioxano y acetonitrilo. El efecto de la temperatura también fue estudiado usando THF a 80, 90 y 100 °C, siguiendo un procedimiento experimental similar al descrito anteriormente.

#### 8.15 Reacción del CO<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>B y Et<sub>3</sub>SiH catalizada por el compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>. Síntesis del silil formiato

Un matraz Schlenk de 25 mL equipado con válvula rotaflo ® y agitador magnético fue cargado en la caja de guantes con una disolución de Et<sub>3</sub>SiH (90 mg, 0.77 mmol), Et<sub>3</sub>B (7.6 mg, 0.077 mmol) y [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (5 mg, 0.0077 mmol) en THF (5 mL). Primero se mezclan el catalizador y el Et<sub>3</sub>SiH, después se agrega el Et<sub>3</sub>B observándose un cambio de color en la disolución de vino a café-rojizo. A la mezcla de reacción se le pasó atmósfera de CO<sub>2</sub> por 15 min. El matraz fue cerrado herméticamente y posteriormente fue colocado en un baño de aceite a 80 °C por 22 h. Esta reacción se ensayó usando distintos disolventes como THF, tolueno, dioxano, acetonitrilo y en condiciones NEAT (el reactivo funge como disolvente). Después del tiempo de reacción fue tomada un alícuota de mezcla para ser analizada por CG-EM.

El efecto de la temperatura también fue estudiado usando THF a 80, 90 y 100 °C, siguiendo un procedimiento experimental similar al descrito anteriormente.

Esta reacción también fue analizada por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{11}\text{B}$ , tanto en condiciones catalíticas como estequiométricas. Para ello, la reacción se llevó a cabo en un tubo de RMN con válvula Young, el cual fue cargado en la caja de guantes. En condiciones catalíticas:  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (54.02 mg, 0.47 mmol),  $\text{Et}_3\text{B}$  (4.5 mg, 0.047 mmol) y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  (3 mg, 0.0047 mmol) en 0.8 mL de THF- $d_8$ . Condiciones estequiométricas:  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (6.2 mg, 0.062 mmol),  $\text{Et}_3\text{B}$  (3.04 mg, 0.031 mmol) y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  (20 mg, 0.031 mmol). Después el tubo de RMN fue conectado en la línea y se burbujeó  $\text{CO}_2$ . Este estudio se analizó a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Finalmente, con las mejores condiciones encontradas se evaluó el tiempo de reacción. La mezcla de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (90 mg, 0.77 mmol),  $\text{Et}_3\text{B}$  (7.6 mg, 0.077 mmol) y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  (5 mg, 0.0077 mmol) en THF (5 mL) con  $\text{CO}_2$  se calentó a 80 °C por 1h, la mezcla se enfrió a T. A y se analizó por CG-EM obteniéndose un 95% de conversión. Estas condiciones de reacción fueron usadas en todos los experimentos subsecuentes para obtener el silil formiato.

## **8.16 Síntesis del ácido formico, del formiato de potasio y de ésteres a partir del silil formiato**

### **a) Síntesis del ácido formico**

Después de calentar la mezcla de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (180 mg, 1.55 mmol),  $\text{Et}_3\text{B}$  (15.2 mg, 0.154 mmol) y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  (10 mg, 0.0154 mmol) en THF (5 mL) con  $\text{CO}_2$  a 80 °C por 1h se apagó el calentamiento y se dejó que la reacción alcanzará la T. A. se analizó por CG-MS.

En el mismo matraz de reacción se agregó agua (50  $\mu$ L, 2.77 mmol) y la mezcla se agitó por 20 min a T. A.

### **b) Síntesis del formiato de potasio**

La síntesis de formiato de potasio se llevó a cabo de forma similar a la descrita para el ácido fórmico, pero en lugar de agregar agua se adicionó KF (90 mg, 1.55 mmol) y la mezcla se agitó por 15 min a T. A.

### **c) Síntesis de ésteres a partir del silil formiato y diferentes alcoholes**

De describe un experimento típico para obtener el formiato de etilo.

Después de calentar la mezcla de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (180 mg, 1.55 mmol),  $\text{Et}_3\text{B}$  (15.2 mg, 0.154 mmol) y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (10 mg, 0.0154 mmol) en THF (5 mL) con  $\text{CO}_2$  a 80  $^\circ\text{C}$  por 1h se apagó el calentamiento y se dejó que la reacción alcanzará la T. A. se analizó por CG-MS. Posteriormente, se mezcló  $\text{HBF}_4$  ( 123 mg, 1.39 mmol) y etanol (214 mg, 4.65 mmol) y esta mezcla fue agregada al matraz donde se encontraba el silil formiato junto con 100 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro . Esto se realizó fuera de la caja de guantes en condiciones atmosféricas. El matraz se cerró y se calentó a 80  $^\circ\text{C}$  por 1h. Finalmente la mezcla de reacción fue analizada por CG-EM y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Experimentos similares fueron realizados para cada uno de los alcoholes empleados.

Algunos experimentos también se realizaron directamente en tubos de RMN. Parte experimental para generar el formiato de etilo. Un tubo de RMN con válvula Young fue cargado en la caja de guantes con  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (54.02 mg, 0.47 mmol),  $\text{Et}_3\text{B}$  (4.5 mg, 0.047 mmol),  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (3 mg, 0.0047 mmol) y 0.8 mL de  $\text{THF-d}_8$ . El tubo se calentó a 80  $^\circ\text{C}$  por 1h. Una vez que la mezcla alcanzó la T. A se agregó una disolución de  $\text{HBF}_4$  ( 41 mg, 0.47 mmol) y etanol (65 mg, 1.41 mmol) junto con 25 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. El tubo se calentó a 80 $^\circ\text{C}$  y fue analizado por RMN.

## 8.17 Determinación de las estructuras por difracción de rayos X

Cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los compuestos **1** (agujas amarillas), **2** (láminas triangulares incoloras,) **10** (bloques amarillos), **11** (prismas incoloros) fueron obtenidos como se describió anteriormente.

Los cristales de los compuesto **1**, **2**, **10** y **11** fueron recubiertos con LVAC FOMBLIN y montados sobre fibra de vidrio, e inmediatamente, colocados bajo un flujo de nitrógeno frío en un difractómetro Oxford Diffraction con un detector de área CCD y una radiación de  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$  (para **2**, **10** y **11**)  $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$  (para **1**) usando un filtro de grafito monocromatizado. Para la colección e integración de datos se usaron los programas CrysAlisPro y CrysAlis RED. El conjunto de datos de intensidad fueron colectados con un marco de  $1^\circ$  en  $\omega$ , a un tiempo de conteo de 1.7 a 6.8 s/colección y un una distancia entre el detector y el cristal de 55.00 mm. Para quitar el ruido se utilizó un método de doble paso. Los datos de colección fueron integrados usando una matriz de orientación determinada a partir de las colecciones de datos reducidos. Las constantes de celda finales fueron determinadas por un refinamiento global; los datos colectados fueron corregidos por absorbanza usando un método analítico de corrección numérico de absorción, que utiliza el modelo de cristales múltiples, basado en las expresiones de simetría de Laue de reflexiones equivalentes.

La solución y refinamiento de las estructuras se llevaron a cabo con los programas: SHELXS97 y SHELXL97; para graficas moleculares: ORTEP-3 para Windows; y para preparar el material de publicación : WinGX.

La matriz completa de mínimos cuadrados se llevó mediante la minimización  $(F_o^2 - F_c^2)^2$ . Todos los átomos distintos al hidrogeno fueron refinados anisotrópicamente.

## 9. Referencias



## 9. Referencias

- (a) Hecklen, J., *Atmospheric Chemistry, Academic- Press, New York*. **1976**, , 406; (b) Hileman, B., *Chem. Eng. News* **1997**.
- (a) Cooney, C. M., *Eviron. Sci. Technol.* **31** **1997** 576A; (b) Farla, J. C. M.; Hendriks, C. A.; K. Blok, *Climat Change* **1995** 29 436; (c) Halmann, M. M., *Chemical Fixation of Carbon Dioxide-Methods for Recycling CO2 into Useful Products*, CRP Press, Boca Raton, FL **1993**.
- (a) Fisher, B. E. A., *The long range transport of sulfur dioxide, Atmospheric Environment* **9** **1975**, 1063-70; (b) Taylor, M. R.; Rubin, E. S.; Hounshell, D. A., Effect of Government Actions on Technological Innovation for SO<sub>2</sub> Control. *Environmental Science & Technology* **2003**, **37** , 4527-4534; (c) Jacobson, M. Z., *Environmental Science & Technology* **2010**, **44**, 2497-2502.
- (a) Gibson, D. H., *Coor. Chem. Rev.* **1999**, **185-186**, 335-355.
- (a) Yin, X.; Moss, J. R., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, **181**, 27-59; (b) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H., *Chem. Rev.* **2007**, **107**, 2365-2387; (c) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R., *Chem. Rev.* **1995**, **95**, 259-272.
- Kubas, G. J., *Inorg. Chem.* **1979**, **18**, 182-188.
- (a) Grundnes, J.; Christian, S. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, **90**, 2239-2245; (b) Childs, J. D.; Van der Helm, D.; Christian, S. D., *Inorg. Chem.* **1975**, **14**, 1386-1390; (c) Oh, J. J.; LaBarge, M. S.; Matos, J.; Kampf, J. W.; Hillig, K. W.; Kuczkowski, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, **113**, 4732-4738.
- (a) Mingos, D. M. P., *Transition Met. Chem.* **1978**, **3**, 1; (b) Ritchey, J. M.; Moody, D. C.; Ryan, R. R., *Inorg. Chem.* **1983**, **22**, 2276-2280.
- (a) Schrier, P. W.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A., *Inorg. Chem.* **1992**, **31**, 3929-3933; (b) Herrmann, W. A.; Bauer, C.; Weichmann, J., *J. Organomet. Chem.* **1983**, **243**, C21-C26.
- Kubas, G. J., *Acc. Chem. Res.* **1994**, **27**, 183-190.
- Schenk, W. A.; Baumann, F. E., *Chem. Ber.* **1982**, **115**, 2615.
- (a) Wojcicki, A., *Acc. Chem. Res.* **1971**, **4**, 344-352; (b) Wojcicki, A., In *Advances in Organometallic Chemistry*, Stone, F. G. A.; Robert, W., Eds. Academic Press: 1974; Vol. Volume 12, pp 31-81.
- Lorenz, I.-P.; Lindner, E.; Reuther, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, **14**, 256-256.

14. Mealli, C.; Peruzzini, M.; Stoppioni, P., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 437-446.
15. (a) Stone, F. G. A.; West, R.; Wojcicki, A.; , *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, *12*, 33; (b) Faraone, F.; Silvestro, L.; Sergi, S.; Pietropaolo, R., *J. Organomet. Chem* **1972**, *34*, C55-C57.
16. Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; Murtas, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, *0* (9), 1633-1637.
17. (a) Cook, C. D.; Jauhal, G. S., *J. Am. Chem. Soc* **1967**, *89* (12), 3066-3067; (b) Poon, C. K.; Tobe, M. L., *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 81-88; (c) Randall, S. L.; Thompson, J. S.; Buttrey, L. A.; Ziller, J. W.; Churchill, M. R.; Atwood, J. D., *Organometallics* **1991**, *10*, 683-688.
18. (a) Moody, D. C.; Ryan, R. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *0*, 1230-1231; (b) Kubat-Martin, K. A.; Kubas, G. J.; Ryan, R. R., *Organometallics* **1989**, *8*, 1910-1915; (c) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Kubat-Martin, K. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7823-7832.
19. Lorenz, I.-P.; Walter, G.; Hiller, W., *Chem. Ber.* **1989**, *123*, 979-982.
20. Brulet, C. R.; Isied, S. S.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4758-4759.
21. Kubas, G. J.; Ryan, R. R., *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3181-3183.
22. Mingos, D. M. P., *Transition Met Chem* **1978**, *3*, 1-15.
23. Kubas, G. J.; Wasserman, H. J.; Ryan, R. R., *Organometallics* **1985**, *4*, 419-421.
24. Jolly, P. W.; Jonas, K.; Kruger, C.; Tsay, Y.-H., *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 109.
25. (a) Gibson, D. H., *Chem. Rev.* **1996**, *96* (6), 2063-2096; (b) Bart, S. C.; Anthon, C.; Heinemann, F. W.; Bill, E.; Edelstein, N. M.; Meyer, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12536-12546.
26. (a) Herskovitz, T.; Guggenberger, L. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1615-1616; (b) Calabrese, J. C.; Herskovitz, T.; Kinney, J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5914-5915.
27. Evans, G. O.; Walter, W. I.; Mills, D. R.; Streit, C. A., *J. Organomet. chem.* **1978**, *144*, C-34.
28. Aresta, M.; Nobile, C. F.; Albano, V. G.; Forni, E.; Manasero, M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 636-637.
29. Aresta, M.; Gobetto, R.; Quaranta, E.; Tommasi, I., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4286.
30. Kimura, T.; Sunaba, H.; Kamata, K.; Mizuno, N., . *Inorg. Chem.*, **2012**.
31. Anderson, J. S.; Iluc, V. M.; Hillhouse, G. L., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10203-10207.

32. Aresta, M.; Nobile, C. F., *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, L49.
33. Sakamoto, M.; Shimizu, I.; Yamamoto, A., *Organometallics* **1994**, *13*, 407-409.
34. Komiya, S.; Akita, M.; Kasuga, N.; Hirano, M.; Fukuoka, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1115.
35. Bristow, G. S.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1145.
36. (a) Gambarotta, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2985-2986; (b) Alvarez, R.; Carmona, E.; Poveda, M. L.; Sanchez-Delgado, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2731-2732.
37. Ishida, T.; Hayashi, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4481-4485.
38. Llorca, J.; De la Piscina, P. R.; Sales, J.; Homs, N., **1994**, 2555.
39. Almond, M. J.; Downs, A. J.; Perutz, R. N., *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 275.
40. Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, a. K., *Science* **2004**, *305*, 1755-1759.
41. (a) Yang, Y.-L.; Chen, J.-D.; Lin, Y.-C.; Cheng, M.-C.; Wang, Y., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, C6-C8; (b) Mandal, S. K.; Krause, J. A.; Orchin, M., *Polyhedron* **1993**, *12*, 1423-1425; (c) Pilato, R. S.; Housmekerides, C. E.; Jernakoff, P.; Rubin, D.; Geoffroy, G. L.; Rheingold, A. L., *Organometallics* **1990**, *9*, 2333-2341; (d) Beck, W.; Raab, K.; Nagel, U.; Steimann, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 526-527; (e) Gibson, D. H.; Ye, M.; Richardson, J. F.; Mashuta, M. S., *Organometallics* **1994**, *13*, 4559-4569; (f) Gibson, D. H.; Ye, M.; Sleadd, B. A.; Mehta, J. M.; Mbadike, O. P.; Richardson, J. F.; Mashuta, M. S., *Organometallics* **1995**, *14*, 1242-1255.
42. (a) Miller, A. J. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **2011**, *30*, 4308-4314; (b) Darensbourg, D. J.; Groetsch, G.; Wiegrefe, P.; Rheingold, A. L., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3827-3830; (c) Leitner, W., *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257-284; (d) Darensbourg, D. J., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410.
43. (a) Fu, P. F.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M., *Organometallics* **1991**, *10*, 382-384; (b) Fu, P. F.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M., *Organometallics* **1992**, *11*, 2607-2613; (c) Fu, P. F.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6579-6580.
44. (a) Aresta, M.; Gobetto, R.; Quaranta, E.; Tommasi, I., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4286-4290; (b) Mastroilli, P.; Moro, G.; Nobile, C. F.; Latronico, M., *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 189-193.
45. (a) Lee, G. R.; Maher, J. M.; Cooper, N. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2956-2962; (b) Lee, G. R.; Cooper, N. J., *Organometallics* **1985**, *4*, 1467-1468; (c) Reinking, M.

- K.; Ni, J.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6459-6461; (d) Herskovitz, T.; Guggenberger, L. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1615-1616; (e) Langer, J. I., W.; Fabra, M. J.; García-ordoña, P.; Gorls, H.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Westerhausen M., *Organometallics* **2010**, *29*, 1642-1651.
46. (a) Tanaka, H.; Nagao, H.; Peng, S. M.; Tanaka, K., *Organometallics* **1992**, *11*, 1450-1451; (b) Tanaka, H.; Tzeng, B. C.; Nagao, H.; Peng, S. M.; Tanaka, K., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1508-1512.
47. Leitner, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207-2221.
48. (a) Hoberg, H.; Schaefer, D., *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C28-C30; (b) Hoberg, H.; Schäfer, D., *J. Org. chem.* **1983**, *251*, C15-C17; (c) Hoberg, H.; Ballesteros, A.; Sigan, A.; Jegat, C.; Milchereit, A., *Synthesis* **1991**, 395.
49. Walther, D.; Dinjus, E.; Sieler, J.; Andersen, L.; Lindqvist, O., *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 99-107.
50. Hoberg, H.; Jenni, K.; Krüger, C.; Raabe, E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 810-811.
51. Herrmann, W. A., in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compound* **2002**, Vol. 3 (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2nd ed., Wiley-VCH Weinheim, 1297-1304.
52. (a) Hoberg, H.; Peres, Y.; Krüger, C.; T-say, Y.-H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 771-773; (b) Fischer, R.; Langer, J.; Malassa, A.; Walther, D.; Gorls, H.; Vaughan, G., *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 2510-2512.
53. Bruckmeier, C.; Lehenmeier, M. W.; Reichardt, R.; Vagin, S.; Rieger, B., *Organometallics* **2010**, *29*, 2199-2202.
54. (a) Oblinger, E.; Montgomery, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9065-9066; (b) Sato, Y.; Takanashi, T.; Mori, M., *Organometallics* **1999**, *18*, 4891-4893; (c) Takimoto, M.; Mori, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2895-2896; (d) Takimoto, M.; Mori, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10008-10009; (e) Takimoto, M.; Nakamura, Y.; Kimura, K.; Mori, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5956-5957.
55. Williams, C. M.; Johnson, J. B.; Rovis, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14936-14937.
56. Albano, P.; Aresta, M., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 243-246.
57. Inoue, Y.; Hibi, T.; Satake, M.; Hashimoto, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 982-982.

58. Inoue, Y.; Itoh, Y.; Kazama, H.; Hashimoto, H., *Chem. Bull. Soc. Jpn* **1980**, *53*, 3320-3333.
59. Walther, D.; Schanberg, H.; Dinjus, E.; Sieler, J., *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 377-388.
60. Walther, D.; Brunlich, G.; Kempe, R.; Sieler, J., *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 109-119.
61. Burkhart, G.; Hoberg, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 76-76.
62. Fukue, Y.; Oi, S.; Inoue, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2091-2091.
63. Ziegler, K.; Krupp, F.; Weyer, K.; Larbig, W., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 251-256.
64. (a) Zweifel, G.; Steele, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2754-2755; (b) Zweifel, G.; Steele, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5085-5086; (c) Eisch, J. J.; Foxton, M. W., *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, P7-P8.
65. Kolomnikov, I. S.; Gusev, A. O.; Belopotapova, T. S.; Grigoryan, M. K.; Lysyak, T. V.; Struchkov, Y. T.; Vol'pin, M. E., *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, C10-C12.
66. (a) Palmer, D. A.; Van Eldik, R., *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 651-731; (b) Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747-764.
67. Sugimoto, H.; Kawata, I.; Taniguchi, H.; Fujiwara, Y., *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, c44-c46.
68. Ukai, K.; Aoki, M.; Takaya, J.; Iwasawa, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8706-8707.
69. Takaya, J.; Tadami, S.; Ukai, K.; Iwasawa, N., *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2697-2700.
70. (a) Ochiai, H.; Jang, M.; Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K., *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2681-2683; (b) Yeung, C. S.; Dong, V. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7826-7827.
71. Correa, A.; Martín, R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15974-15975.
72. Boogaerts, I. I. F.; Nolan, S. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8858-8859.
73. Boogaerts, I. I. F.; Fortman, G. C.; Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J.; Nolan, S. P., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8856-8859.
74. Fujihara, T.; Xu, T.; Semba, K.; Terao, J.; Tsuji, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 523-527.
75. Sakakura, T.; Kohno, K., *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 1312-1330.
76. (a) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Pastore, C., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3256-3261; (b) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Gianfrate, L.; Pastore, C., *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 5-11.

77. (a) Sakakura, T.; Saito, Y.; Okano, M.; Choi, J.-C.; Sako, T., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7095-7096; (b) Ballivet-Tkatchenko, D.; Chambrey, S. p.; Keiski, R.; Ligabue, R.; Plasseraud, L.; Richard, P.; Turunen, H., *Catal. Today* **2006**, *115*, 80-87.
78. Ballivet-Tkatchenko, D.; Dibenedetto, A., in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Ed. M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim **2010**, pp. 169-205.
79. Takeda, N.; Inoue, s., *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1377-1381.
80. (a) Decortes, A.; Castilla, A. M.; Kleij, A. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9822-9837; (b) Darensbourg, D. J., *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10765-10780.
81. Li, F.; Xia, C.; Xu, L.; Sun, W.; Chen, G., *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 2042-2043.
82. Kim, H. S.; Bae, J. Y.; Lee, J. S.; Kwon, O. S.; Jelliarko, P.; Lee, S. D.; Lee, S.-H., *J. Catal.* **2005**, *232*, 80-84.
83. Darensbourg, D. J.; Ganguly, P.; Billodeaux, D. R., *Organometallics* **2004**, *23*, 6025-6030.
84. Man, M. L.; Lam, K. C.; Sit, W. N.; Ng, S. M.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P., *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 1004-1015.
85. Inoue, Y.; Ishikawa, J.; Taniguchi, M.; Hashimoto, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1204-1206.
86. Gu, Y.; Shi, F.; Deng, Y., *J. Org. Chem.* **2003**, *69*, 391-394.
87. Sugawara, Y.; Yamada, W.; Yoshida, S.; Ikeno, T.; Yamada, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12902-12903.
88. (a) Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14026-14038; (b) Darensbourg, D. J.; Mackiewicz, R. M.; Billodeaux, D. R., *Organometallics* **2004**, *24*, 144-148; (c) Lu, X.-B.; Shi, L.; Wang, Y.-M.; Zhang, R.; Zhang, Y.-J.; Peng, X.-J.; Zhang, Z.-C.; Li, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1664-1674; (d) Nakano, K.; Kamada, T.; Nozaki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7274-7277; (e) S, S.; Min, J. K.; Seong, J. E.; Na, S. J.; Lee, B. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.
89. (a) Jessop, P. G.; John, F.; Tai, C.-C., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425-2442; (b) Hayashi, H.; Ogo, S.; Fukuzumi, S., *Chem. Commun.* **2004**, *0*, 2714-2715.
90. Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259-272.
91. Musashi, Y.; Sakaki, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3867-3877.
92. Inoue, Y.; Izumida, H.; Sasaki, Y.; Hashimoto, H., *Chem. Lett.* **1976**, *5*.
93. (a) Burgemeister, T.; Kastner, F.; Leitner, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 739-741; (b) Leitner, W.; Dinjus, E.; Gäuner, F., *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257-266; (c) Jessop, P. G.; Hsiao, Y.; Ikariya, T.; Noyori, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344-

- 355; (d) Munshi, P.; Main, A. D.; Linehan, J. C.; Tai, C.-C.; Jessop, P. G., *J. Am. Chem. Soc.* **002**, *124*, 7963-7971; (e) Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; Kasuga, K., *Organometallics* **2004**, *23*, 1480-1483; (f) Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Kasuga, K., *Organometallics* **2007**, *26*, 702-712.
94. Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168-14169.
95. (a) Eisenschmid, T. C.; Eisenberg, R., *Organometallics* **1989**, *8*, 1822-1824; (b) Riduan, S. N.; Zhang, Y.; Ying, J. Y., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322-3325; (c) Huang, F.; Lu, G.; Zhao, L.; Li, H.; Wang, Z.-X., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12388-12396; (d) Jansen, A.; Gourls, H.; Pitter, S., *Organometallics* **1999**, *19*, 135-138; (e) Motokura, K.; Kashiwame, D.; Miyaji, A.; Baba, T., *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2642-2645.
96. Jacquet, O.; Das Neves Gomes, C.; Ephritikhine, M.; Cantat, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934-2937.
97. (a) Mitsudome, T.; Arita, S.; Mori, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7938-7940; (b) Ison, E. A.; Corbin, R. A.; Abu-Omar, M. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11938-11939.
98. Jansen, A.; Pitter, S., *J. Mol. Catal.* **2004**, *217*, 41-45.
99. Matsuo, T.; Kawaguchi, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362-12363.
100. Motokura, K.; Kashiwame, D.; Miyaji, A.; Baba, R., *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2642.
101. (a) Acosta-Ramírez, A.; Flores-Alamo, M.; Jones, W. D.; García, J. J., *Organometallics* **2008**, *27*, 1834-1840; (b) Li, T.; García, J. J.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D., *Organometallics* **2010**, *29*, 2430-2445; (c) Oviedo, A.; Arévalo, A.; Flores-Alamo, M.; García, J. J., *Organometallics* **2012**, *31*, 4039-4045; (d) Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11429-11434; (e) Torres-Nieto, J.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D.; García, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4120-4126.
102. (a) Morton, M. S.; Lachicotte, R. J.; Vicic, D. A.; Jones, W. D., *Organometallics* **1998**, *18*, 227-234; (b) Shaver, A.; Plouffe, P. Y., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1823-1826.
103. Toupadakis, A.; Kubas, G. J.; Burns, C. J., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3810-3817.
104. Oster, S. S.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 118-127.
105. Freire E., S. B., Muñoz J. C., Baggio R. **2002**, *C58*, m455-m458.
106. Green, M. L. H. L., A. H.; Swanwick, M. G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1445.
107. Ghilardi, C. A.; Sabatini, A.; Sacconi, L., *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2763-2767.

108. Mais, R. H. B.; Owston, P. G.; Thompson, D. T.; Wood, A. M., *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1774-1776.
109. (a) Berglund, D.; Meek, D. W., *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1493-1496; (b) Meiners, J. H.; Rix, C. J.; Clardy, J. C.; Verkade, J. G., *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 705-710.
110. Aresta, M. N., C.F., *J. chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 708-711.
111. Aresta, M.; Dibenedetto, A., *Catal. Today* **2004**, *98*, 455-462.
112. (a) Hoberg, H.; Gross, S.; Milchereit, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 571; (b) Hoberg, H.; Peres, Y.; Milchereit, A., *J. Org. chem.* **1986**, *307*, C38; (c) Tominaga, K.-i.; Sasaki, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *220*, 159-165; (d) Wu, J.; Hazari, N.; Incarvito, C. D., *Organometallics* **2011**, *30*, 3142-3150.
113. Barrios-Francisco, R.; García, J. J., *Inorg. Chem.* **2008**, *48*, 386-393.
114. (a) Kiss, G., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3435-3456; (b) Yokota, K.; Tatamidani, H.; Fukumoto, Y.; Chatani, N., *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4329-4331; (c) Reynhardt, J. P. K.; Alper, H., *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8353-8360.
115. S. Besecke, G. S., *Deposited Doc.*, **1980**, DOS 2.948.888 (11.6.1981).
116. Kollar, L.; Toros, S.; Heil, B.; Marko, L., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 253.
117. Behr, A., Carbon dioxide activation by metal complexes. *cambridge; New York*, **1988**, 100-105.
118. del Rio, I.; Ruiz, N.; Claver, C.; A., v. d. V. L.; van Leeuwen, P. W. N. M., *J. Mol. Catal.* **2000**, *161*, 39.
119. (a) Cavinato, G.; Toniolo, L., *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1996**, *104*, 221-227; (b) Vavasori, A.; Toniolo, L.; Cavinato, G., *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2003**, *191*, 9-21; (c) Sen, A.; Lai, T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520-3522; (d) Lai, T. W.; Sen, A., *Organometallics* **1984**, *3*, 866-870.
120. Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Sabat, M., *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2731-2732.
121. Choi, J.-C.; Kohno, K.; Otsuka, M.; Yasuda, H.; Sakakura, T., *Organometallics* **2011**.
122. (a) Park, S.; Bouzier, D.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404-11407; (b) Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661.
123. (a) Kleeberg, C.; Cheung, M. S.; Lin, Z.; Marder, T. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19060-19063; (b) Jiang, Y.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**.
124. Robert, T.; Oestreich, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5216-5218.



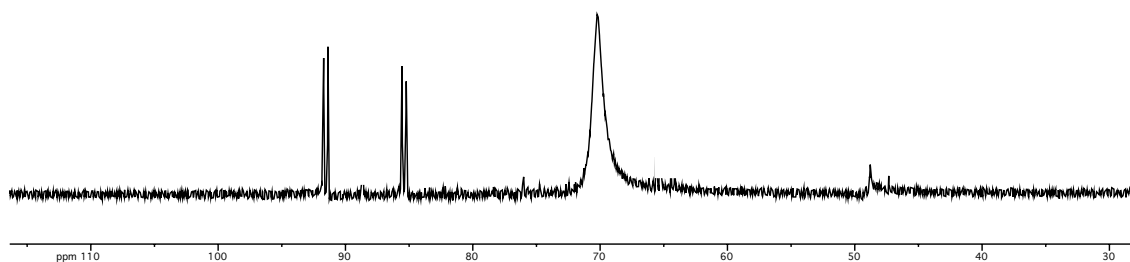
125. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the elements*, Pergamon Press **1984**, 389.
126. Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227 - 2229.
127. Porschke, K.-R.; Pluta, C.; Proft, B.; Lutz, F.; Kruger, C. Z., *Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1993**, 99-103.
128. Scott, F.; Krüger, C.; Betz, P., *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 113-121.

## **10. Anexos**

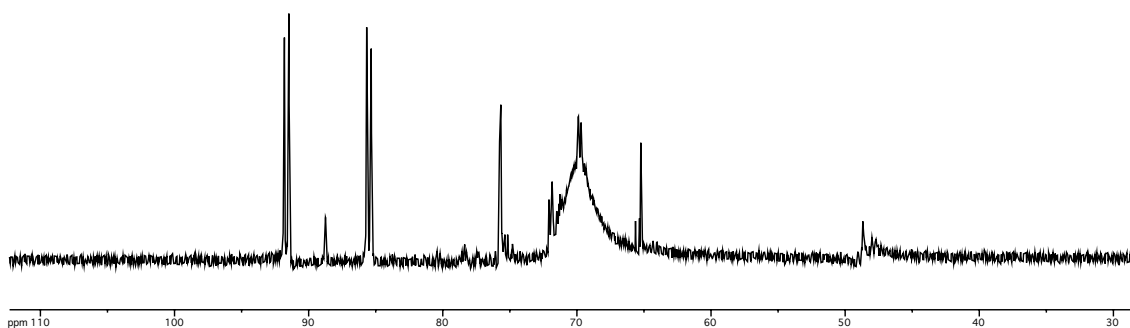
## Anexo 1

Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla de reacción del  $\text{SO}_2$  con  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{tol-d}_8$  a: a)  $t = 0$ ,  $25^\circ\text{C}$ , b)  $t = 40$  h,  $80^\circ\text{C}$ .

a)  $t = 0$ ,  $25^\circ\text{C}$

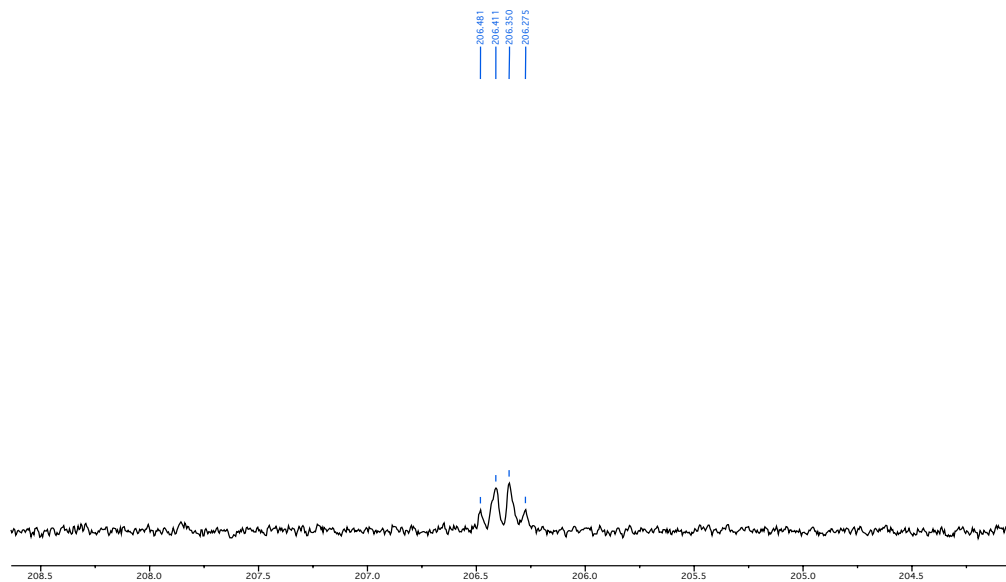
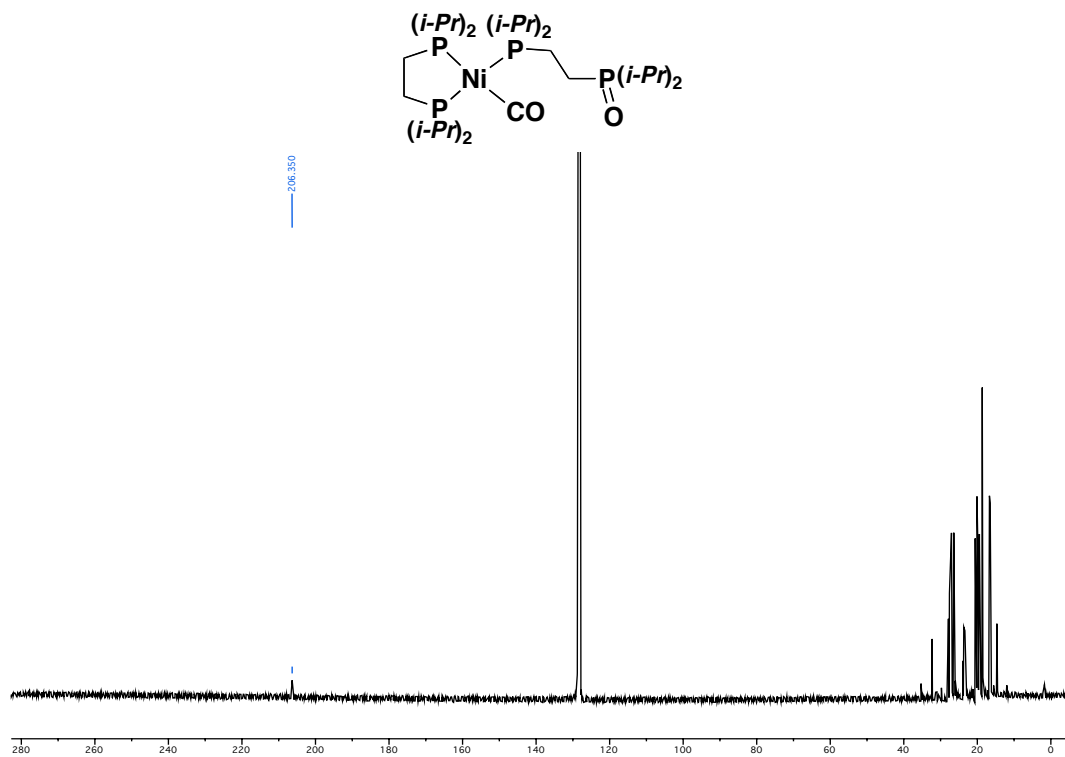


b)  $t = 80$ h,  $80^\circ\text{C}$



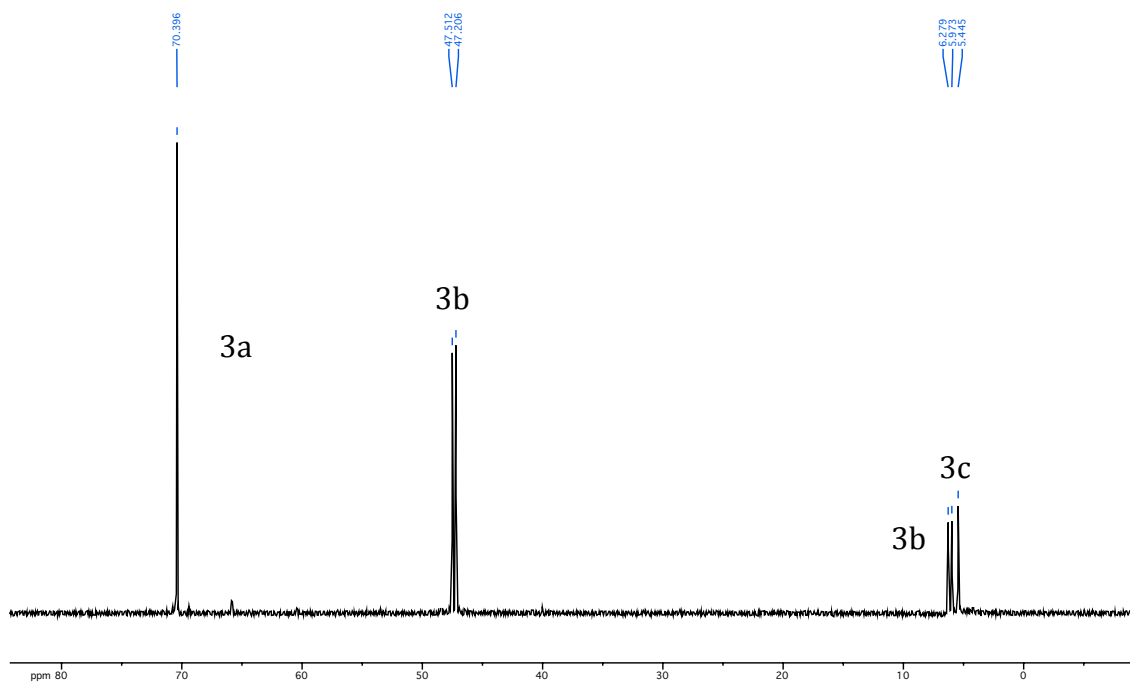
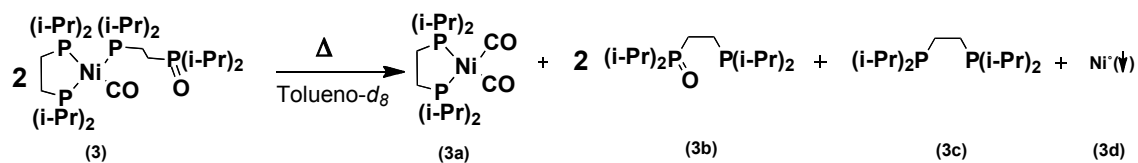
## Anexo 2

Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})(\text{dippe}=\text{O})]$  (**3**) en benceno- $\text{d}_8$ .



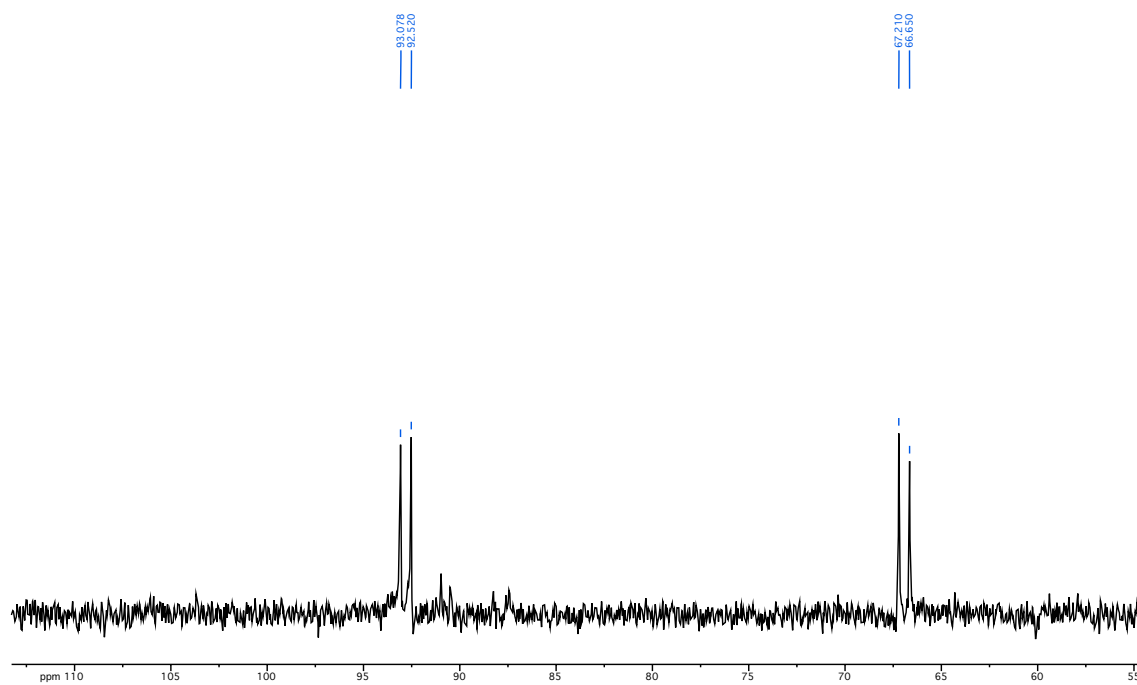
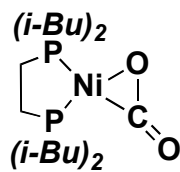
## Anexo 3

Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la termólisis del compuesto [(dippe)Ni(CO)(dippe=O)] (**3**) en  $\text{tol-}d_8$



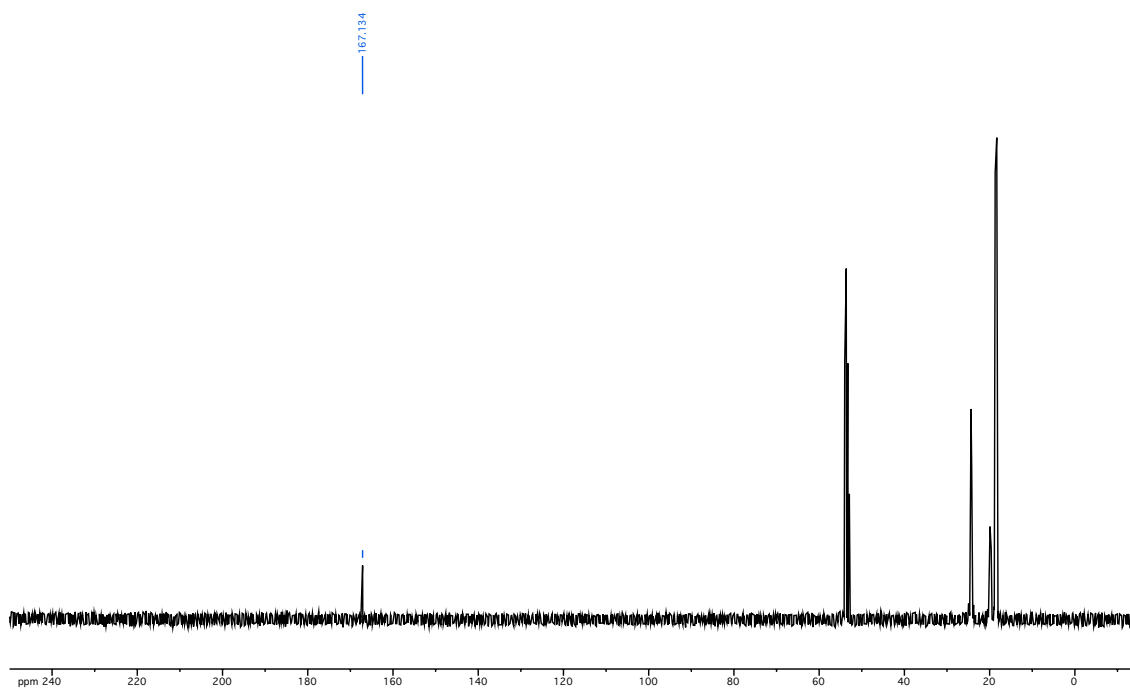
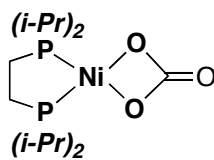
## Anexo 4

Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)]$  en  $\text{tol-d}_8$



## Anexo 5

Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO}_3)]$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



# 11. Publicaciones



## Reduction of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> with low valent nickel compounds under mild conditions†

Lucero González-Sebastián, Marcos Flores-Alamo and Juventino J. García\*

Received 24th May 2011, Accepted 28th June 2011

DOI: 10.1039/c1dt10972c

The reaction of [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (A) (dippe = 1,2-bis(diisopropyl-phosphinoethane) with CO<sub>2</sub> in toluene afforded the carbonyl nickel(0) compounds of the type {(dippe)Ni(CO)}<sub>2</sub>(μ-dippe) (1) and (dippe)Ni(CO)(dippe=O) (2), which were characterized by standard spectroscopic methods; complex (1) was also characterized by single crystal X-ray diffraction. Reaction of (A) with SO<sub>2</sub> yields the thiosulfate nickel(II) compound [Ni(dippe)(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] (5), which was fully characterized by standard spectroscopic methods and X-ray crystallography. In both cases, a reduction reaction of CO<sub>2</sub> to CO and SO<sub>2</sub> to S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> with (A) took place under mild conditions.

### Introduction

The use of renewable resources is a prerequisite for a sustainable society. One easily, available and renewable carbon source is carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), which has the advantages of being nontoxic, abundant, and economical.<sup>1–3</sup> In recent years, there has been a significant interest in the catalytic functionalization of CO<sub>2</sub>, due to the potential of this greenhouse gas as a source of carbon in the synthesis of both commodity chemicals and complex organic molecules.<sup>4–7</sup> However, few chemical processes utilize CO<sub>2</sub> as a raw material.<sup>8</sup> Because CO<sub>2</sub> is the most oxidized state of carbon, the main problem for establishing a chemical processes based on CO<sub>2</sub> as a starting material regularly faces a high activation energy for the transformation of CO<sub>2</sub> into useful materials. Therefore, efforts to convert CO<sub>2</sub> into useful chemicals will badly need the design and use of transition metal catalysts.<sup>9</sup>

The formation of transition metal–CO<sub>2</sub> complexes [M–CO<sub>2</sub>] via direct coordination is a powerful and useful tool to induce the inert CO<sub>2</sub> molecule to undergo chemical reactions. The synthesis and chemistry of such [M–CO<sub>2</sub>] complexes have been of continuous interest during recent years.<sup>10–12</sup> A number of examples of coordination compounds of late transition metals with carbon dioxide have been characterized crystallographically displaying a variety of coordination modes.<sup>13–15</sup> The very first structure reported for a complex containing a coordinated CO<sub>2</sub> ligand was for [Ni(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-CO<sub>2</sub>)] by Aresta *et al.*<sup>14–15</sup> Also, it is known that Ni(0) and Ni(I) form stable CO<sub>2</sub> complexes as evidenced by the number of characterized monomeric and oligomeric compounds reported so far.<sup>16–17</sup>

Most of the developed derivatization of CO<sub>2</sub> involves the insertion of this molecule into organometallic compounds,<sup>18–20</sup> nevertheless, another important pathway for the use of CO<sub>2</sub> is its reduction to CO. However, due to the large energy input required to generate CO from CO<sub>2</sub>, the former is largely produced in industry from fossil fuels.<sup>1</sup> In addition, even with the use of strong reducing agents for overcoming the O=CO bond enthalpy of 532 kJ mol<sup>-1</sup>, kinetic difficulties are often present.<sup>4,21</sup> An example of a naturally driven process for the CO<sub>2</sub> reduction to CO is performed by the acetyl-CoA synthase/CO dehydrogenase enzymatic system.<sup>22</sup> The reduction of CO<sub>2</sub> to CO has also been observed in the thermolysis of some Ni–CO<sub>2</sub> complexes with phosphines as ligands, though there have been very few documented examples.<sup>15,23</sup>

Sulfur dioxide is another small molecule of interest, which has long been recognized as a polluting by-product from coal, diesel and natural gas combustion, therefore, the reactions where SO<sub>2</sub> is involved are of current interest.<sup>24–28</sup> The need for converting SO<sub>2</sub> to less hazardous materials has driven the attention to the study of its coordination to transition metal fragments and the corresponding reactivity of the formed complexes.<sup>29</sup>

Considering our previous findings on the activation of unreactive bonds using low valent nickel dimeric complexes, we decided to explore the reactivity of the Ni(I) complex [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (dippe = 1,2-bis(diisopropyl-phosphinoethane) towards CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. We disclose here our findings on such reactivity that yield nickel-carbonyl and nickel-thiosulfate complexes.

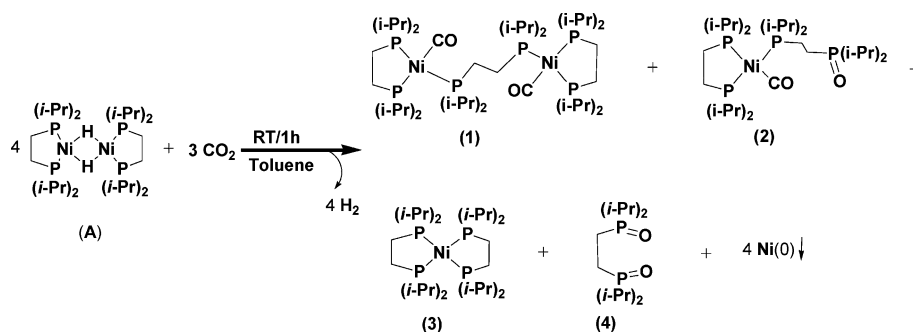
### Results and discussions

#### Reaction of [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub>. Synthesis of {[Ni(dippe)(CO)]<sub>2</sub>(μ-dippe)} (1) and [Ni(dippe)(CO)(dippe=O)] (2)

A toluene solution of [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> reacted with an excess of carbon dioxide, at room temperature, to yield

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, 04510, Mexico. E-mail: juvent@servidor.unam.mx

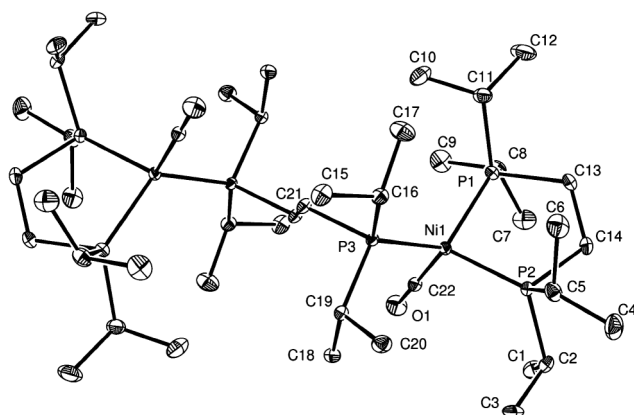
† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC reference numbers 827160 and 827161. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c1dt10972c



**Scheme 1** Reaction of CO<sub>2</sub> with [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>.

{[Ni(dippe)(CO)]<sub>2</sub>(μ-dippe)} (1, 26%), [Ni(dippe)(CO)-(dippe=O)] (2, 50%), [Ni(dippe)<sub>2</sub>] (3, 15%) and (dippeO<sub>2</sub>) (4, 9%) see Scheme 1.

The <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum for complex (1) shows a doublet at 61.1 ppm and a triplet at 39.1 ppm both with *J*<sub>PP</sub> = 9.8 Hz, due to a set of two inequivalent phosphorus. This number of signals and their multiplicity are in agreement with the X-ray structure (Fig. 1); complex 1 displays two nickel centers in a tetrahedral geometry bridged through the diphosphine (dippe). Each Ni atom is coordinated to one phosphorus of the bridging diphosphine, as well as to two phosphorus of the chelating dippe and to one terminal carbonyl. Considering the observed multiplicity, the doublet at 61.1 ppm was assigned to the coordinated phosphorus of the chelating dippe, which is coupled with the phosphorus of the bridging diphosphine; the latter was assigned to the triplet at 39.1 ppm. Key angles (°) are: C(22)–Ni(1)–P(2) = 113.19(9), C(22)–Ni(1)–P(3) = 105.23(9), P(1)–Ni(1)–P(3) = 122.09(3), P(2)–Ni(1)–P(1) = 91.36(3). The P–Ni–CO angles (109.0(9) average) are shorter than those reported for the complex [Ni(CO)(np<sub>3</sub>)] (112.70(9) average)<sup>30</sup> (np<sub>3</sub> = tris(2-diphenylphosphinoethyl)amine) which has a tetrahedral geometry. The P(2)–Ni(1)–P(1) angle is shorter than other P–Ni–P angle in the same compound perhaps due to the bite angle of the chelating dippe. The Ni–CO bond distance of 1.759(3) Å is close to the Ni–CO bond distance in [Ni(CO)(np<sub>3</sub>)] (1.74 Å),<sup>30</sup> but is shorter than those reported for Ni(CO)<sub>4</sub> (1.84 Å)



**Fig. 1** ORTEP drawing (50% probability) for complex (1) with H atoms omitted for clarity. Selected distances (Å) and angles (°): Ni(1)–C(22) = 1.759(3), Ni(1)–P(2) = 2.1909(8), Ni(1)–P(1) = 2.2057(8), Ni(1)–P(3) = 2.2231(8), O(1)–C(22) = 1.155(3), C(22)–Ni(1)–P(1) = 108.67(9), P(2)–Ni(1)–P(1) = 91.36(3), P(2)–Ni(1)–P(3) = 116.10(3).

and for [(CO)<sub>3</sub>Ni(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>3</sub>] (1.8003(8) Å).<sup>31</sup> The Ni–P bond distances are comparable with the values reported for other tetrahedral d<sup>10</sup> nickel complexes such as [Ni(P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO]BF<sub>4</sub> (2.186 Å average) and [Ni(CO)(np<sub>3</sub>)] (2.215 Å average).<sup>30,32–33</sup> The CO stretching frequency for (1) was observed at 1901 cm<sup>-1</sup> and is indicative of strong π Ni–CO backbonding.<sup>30</sup>

To the best of our knowledge, complex (1) constitutes the only structurally characterized example with nickel and P-donor ligands reported from reduction of CO<sub>2</sub> to CO.

Pure compound (2) was obtained by purification with a chromatographic column (see Experimental). Several attempts to crystallize this complex failed; however, it was characterized by standard analytical techniques. The <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum shows a set of three signals, see Fig. 2, a doublet at 60.3 ppm (<sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 10 Hz) assigned to P1, a doublet at 48.2 ppm (<sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub> = 23 Hz) assigned to P3 and a double of triplets at 38.5 ppm (<sup>2</sup>*J*<sub>PP</sub> = 10 Hz and <sup>3</sup>*J*<sub>PP</sub> = 23 Hz) assigned to P2 which is coupled both to P3 and P1.

The <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum for (2) displays a key signal at 206 ppm (*J*<sub>CP</sub> = 5.1 Hz) as a quartet assigned to the carbonyl group due to the coupling to three equivalent phosphorus. All of the above is consistent with a tetrahedral geometry around the nickel center. The FT-IR spectrum of (2) is very much similar to the one obtained for compound (1) showing a strong band at 1901 cm<sup>-1</sup> for the Ni–CO moiety and sharp bands at 1185 and 1157 cm<sup>-1</sup> (*v*<sub>P=O</sub>) assigned to the mono-coordinated phosphine monoxide. MS-EI<sup>+</sup> data are consistent for {(Ni(dippe)(CO)(dippe=O)) (2): *m/z* = 586 (3.1%, [M<sup>+</sup>]-*i*Pr), 570 (0.6%, [M<sup>+</sup>]-*i*Pr-O), 469 (1.1%, [M<sup>+</sup>]-(*i*Pr)<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 348 (0.6%, [M<sup>+</sup>]-(*i*Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i*Pr)<sub>2</sub>P=O), 320 (16%, [M<sup>+</sup>]-CO-(*i*Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i*Pr)<sub>2</sub>P=O).

Additionally, a controlled thermolysis of compound (2) in toluene-*d*<sub>8</sub> under argon was monitored by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy and was found to be also rather informative, displaying signals assigned to compounds (2a), (2b) and (2c), along with the precipitation of metallic nickel, as depicted in Scheme 2.<sup>23</sup> The <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum for complex (2a) shows a key resonance at 204 ppm as a triplet (*J*<sub>CP</sub> = 4.1 Hz) assigned to the carbonyl group coupled to two equivalent phosphorus.

When complex (2) was treated with a stream of CO gas, compounds 2a and 2b were identified by their characteristic <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR signals: a singlet at 70.1 ppm assigned to complex 2a and two doublets at 47.3 and 6.1 ppm with *J*<sub>PP</sub> = 37 Hz assigned to compound 2b. Likewise, compounds (3) and (4) were also identified and characterized by their distinctive signals on <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR, singlets at 50.7 and 48.8 ppm respectively, and by their

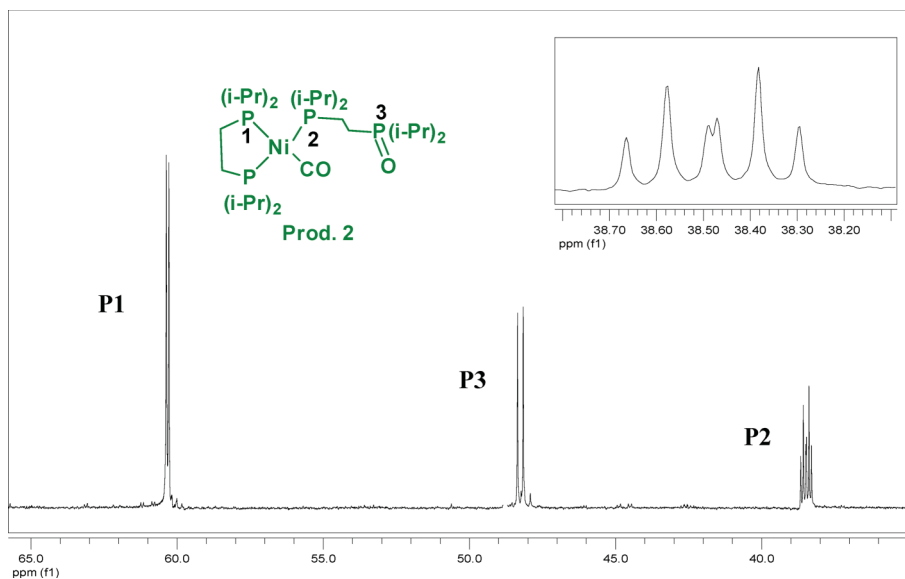
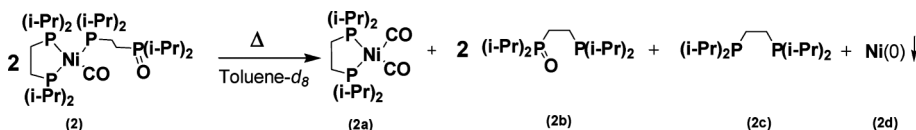


Fig. 2  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectrum of  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})(\text{dippe}=\text{O})]$  (**2**).



Scheme 2 The thermolysis of (**2**).

comparison with authentic samples prepared independently (see Experimental).

Few stable  $\text{Ni}-\eta^2\text{-CO}_2$  complexes with P-donor ligands have been reported.<sup>14,23</sup> Under the conditions used in the current experiments, complexes of the type  $[(\text{dippe})\text{Ni}-\eta^2\text{-CO}_2]$  have not been observed, but such complex can be envisaged as the precursor for compounds (**1**) and (**2**). In order to trap the corresponding  $\text{Ni}-\eta^2\text{-CO}_2$  intermediate, a toluene solution of  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  ( $\text{dtbpe} = 1,2\text{-bis-}i\text{-tert-butylphosphinoethane}$ ) was treated with a stream of  $\text{CO}_2$  to yield  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)]$  as a yellow powder. This complex was identified by direct comparison of the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR data recently reported by Hillhouse *et al.*<sup>23</sup> These results confirm that, under similar conditions, the stabilities of the  $\text{Ni}-\eta^2\text{-CO}_2$  complexes are related to the steric properties of the phosphines.<sup>14</sup>

Despite the fact that on using dippe as ancillary ligand, the  $\text{Ni}-\eta^2\text{-CO}_2$  complex was not observed, the idea that  $\text{CO}_2$  reduction to CO occurred *via* the corresponding  $[(\text{dippe})\text{Ni}-\eta^2\text{-CO}_2]$  adduct seems to be quite reasonable.

There are very few papers in which the metal-promoted reduction of carbon dioxide occurs under mild conditions (room temperature and atmospheric pressure).<sup>15</sup> Reduction of  $\text{CO}_2$  to CO at a nickel center has been observed by the thermolysis of complexes of the type  $[\text{L}_n\text{Ni}-\eta^2\text{-CO}_2]$  [ $\text{L} = \text{PCy}_3, \text{dtbpe}$ ] at  $80^\circ\text{C}$  to yield  $\text{L}_n\text{Ni}(\text{CO})_2$ .<sup>23,34</sup> In both cases, the ancillary phosphine ligands acted as the oxygen sink. Probably, the phosphine monoxide is formed first, as evidenced here in complex (**2**).<sup>15,35</sup> In summary, since the thermolysis of (**2**) yielded similar products to the thermolysis of the  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}-\eta^2\text{-CO}_2]$  adduct,<sup>11</sup> we propose that compound (**2**) could be an intermediate in the formation of dicarbonyl compounds of the type  $[(\text{diphosphine})\text{-Ni}(\text{CO})_2]$ .

### Reaction of $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ with $\text{SO}_2$ . Synthesis of $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$

A toluene solution of (**A**) with a sulfur dioxide stream reacted immediately giving a change in color from wine red to red-brown over a one hour period to yield complex  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$  (**5**) and dippe $\text{O}_2$  (**4**). Complex (**5**) was obtained as yellow air-stable crystals in 70% isolated yield. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the crude reaction mixture displays two doublets at 91.5 and 85.5 ppm, with  $^2J_{\text{PP}} = 41.1$  Hz, assigned to the  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$  complex, along with a sharp singlet for dippe $\text{O}_2$  at 48 ppm and a broad singlet at 70.3 ppm.

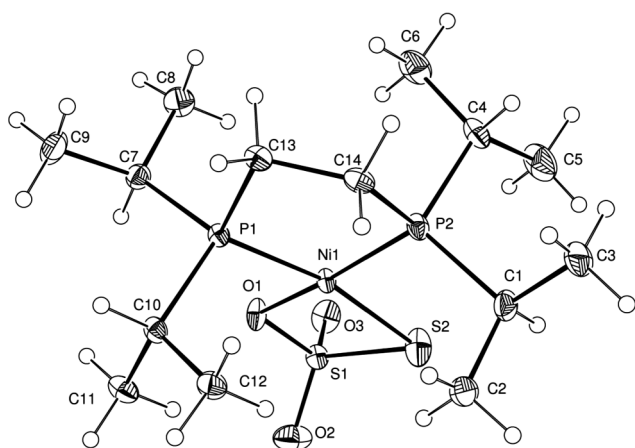
Suitable crystals for X-ray diffraction studies were obtained for (**5**) from a concentrated toluene solution at  $65^\circ\text{C}$ . The corresponding ORTEP diagram is shown in Fig. 3 (also see Table 1). The nickel atom is considered to be in a slightly distorted square planar geometry coordinated ( $\tau = 0.052$ ) to the chelating dippe and to the oxygen and sulfur atoms of the chelating thiosulfate. Ni–P bond distances (2.14(8) Å average) are comparable with the values reported for related square-planar nickel (III) complexes.<sup>36</sup> The distances and angles of the thiosulfate ion in (**5**) are comparable with the interatomic distances and angles in closely related structures containing the chelating S<sub>2</sub>O counter ion.<sup>37</sup>

Key FT-IR frequencies for complex (**5**) ( $\nu(\text{SO}) = 1464, 1257, 1146$  and  $556\text{ cm}^{-1}$ )<sup>24</sup> are in agreement with the ones reported for other Ni-thiosulfate complexes.<sup>38</sup>

There are several reports for the addition of  $\text{SO}_2$  to monohydride complexes or displacement of  $\text{H}_2$  from dihydride complexes by  $\text{SO}_2$ .<sup>39–41</sup> To note, there are only a few reports on the reduction of  $\text{SO}_2$  by hydride complexes of transition metals to

**Table 1** Crystallographic data for (1) and (5)

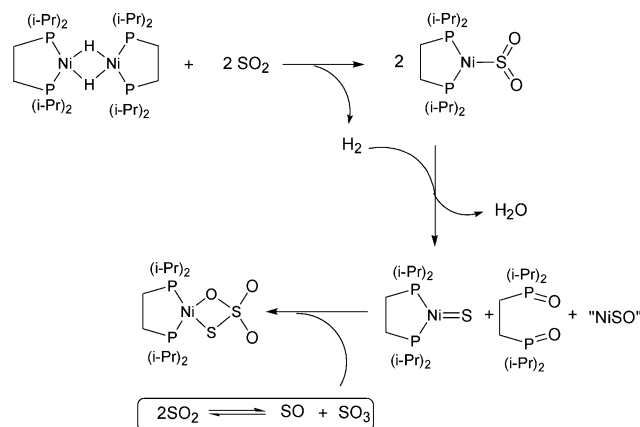
Compound	(1)	(5)
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>96</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> NiO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	960.45	433.17
Temperature (K)	130(2)	130(2)
Crystal system	Triclinic	Tetragonal
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	8.7220(6)	22.708(3)
<i>b</i> (Å)	11.5158(8)	22.708(3)
<i>c</i> (Å)	14.3744(10)	7.902(2)
$\alpha$ (°)	102.320(6)	90
$\beta$ (°)	91.092(6)	90
$\gamma$ (°)	112.112(7)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1298.88(16)	4075.24(13)
Z value	1	8
<i>D</i> <sub>(calcd)</sub> (mg m <sup>-3</sup> )	1.228	1.412
<i>F</i> (000)	522	1840
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.28 × 0.18 × 0.049	0.266 × 0.0823 × 0.0443
$\theta$ range (°)	4.27 to 68.11	3.59 to 26.05
No. of rflns collected	8546	29432
No. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> ) (%)	4721 [2.98]	4020 [4.94]
Completeness to theta (%)	99.3	99.8
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
No. data/restraints/parameters	4721/0/256	4020/0/207
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.083	1.096
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] (%)	<i>R</i> = 3.94, <i>R</i> <sub>w</sub> = 9.05	<i>R</i> = 3.61, <i>R</i> <sub>w</sub> = 9.61
<i>R</i> indices (all data) (%)	<i>R</i> = 4.99, <i>R</i> <sub>w</sub> = 9.57	<i>R</i> = 4.88, <i>R</i> <sub>w</sub> = 9.89
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.472 and -0.357	0.887 and -0.905



**Fig. 3** ORTEP drawing (50% probability) for complex (5) with H atoms omitted for clarity. Selected distances (Å) and angles (°): Ni(1)–O(1) = 1.9172(18), Ni(1)–P(2) = 2.1332(8), Ni(1)–P(1) = 2.1570(7), Ni(1)–S(2) = 2.1812(9), Ni(1)–S(1) = 2.6660(7), O(1)–S(1) = 1.513(2), O(2)–S(1) = 1.429(3), O(3)–S(1) = 1.429(2), S(1)–S(2) = 2.0125(11), O(1)–Ni(1)–P(2) = 172.00(7), O(1)–Ni(1)–P(1) = 94.49(6), P(2)–Ni(1)–P(1) = 88.98(3), O(1)–Ni(1)–S(2) = 81.57(6), P(2)–Ni(1)–S(2) = 96.29(3), P(1)–Ni(1)–S(2) = 168.88(4), O(1)–Ni(1)–S(1) = 33.81(6), P(2)–Ni(1)–S(1) = 143.18(3), P(1)–Ni(1)–S(1) = 127.83(3), S(2)–Ni(1)–S(1) = 47.78(3), S(1)–O(1)–Ni(1) = 101.36(10).

metal–thiosulfate complexes. The broad signal at 70.3 ppm turned out to be a rather unstable intermediate and was not isolated or characterized. However, we speculate that it may be related to a Ni–SO<sub>2</sub> adduct, since metal–SO<sub>2</sub> adducts have been widely reported.<sup>39,41</sup> Consequently, it would not be unreasonable to suggest the possibility of the formation of intermediate complexes of the type Ni–κ<sup>2</sup>-SO<sub>2</sub> or Ni–κ<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>. A closely related reactivity

has been observed for compounds of the type Cp<sub>2</sub>MH<sub>2</sub> (M = Mo, W) where SO<sub>2</sub> reacted to yield the corresponding thiosulfate complex Cp<sub>2</sub>M(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and water.<sup>24</sup> An independent preparation of this complex was made and the product exhibited all the above quoted spectroscopic details (see Experimental). To the best of our knowledge, the current reduction of SO<sub>2</sub> to thiosulfate using nickel is the first one reported. A mechanistic proposal for this transformation is depicted in Scheme 3.

**Scheme 3**

The above proposal invokes the initial formation of a Ni–SO<sub>2</sub> adduct, the SO<sub>2</sub> moiety is proposed to be reduced by the reaction with H<sub>2</sub> to yield H<sub>2</sub>O and to the participation of the phosphine ligand to yield dippeO<sub>2</sub>, the resulting “(dippe)NiS” reacts further with SO<sub>3</sub> to produce the corresponding thiosulfate complex.

## Conclusions

In conclusion, the Ni(I) complex  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  ( $\text{dippe} = 1,2\text{-bis}(\text{diisopropyl-phosphinoethane})$ ) allowed the reduction of  $\text{CO}_2$  to CO and  $\text{SO}_2$  to  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  under mild conditions to yield novel mono- and bi-metallic nickel(0) complexes of the type  $\{[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})\}$ ,  $(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})(\text{dippe}=\text{O})$  and the nickel(II) complex  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{S}_2\text{O}_3)]$ . The reduction reactions possibly occurred *via* intermediates of  $\text{Ni}(\text{-CO}_2)$  and  $\text{Ni}(\text{-SO}_2)$  adducts as evidenced for  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)]$ . This agrees with the assumption that the nature of the metal–ancillary ligand fragment is of critical importance in determining the coordination mode and the reactivity for  $\text{CO}_2$  and  $\text{SO}_2$  activation. Current studies are underway to apply the observed species in synthetic methods for the production of valuable organic derivatives.

## Experimental

Unless otherwise noted, all the operations were carried out in a MBraun glovebox ( $<1$  ppm  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ ) or by using high-vacuum and standard Schlenk techniques under an argon atmosphere. Toluene was dried and distilled over sodium. Hexane and THF were dried and distilled from dark-purple solutions of sodium/ketyl benzophenone. Ethanol was dried and distilled from solutions of magnesium/iodine. Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in a glovebox. Celite and silica gel were dried by heating at  $200^\circ\text{C}$  under vacuum for 20 h and stored in a glovebox. Complex  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ <sup>42</sup> (**A**) and  $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ <sup>43</sup> were prepared according to the literature procedure. The bisphosphine ligand, dippe, was synthesized from 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane (Aldrich) and an isopropylmagnesium chloride solution in THF (2.0 M, Aldrich).<sup>44</sup> All other chemicals and filters aids were reagent grade and were used as received. The purification of the new compounds was made by crystallization or by column chromatography. FT-IR spectra were determined using a Perkin Elmer 1600 series FTIR.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded at room temperature on a 300 MHz Varian Unity spectrometer in toluene- $d_8$ , benzene- $d_6$  or  $\text{CDCl}_3$ , unless otherwise stated, and all  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  chemical shifts ( $\delta$ , ppm) are reported relative to the residual proton resonance in the deuterated solvents.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were referred to an external 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution. All air sensitive samples in this work were handled under inert atmosphere using thin wall (0.38 mm) WILMAD NMR tubes equipped with J. Young valves. Mass spectrometry (MS-EI<sup>+</sup>) of pure compounds was performed by USAI-UNAM using a Thermo-Electron DFS. X-Ray diffraction measurements were performed on an Oxford Diffraction Gemini-Atlas diffractometer.

### Reaction of $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (**A**) with $\text{CO}_2$ . Synthesis of $\{[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})\}$ (**1**), $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})(\text{dippe}=\text{O})]$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ (**3**), $(\text{dippeO}_2)$ (**4**)

A 25 mL Schlenk flask was loaded with 4 mL of a toluene solution of (**A**) (100 mg, 0.16 mmol). The solution was stirred and a  $\text{CO}_2$  stream was bubbled at room temperature for 1 h. During this time, the color of the solution gradually changed from wine-red to brown. After this time, the solvent was removed to yield a brown

powder that was further dried under vacuum for 6 h. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum, in toluene- $d_8$ , of this sample displays several resonances assigned to four different compounds (*vide infra*). The sample was warmed at  $65^\circ\text{C}$  in a silicon oil bath for 5 days and it was monitored by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy. One product was crystallized off after 2 days of heating as colorless crystals and was separated simply by decantation. The colorless triangular plates were found to be suitable for X-ray diffraction studies, identified as  $\{[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})\}$  (**1**). Crystals of the latter compound were found to be slightly soluble in different solvents such as toluene, THF, benzene, acetone and ethanol. Yield: 26%. Anal. Calcd. for (**1**),  $\text{C}_{44}\text{H}_{96}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{P}_6$ : C, 55.02; H, 10.07; O, 3.33. Found: C, 54.98; H, 10.03; O, 3.32.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $22^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  61.1 (d,  $\text{P}(\text{iPr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{iPr})_2$ ,  $J_{\text{PP}} = 9.8$  Hz), 39.1 (t,  $(\mu\text{-P}(\text{iPr})_2)$ ,  $J_{\text{PP}} = 9.8$  Hz);  $^1\text{H}$  NMR ( $22^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  2.2–1.9 (m, CH, 12H), 1.8–1.1 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , 84H). The FT-IR spectrum was recorded in solution (toluene); a key band located at  $1902\text{ cm}^{-1}$  was assigned to  $\nu_{\text{C=O}}$ .

Further heating of the reaction mixture for 5 days at  $65^\circ\text{C}$  showed resonances due to the four former products on  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy. Then, the solvent was removed from the mixture obtaining a brown residue and 5 mL of dry ethanol were added giving a colorless solid. The solid was filtered, washed with ethanol and dried under vacuum for 6 h.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of this sample showed to be the same for compound (**1**). The mother liquors were evaporated to dryness and the residue was analyzed by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy, showing signals for compounds **2**, **3** and **4**. The remaining mixture was separated by column chromatography using silica-gel, eluting with hexane/ethanol 95:5 and increasing polarity to ethanol. Complex **3** was recovered as a light-brown solution in the first fraction, complex **2** was recovered as a yellow solution in the second fraction eluting with 95:5 hexane/ethanol and **4** was recovered as a dark-brown solution, eluting with pure ethanol. Solvent was removed from all fractions and the corresponding residues were vacuum-dried for 6 h. Compounds **2**, **3** and **4** were characterized by standard spectroscopic methods. Yield for complex (**2**): 50%. Anal. Calcd. for  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})(\text{dippe}=\text{O})]$  (**2**),  $\text{C}_{29}\text{H}_{65}\text{NiO}_2\text{P}_4$ : C, 55.43; H, 10.43; O, 5.09. Found: C, 55.39; H, 10.42; O, 5.01.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $22^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  60.3 (d,  $\text{P}(\text{iPr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{iPr})_2$ ,  $J_{\text{PP}} = 10.5$  Hz), 47.8 (d,  $(\text{iPr})_2\text{P}=\text{O}$ ,  $J_{\text{PP}} = 23.4$  Hz), 38.5 (m,  $(\text{P}(\text{iPr})_2)$ ,  $J_{\text{PP}} = 23.4$ , 10.5 Hz).  $^1\text{H}$  NMR ( $22^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.1–1.7 (m, CH, 8H), 1.32–0.864 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , 56H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $22^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  206.4 (q, CO,  $J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz), 27.94 (m,  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$ ,  $J_{\text{CP}} = 9.6$ , 4.1 Hz), 27.7–27.3 (m,  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$ , 23.7 (m,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $J_{\text{CP}} = 15.1$ , 5.2 Hz), 23.4 (m,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 20.5 (m,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 20.2 (m,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 19.9 (m,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 19.5 (m,  $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ ), 16.6 (dd,  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)$ ,  $J_{\text{CP}} = 15.1$ , 1.8 Hz). MS-EI<sup>+</sup> for (**2**):  $m/z = 586$  (3.1%,  $[\text{M}^+](\text{iPr})$ ), 570 (0.6%,  $[\text{M}^+](\text{iPr})\text{-O}$ ), 469 (1.1%,  $[\text{M}^+](\text{iPr})_3\text{-O-CH}_3$ ), 348 (0.6%,  $[\text{M}^+](\text{i-Pr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{iPr})_2\text{P}=\text{O}$ ), 320 (16%,  $[\text{M}^+]\text{-CO}(\text{i-Pr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{iPr})_2\text{P}=\text{O}$ ), 278 (12%,  $[\text{M}^+]\text{-P}(\text{iPr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{iPr})_2\text{NiCO}$ ). FT-IR (toluene):  $1902\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Signals at 1185 and  $1157\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the phosphine oxide moiety.<sup>35</sup>

For  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$  (**3**):<sup>45</sup>  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $22^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  50.7 (s,  $\text{P}(\text{iPr})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{iPr})_2$ ),  $^1\text{H}$  NMR ( $22^\circ\text{C}$ , 300 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta$  2.1–2.18 (m, CH, 8H), 1.91–2.1 (m,  $\text{CH}_2$ , 8H), 1.12–1.24 (m,  $\text{CH}_3$ , 48H).

For (dippeO<sub>2</sub>) (**4**): <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 48.8 (s, O=P(*i*Pr<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i*Pr)<sub>2</sub>P=O). <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 1.62–1.5 (m, CH, 4H), 1.4–1.22 (m, CH<sub>2</sub>, 4 H), 1.05–0.85 (m, CH<sub>3</sub>, 24H). Mass spectrometry (MS-EI<sup>+</sup>) for (**4**): *m/z* = 294 (4.8%, [M<sup>+</sup>]), 278 (1.5%, [M<sup>+</sup>]-O), 251 (100%, [M<sup>+</sup>]-(*i*Pr)), 235 (30%, [M<sup>+</sup>]-(*i*Pr)-O), 219 (12%, [M<sup>+</sup>]-(*i*Pr)-O<sub>2</sub>).

### Thermolysis of (**2**)

A pure sample of (**2**) was dissolved in 0.7 mL of toluene-*d*<sub>8</sub>, transferred into a J. Young NMR tube and sealed under argon. The sample was heated at 80 °C for 2 days. According to the <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra the sample did not show decomposition products during this time. Further heating to 100 °C for one hour showed new resonances for three new compounds in the <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum, along with the formation of metallic nickel. Full thermolysis of (**2**) was achieved at 100 °C for 5 hours to yield [(dippe)Ni(CO)<sub>2</sub>] (**2a**), dippeO (**2b**) and dippe (**2c**), according to their corresponding <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR signals. For **2a**: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 70.1 (s, (*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 204.3 (t, CO, *J*<sub>CP</sub> = 4.1 Hz), 25.8 (t, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 9.8 Hz), 23.8 (dd, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 8.6, 6.9 Hz), 19.6 (m, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)). For **2b**: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 47.3 (d, (*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P=O, *J*<sub>PP</sub> = 37 Hz), 6.1 (d, P(*i*Pr)<sub>2</sub>, *J*<sub>PP</sub> = 37 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 23.8 (d, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 14.8 Hz), 23 (d, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 9.5 Hz), 22.8 (d, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 4.1 Hz), 20.2 (d, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 16 Hz), 16 (dd, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 17.9, 2.7 Hz), 14 (dd, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 20.8, 5.0 Hz). For **2c**: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 5.5 (s, P(*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*Pr)<sub>2</sub>).

### Reaction of [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (**A**) with SO<sub>2</sub>. Synthesis of [(dippe)Ni(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] (**5**)

Complex (**A**) 100 mg, 0.16 mmol was dissolved in dry toluene (5 mL), cooled in a dry ice–acetone bath and bubbled with a stream of SO<sub>2</sub>. After 5 min, an orange-brown solution was observed. The solution was constantly stirred for 15 min at -78 °C and then was gradually warmed to room temperature. During this time, the color of the solution changed from orange-brown to red-brown under an SO<sub>2</sub> atmosphere. After 1 h at room temperature, the solvent was removed to yield a red-brown powder that was dried for 6 h under vacuum. Yield for complex [Ni(dippe)(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] (**5**): 70%. Anal. Calcd. for pure (**5**), C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 37.25; H, 7.21; O, 11.45. Found: C, 37.21; H, 7.18; O, 11.29. For pure (**5**): <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ 91.5 (d, P(*i*Pr)<sub>2</sub>, *J*<sub>PP</sub> = 41.1 Hz), 85.5 (d, P(*i*Pr)<sub>2</sub>, *J*<sub>PP</sub> = 41.1 Hz). <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.35–1.77 (m, CH, CH<sub>2</sub>, 8H), 1.5–1.28 (m, CH<sub>3</sub>, 24H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 26.8 (d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 26.9 Hz), 25.1 (d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *J*<sub>PP</sub> = 21.6 Hz), 22.9 (dd, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 29.4, 13.9 Hz), 19.0 (dd, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J*<sub>CP</sub> = 64, 1.9 Hz), 19.0 (d, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J*<sub>CP</sub> = 48, 1.1 Hz), 18.9 (dd, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), *J*<sub>CP</sub> = 28.1, 9. Hz). FT-IR spectrum was recorded as a KBr pellet and showed bands at 1464, 1412, 1387, 1367, 1257, 1139, 1030, 908, 883, 656 cm<sup>-1</sup>. Suitable crystals of this complex for X-ray diffraction studies were obtained (*vide infra*). A resonance at 48.8 ppm in a crude mixture was identified as the phosphine dioxide. An unknown intermediate displays a broad signal at 70.3 ppm.

### Independent synthesis of [(dippe)Ni(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] (**5**) with [(dippe)NiCl<sub>2</sub>] and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Complex (**5**) also was prepared independently by reacting [(dippe)NiCl<sub>2</sub>] and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A 25 mL Schlenk flask was charged with [(dippe)NiCl<sub>2</sub>] (150 mg, 0.38 mmol), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (150 mg, 0.38 mmol) and distilled water (10 mL). The reaction mixture was stirred and heated under reflux for 12 h. After this time, an orange-brown solution was obtained. Complex (**5**) was extracted with ethyl acetate and then crystallized from a concentrated solution cooled at 5 °C. Yellow crystals were filtered, washed with hexane and dried under vacuum. Yield: 85%. Pure crystals were analyzed by NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} to confirm all the data above quoted (*vide supra*).

### X-ray structure determination

The colorless triangular plates (**1**) and pale-yellow needle (**5**) crystals, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained from a concentrated solution in toluene-*d*<sub>8</sub>.

The crystals of compounds (**1**) and (**5**) were mounted under LVAC FOMBLIN Y on glass fibers and immediately placed under a cold nitrogen stream at 130 K on a Oxford Diffraction Gemini "A" diffractometer with a CCD area detector, with a radiation source of λ<sub>Cu Kα</sub> = 1.5418 Å for (**1**) and λ<sub>Mo Kα</sub> = 0.71073 Å for (**5**) using graphite-monochromatized radiation. CrysAlisPro and CrysAlis RED software packages<sup>46</sup> were used for data collection and data integration. Data sets consisted of frames of intensity data collected with a frame width of 1° in ω, a counting time of 1.7 to 6.8 s frame<sup>-1</sup>, and a crystal-to-detector distance of 55.00 mm. The double pass method of scanning was used to exclude any noise. The collected frames were integrated by using an orientation matrix determined from the narrow frame scans. Final cell constants were determined by a global refinement; collected data were corrected for absorbance by using Analytical numeric absorption correction<sup>47</sup> using a multifaceted crystal model based on expressions upon the Laue symmetry using equivalent reflections.

Structure solution and refinement were carried out with the program(s): SHELXS97 and SHELXL97,<sup>48</sup> for molecular graphics: ORTEP-3 for Windows;<sup>49</sup> and the software used to prepare material for publication: WinGX<sup>50</sup>

Full-matrix least-squares refinement was carried out by minimizing (*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> - *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. H atoms attached to C atoms were placed in geometrically idealized positions and refined as riding on their parent atoms, with C-H = 0.96–1.00 Å and *U*<sub>iso</sub>(H) = 1.2*U*<sub>eq</sub>(C), or 1.5 *U*<sub>eq</sub>(C) for methylene, methyne and methyl groups. Crystal data and experimental details of the structure determination are listed in the ESI†.

### Acknowledgements

We thank PAPIIT-DGAPA-UNAM (IN-201010) and CONACYT (080606) for their financial support. L G-S also thanks CONACYT for a PhD grant and also we thank Dr. A. Arévalo for technical assistance.

## References

- 1 H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults and W. Tumas, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 953–996.
- 2 D. H. Gibson, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2063–2096.
- 3 D. H. Gibson, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185–186**, 335–355.
- 4 W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **153**, 257–284.
- 5 D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10765–10780.
- 6 D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2388–2410.
- 7 A. Correa and R. N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15974–15975.
- 8 A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988.
- 9 T. Sakakura, J.-C. Choi and H. Yasuda, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2365–2387.
- 10 D. A. Palmer and R. Van Eldik, *Chem. Rev.*, 1983, **83**, 651–731.
- 11 P. A. Vigato, S. Tamburini and D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **106**, 25–170.
- 12 K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **140**, 37–114.
- 13 C. H. Lee, D. S. Laitar, P. Mueller and J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 13802–13803.
- 14 M. N. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni and M. Manasero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 636–637.
- 15 M. N. Aresta and C. F. Nobile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 708–711.
- 16 P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski and Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 1978, **90**, 144–145.
- 17 P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger and Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **33**, 109–122.
- 18 H. Mizuno, J. Takaya and N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **133**, 1251–1253.
- 19 A. Graët, L. Sinault, M. B. Fusaro, A.-L. Vallet, C. Seu, J. L. Kilgore and M. M. Baum, *Organometallics*, 2010, **29**, 1997–2000.
- 20 J. Wu, J. C. Green, N. Hazari, D. P. Hruszkewycz, C. D. Incarvito and T. J. Schmeier, *Organometallics*, 2010, **29**, 6369–6376.
- 21 X. Yin and J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **181**, 27–59.
- 22 S. W. Ragsdale, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, 2004, **39**, 165–195.
- 23 J. S. Anderson, V. M. Iluc and G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10203–10207.
- 24 G. J. Kubas and R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3181–3183.
- 25 G. J. Kubas, H. J. Wasserman and R. R. Ryan, *Organometallics*, 1985, **4**, 2012–2021.
- 26 K. A. Kubat-Martin, G. J. Kubas and R. R. Ryan, *Organometallics*, 1989, **8**, 1910–1915.
- 27 G. J. Kubas and R. R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6138–6140.
- 28 G. J. Kubas, H. J. Wasserman and R. R. Ryan, *Organometallics*, 1985, **4**, 419–421.
- 29 W. A. Schenk, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 1209–1219.
- 30 C. A. Ghilardi, A. Sabatini and L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2763–2767.
- 31 R. H. B. Mais, P. G. Owston, D. T. Thompson and A. M. Wood, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1774–1776.
- 32 D. Berglund and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 1493–1496.
- 33 J. H. Meiners, C. J. Rix, J. C. Clardy and J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 705–710.
- 34 M. Aresta and A. Dibenedetto, *Catal. Today*, 2004, **98**, 455–462.
- 35 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli and M. Sabat, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2731–2732.
- 36 S. S. Oster, R. J. Lachicotte and W. D. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **330**, 118–127.
- 37 E. Freire, S. Baggio, J. C. Muñoz and R. Baggio, *Acta Cryst.*, 2002, **C58**, m455–m458.
- 38 M. L. H. Green, A. H. Lynch and M. G. Swanwick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1445.
- 39 M. S. Morton, R. J. Lachicotte, D. A. Vicic and W. D. Jones, *Organometallics*, 1999, **18**, 227–234.
- 40 C. G. Kim and D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1881–1882.
- 41 A. Shaver and P. Y. Plouffe, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1823–1826.
- 42 D. A. Vicic and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10855–10856.
- 43 F. Scott, C. Krüger and P. Betz, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **387**, 113–121.
- 44 F. G. N. Cloke, V. C. Gibson, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa and K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 2227–2229.
- 45 D. A. Vicic and W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7606.
- 46 *Oxford Diffraction CrysAlis CCD and CrysAlis RED*, Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England, 2010.
- 47 R. C. Clark and J. S. Ried, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1995, **51**, 887.
- 48 G. M. Sheldrick, *SHELXS97 and SHELXL97*, University of Göttingen, Germany, 2008.
- 49 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**, 565.
- 50 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.

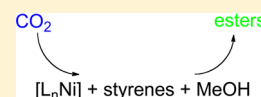
# Nickel-Catalyzed Reductive Hydroesterification of Styrenes Using CO<sub>2</sub> and MeOH

Lucero González-Sebastián, Marcos Flores-Alamo, and Juventino J. García\*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City 04510, Mexico

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Complexes  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (A) (dippe = 1,2-bis-di-isopropylphosphino)ethane) and  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (B) (dtbpe = 1,2-bis-di-*tert*-butylphosphino)ethane) catalyze the reductive hydroesterification of styrenes with the use of CO<sub>2</sub> and MeOH. The latter acts as a hydrogen source and as an esterifying agent, to yield the corresponding branched and linear esters in moderate to good yields. In all of the studied reactions the linear esters were obtained in higher amounts than the branched ones. When the hydroesterification reaction was carried out using a stoichiometric metal/substrate ratio, the complexes  $[(\text{P-P})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  and  $[(\text{P-P})\text{Ni}(\text{CO}_3)]$  (P-P = dippe or dtbpe) were isolated and characterized by standard spectroscopic methods. Compounds  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  and  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO}_3)]$  were also fully characterized by single-crystal X-ray diffraction.



## 1. INTRODUCTION

Carbon dioxide is an extremely attractive carbon source that is readily available, inexpensive, and inherently renewable. The thermodynamic stability and kinetic inertness of CO<sub>2</sub> represent a challenge for converting CO<sub>2</sub> into useful materials. Its utilization as a C1 feedstock in both large-scale fixation processes and small-scale synthesis has gained considerable attention in recent years.<sup>1</sup> Hence, the development of transition metal-catalyzed reactions for CO<sub>2</sub> incorporation into organic molecules to produce value-added products is of great importance.<sup>2</sup>

The oxidative cycloaddition of CO<sub>2</sub> and unsaturated hydrocarbons at low-valent transition metal complexes is one of the most extensively studied reactions for CO<sub>2</sub> incorporation routes, and some of them are nickel-mediated processes.<sup>2b,3</sup> These have been largely known for over 20 years due to the seminal work by Hoberg, who performed research in the field of stoichiometric activation of CO<sub>2</sub>.<sup>4</sup> In a broad summary, there are two general routes: (a) reaction of CO<sub>2</sub> with olefins or alkynes and (b) the insertion of CO<sub>2</sub> into metal–element bonds, along with other co-reactants, leading to a variety of useful products, such as carboxylates, esters, or carbonates.<sup>2a,5</sup> Certainly, reagents such as Grignard and organolithium are strong nucleophiles, which react directly with CO<sub>2</sub> to form valuable carboxylic acids and derivatives; however, they display a poor functional group compatibility that ultimately limits their use.<sup>2a,6</sup>

Ni(0) has a particular affinity for CO<sub>2</sub>, as evidenced by a number of characterized monomeric and oligomeric Ni–CO<sub>2</sub> complexes.<sup>7</sup> We have recently reported the CO<sub>2</sub> reduction to CO using the nickel complex  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (A) under mild conditions to yield mono- and bimetallic nickel complexes (Scheme 1).<sup>8</sup>

Although carbon monoxide is widely used as a raw material in synthesis, it is highly toxic and raises several issues related to personal safety and environmental protection. For that reason, replacement of CO by CO<sub>2</sub>, as a nontoxic and abundant C1

source, is attractive. To date, there are only a few successful attempts to use CO<sub>2</sub> instead of CO to synthesize organic products.<sup>9</sup>

Taking advantage of the reduction of CO<sub>2</sub> to CO with A, we envisaged its potential application in the hydroesterification of styrenes, since carboxylic esters have important industrial applications as large-volume products and chemical intermediates. The main pathway for the synthesis of esters is the nickel-, cobalt-, or palladium-catalyzed hydroesterification reaction of alkenes, along with carbon monoxide and alcohols.<sup>10</sup>

Recently in 2010, Rieger and co-workers reported the synthesis of methyl acrylate from CO<sub>2</sub>, ethylene, and methyl iodide, mediated by the fragment  $[(\text{dppp})\text{Ni}]$  (dppp = bis(diphenylphosphino)propane), being the first report on the release of acrylate from a metallalactone. Nevertheless, the reaction is not catalytic, and acrylate is obtained in a low yield (33%).<sup>5b</sup>

Herein we report the first example of a nickel-catalyzed reductive hydroesterification of styrenes using CO<sub>2</sub> as CO source and methanol, the last acting as both a hydrogen source and esterifying agent.

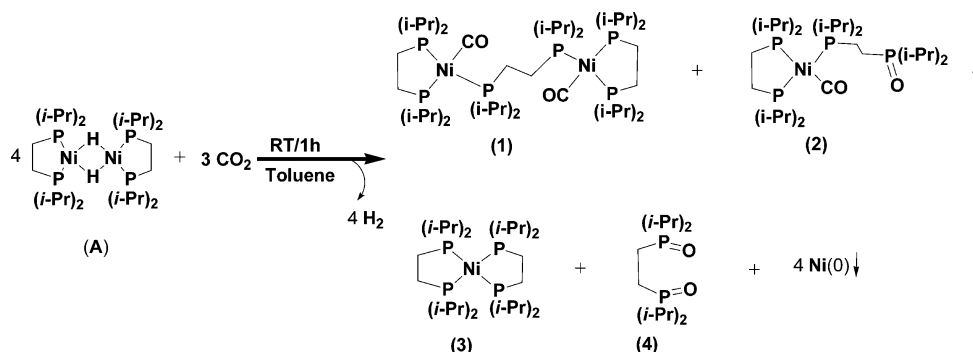
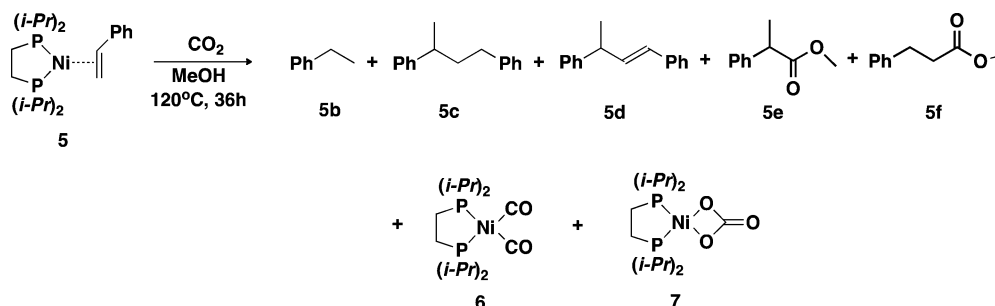
## 2. RESULTS AND DISCUSSION

**Reductive Hydroesterification Catalyzed by  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ .** The reactivity of  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (A) toward the hydroesterification reaction using CO<sub>2</sub>, methanol, and styrene as a substrate was first assessed at a stoichiometric level. The reaction of A with 2 equiv of styrene in methanol yielded the complex  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-styrene})]$  (5), identified by the characteristic signals on the <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum, showing two doublets at 73.5 and 60.0 ppm, with  $J_{\text{P-P}} = 64.1$  Hz. A methanol solution of 5 was stirred under a CO<sub>2</sub> stream for 20 min at room temperature and further heated at 120 °C for 36 h; after this time the reaction was completed and the crude was

Received: August 24, 2012

Published: November 20, 2012



Scheme 1. Reactivity of CO<sub>2</sub> with [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>Scheme 2. Reaction of 5 with CO<sub>2</sub> and MeOHTable 1. Reductive Hydroesterification with Different Amounts of Catalyst<sup>a</sup>

entry	ratio 5a:A	conv (%)	5b (%)	5c (%) <sup>b</sup>	5d (%)	5e (%)	5f (%)
1	1:1	100	5	7	16	4	68
2	1:0.2	100		6	29	3	62
3	1:0.1	100	11	8	60	3	21
4	1:0.01	100	13	4	73		10

<sup>a</sup>All reactions were carried out in a Schlenk flask with a Rotaflo valve using 5 mL of MeOH/THF, 8:2. Yields of the organic products were quantified by GC-MS. <sup>b</sup>Yield of 5d is the sum of the isomers *E* and *Z*.

analyzed by CG-MS and NMR, yielding the following hydroesterification products: methyl 2-phenylpropanoate (**5e**, 4%), methyl 3-phenylpropanoate (**5f**, 68%), and the byproducts **5b–5d** (Scheme 2).

The <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum of the reaction mixture displayed signals assigned to complexes [(dippe)Ni(CO)<sub>2</sub>] (**6**), a singlet at 73.9 ppm (CD<sub>3</sub>OD); [(dippe)Ni(CO)<sub>3</sub>] (**7**), a singlet at 86.1 ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); and dippeO<sub>2</sub>, a singlet at 48.8 ppm (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>). In addition, in the <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR, complex **6** displayed a key signal at 204.3 (t, 4.1 Hz) assigned to the CO group, and **7** showed a key signal at 167.1 ppm assigned to the CO<sub>3</sub> moiety. All products were purified by chromatographic column and fully characterized (see Experimental Section and the Supporting Information).

Considering the above, experiments were performed using different amounts of [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**A**), in order to find the optimized conditions for the hydroesterification. The main results for these experiments are summarized in Table 1.

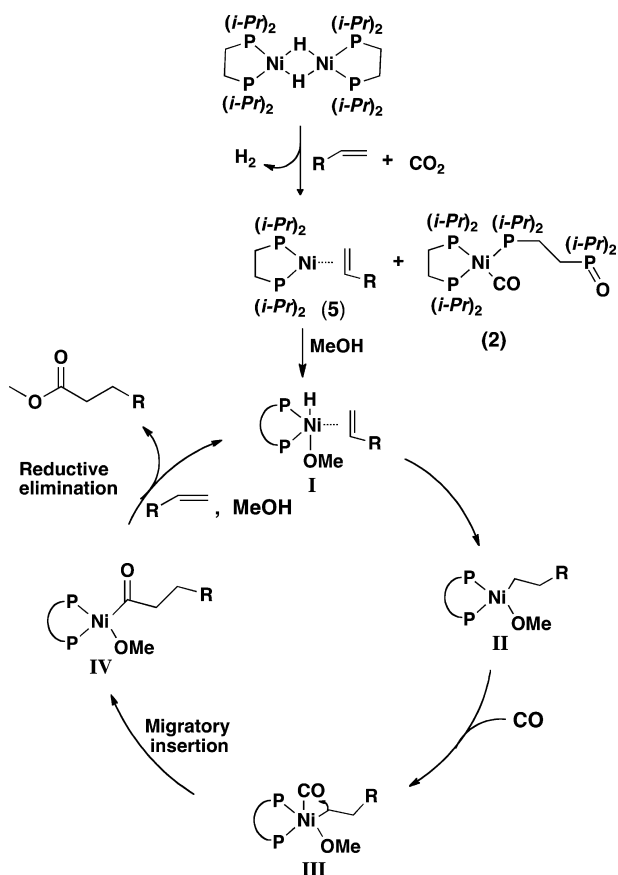
According to these results, the yield of the hydroesterification products decreases with the decreasing amount of **A**. On using a catalyst load of 20% mol of **A**, good yields are obtained toward hydroesterification products, only slightly lower than

those obtained in stoichiometric conditions, and therefore, these conditions were used in the following hydroesterification reactions. The low yields of hydroesterification products observed on using lower amounts of catalyst (10 and 1%) can be related to a deactivation of the catalyst by the formation of the rather stable compounds **6**, **7**, and dippeO<sub>2</sub> from the active fragment [(dippe)Ni]. Noteworthy, the independent preparation of **6** revealed to be very stable and not to be active in the hydroesterification process (see Experimental Section).

A mechanistic proposal for this process is depicted in Scheme 3. In the above proposal, the initial step is the styrene coordination to yield **5**, followed by the oxidative addition of methanol to produce **I**<sup>11</sup> and a subsequent insertion of metal hydride to afford **II**. The CO is generated in the process by the reduction of CO<sub>2</sub> as already demonstrated (*vide supra*), and the formed CO is involved in the catalytic process to produce **III** and, then, carrying out a migratory insertion into the metal–carbon bond to form an acyl group, generating **IV**. Finally, **IV** undergoes a reductive elimination to yield the corresponding ester, thus closing the catalytic cycle.

To the best of our knowledge, this is the first example of a nickel-catalyzed reductive hydroesterification of styrenes using

Scheme 3. Mechanistic Proposal for the Hydroesterification Reaction



only  $\text{CO}_2$  and methanol. A closely related methodology using nickel was recently reported by Rieger and co-workers<sup>5b</sup> for the formation of methyl acrylate from  $\text{CO}_2$  and ethylene via methylation of nickelalactones.

Other examples for the formation of esters using an alkene,  $\text{CO}_2$ , and methanol have been described for Rh and Ru as catalysts. For instance, in a 1981 patent by Rohm GmBH<sup>12</sup> it is reported that propene,  $\text{CO}_2$ , and methanol in the presence of a Ru catalyst yield the butanoic esters (30% yield). Noteworthy, the author stated that the carbonyl group could be originated from either  $\text{CO}_2$  or methanol, and similar observations were reported by Markó using a rhodium-based decarbonylation process for primary alcohols during the alkene hydrogenation.<sup>13</sup> Therefore, CO is originated from methanol activation initiated by the formation of an acyl species, which is subsequently attacked by methanol, ultimately yielding the esters.<sup>14</sup> Considering this, in order to assess the source of the carbonyl group in the hydroesterification reaction catalyzed by  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]$ , experiments using  $^{13}\text{C}$ -labeled  $\text{CO}_2$  were performed, using the same reaction conditions for entry 2. Figure 1 shows the corresponding mass spectra for methyl 3-phenylpropanoate (**5f**) from (a) regular  $\text{CO}_2$  and (b)  $^{13}\text{CO}_2$ .

Comparing both products (**5e** and **5f**) the molecular ion peak was shifted from  $m/z = 164$  ( $\text{CO}_2$ ) to  $m/z = 165$  ( $^{13}\text{CO}_2$ ), also ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ) changed from  $m/z = 133$  to  $m/z = 134$ . Such results confirmed the CO insertion originated from  $\text{CO}_2$ . Further evidence, confirming the last statement, was obtained in the  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum; here the signal assigned to the carbonyl group increased its relative intensity (see the Supporting Information). This reaction was also tested without

the use of  $\text{CO}_2$ , and no hydroesterification product was obtained.

Encouraged by these results, we turned our attention to extend the scope of this reaction to a wide variety of substituted styrenes (Table 2).

As shown in Table 2, the best yields were obtained with styrenes bearing  $\sigma$ -electron-withdrawing groups (entries 2a–5a), while electron-donating groups gave low yields (6a–9). In all of these reactions there is selectivity toward linear esters over the branched ones; this is in accordance with previous reports,<sup>15</sup> in which the dependence of the regioselectivity on the nature of the used ligand has been established. A chelating diphosphine ligand leads to the stabilization of the *cis* intermediate, which yields the linear ester as a major product. On the other hand, the use of a monophosphine ligand favors the *trans* intermediate species, leading to the formation of branched esters. For entries 10 to 12 lower yields were observed, perhaps due to a competing coordination of the oxygen or nitrogen donor atoms at the *p*-styrene.

As can be seen in the mechanistic proposal, Scheme 3, the alcohol plays an important role in the reactivity since it is involved in the oxidative addition and reductive elimination steps; therefore, the nature of the alcohol was changed to study this effect. The use of alcohols such as *i*-PrOH and EtOH yielded styrene oligomers, probably due to the higher steric hindrance of these alcohols and, therefore, to a decrease in the rate of the nucleophilic attack step, as it has been previously observed.<sup>16</sup>

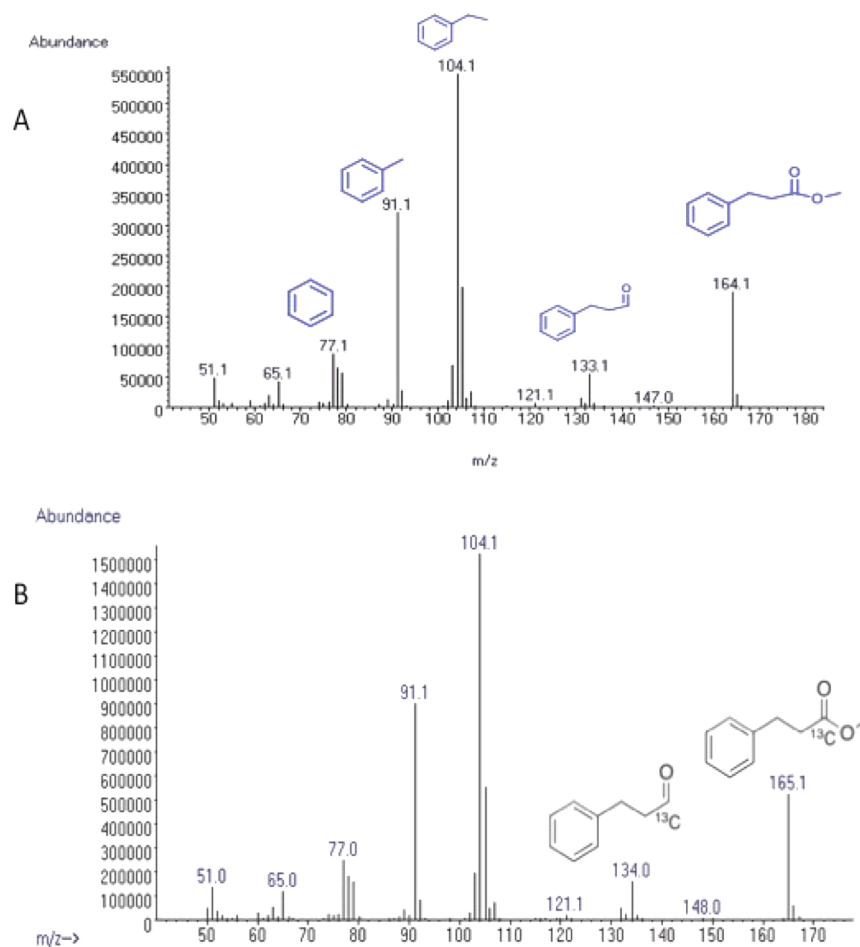
**Reductive Hydroesterification Catalyzed by  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ .** Hillhouse and co-workers recently reported<sup>17</sup> the structure of  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)]$  derived from the reaction of  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}]_2(\eta^2, \mu\text{-C}_6\text{H}_6)$  with  $\text{CO}_2$ . Such a compound is a close example of a  $\eta^2\text{-C,O}$  coordination mode stabilized by the fragment  $(\text{dtbpe})\text{Ni}$ . Despite the similarity between the complexes  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (A) and  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  (B), the latter is less reactive and does not generate  $\text{CO}_2$  reduction products at room temperature. However, when the complex  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)]$  is heated at  $80^\circ\text{C}$ , it activates the  $\eta^2\text{-CO}_2$  to yield  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  (10) and the corresponding phosphine monoxide  $\text{dtbpeO}$ .

Therefore, we envisaged complex B as a good candidate to perform either  $\text{CO}_2$  insertion or CO transfer in a hydroesterification reaction under the optimized reaction conditions used with A. The main results of these reactivity tests are summarized in Table 3.

The reaction proved to be active in generating esters from styrenes, MeOH, and  $\text{CO}_2$ . Nevertheless, the results in Table 3 show in general lower yields using B compared with those obtained with A; again, the best yields were obtained with styrenes bearing  $\sigma$ -electron-withdrawing groups.

The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the reaction mixture using 1 equiv of  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  with 2 equiv of styrene in methanol under a  $\text{CO}_2$  atmosphere at room temperature revealed the formation of the complex  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-styrene})]$  (8), identified by the characteristic signal in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum showing two doublets at 93.1 and 82.4 ppm, with  $J_{\text{P-P}} = 68$  Hz.

When the reaction mixture was heated to  $120^\circ\text{C}$  for 36 h, the complete consumption of styrene was observed along with the production of the hydroesterification products **5e**, **5f**, and the byproducts **5b–5d**. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum displays signals located at 97.8 ppm assigned to  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_3]$  (9), signals at 94.3 ppm assigned to  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$  (10), a



**Figure 1.** Mass spectrum for methyl 3-phenylpropanoate from styrene, methanol, and (a)  $\text{CO}_2$  and (b)  $^{13}\text{CO}_2$ .

singlet at 63.7 ppm assigned to  $[(\text{dtbpeO})_2]$ , and two doublets at 62.7 and 36.4 with  $J_{\text{P-P}} = 44.8$  Hz for  $[(\text{dtbpeO})]$ .

Suitable crystals for single-crystal X-ray studies for compounds **9** and **10** were obtained after separation by column chromatography (see Experimental Section). Complex **9** crystallizes as  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ . The corresponding ORTEP representation for **9** is shown in Figure 2, and crystallographic data are summarized in Table 4. The nickel atom is in a slightly distorted square-planar geometry and coordinated by the chelating dtbpe and two oxygen atoms from the carbonate ion. Ni–P (2.1652 Å average) and Ni–O (1.900 Å average) distances are comparable with the values reported for closely related square planar nickel(II) complexes.<sup>18</sup> The distances and angles for the carbonate ion in **9** are comparable with the interatomic distances and angles of similar structures containing such a counterion.<sup>18b,19</sup> In addition,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra confirmed the presence of the carbonate ligand on the nickel center at 169.7 ppm. The IR spectrum for **9** shows strong peaks at 1663 and 1627  $\text{cm}^{-1}$ , also corroborating the presence of the carbonate ligand coordinated to nickel.


In the case of complex **10**, colorless crystals suitable for X-ray studies were obtained spontaneously crystallizing from the reaction mixture, and the corresponding ORTEP representation is depicted in Figure 3. Complex **10** exhibits a nickel center in a tetrahedral geometry, coordinated by two P atoms from dtbpe and two terminal CO ligands. The bite angle for the chelating dtbpe ligand of  $92.07(7)^\circ$  is similar to other dtbpeNi<sup>0</sup> complexes,<sup>17</sup> while the OC–Ni–CO angle of  $108.1(3)^\circ$  (av) is

close to the expected ideal tetrahedron. The P–Ni–CO angles are also in agreement with a tetrahedral geometry, with  $109.0(9)^\circ$  (av), and are shorter than those reported for the complex  $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{np}_3)]$  ( $112.7(9)^\circ$  av)<sup>20</sup> ( $\text{np}_3 = \text{tris}(2\text{-diphenylphosphinoethyl)amine}$ ). On the other hand, the Ni–CO bond distance in **10** (1.787 Å av) is relatively close to the Ni–CO bond distance in  $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{np}_3)]$  (1.74 Å),<sup>20</sup> but shorter than those reported for  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (1.84 Å) and  $[(\text{CO})_3\text{Ni}(\text{PPh}_2)_2\text{Ni}(\text{CO})_3]$  (1.8003(8) Å).<sup>21</sup> The Ni–P bond distances of 2.1652(9) Å are shorter than those reported for other tetrahedral d<sup>10</sup> nickel complexes such as  $[\text{Ni}(\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3)_3\text{NO}]\text{BF}_4$  (2.186 Å av) and  $\text{Ni}(\text{CO})(\text{np}_3)$  (2.215 Å av).<sup>20,22</sup>

The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum for pure **10** shows a key resonance at 204.6 ppm as a triplet ( $J_{\text{C-P}} = 3.27$  Hz) assigned to the carbonyl group coupled to two equivalent phosphorus.

Despite the fact that complex **B** does not produce the analogue complexes to **1** and **2** containing the ligand dtbpe, only the stable complex  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\text{CO})_2]$ , since complex **B** resulted in being active in the hydroesterification reaction (*vide supra*), we speculate that probably under these reaction conditions a reductive disproportionation reaction,<sup>23</sup> namely,  $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{CO}_3^{2-}$ , may be operating. A pathway for this type of  $\text{CO}_2$  reduction could involve a “head-to tail” dimerization of  $\text{CO}_2$  to make a  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$  type of intermediate followed by fragmentation to CO and  $\text{CO}_3^{2-}$ . A report supporting this pathway has been documented for the reaction of  $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PMe})_3]$  with  $\text{CO}_2$ .<sup>24</sup> Therefore, the

Table 2. Reductive Hydroesterification of Substituted Styrenes<sup>a</sup>

Entry	(Group R)	e (Yield %)	f (Yield %)	TON	TOF mol/h
1	H	3	62	3.3	0.09
2	<i>m</i> -F	5	66	3.6	0.10
3	<i>p</i> -F	6	75	4.1	0.11
4	<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	3	69	3.6	0.10
5	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	5	71	3.8	0.11
6	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	5	54	3.0	0.08
7	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	10	46	2.8	0.08
8	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	7	50	2.9	0.08
9	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	12	51	3.2	0.09
10	<i>p</i> -OCOCH <sub>3</sub>	6	37	2.2	0.06
11*	<i>p</i> -COOH	5	32	1.9	0.05
12	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	---		1.0	0.03

19

<sup>a</sup>All reactions were carried out in a Schlenk flask with a Rotaflo valve using 5 mL of MeOH/THF, 8:2. Yields of the organic products were quantified by GC-MS. Standard conditions: 1:5:*P*<sub>atm</sub> of [(dippe)Ni(μ-H)<sub>2</sub>], styrene, CO<sub>2</sub>, respectively, were used. Entry 11\* afforded the same esters as 10.

CO generation from CO<sub>2</sub> and the formation of the complex [(dtbpe)Ni(CO<sub>3</sub>)] are consistent with that proposal.


## CONCLUSION

The current report shows the first catalytic reductive hydroesterification reaction of styrenes, using CO<sub>2</sub> as a C1 source and methanol as a reductant, catalyzed by nickel complexes. Depending on the catalytic precursor used, esters were obtained from moderate to good yields. Best results were always produced with the use of complex [(dippe)Ni(μ-H)] and styrenes bearing σ-electron-withdrawing groups. The use of a chelating phosphine allowed a higher linear/branched ratio. Complexes of the type [(P-P)Ni(CO)<sub>2</sub>] and [(P-P)Ni(CO<sub>3</sub>)], where (P-P) = dippe and dtbpe, are the resting state compounds and are ultimately responsible for the catalyst deactivation. An important aspect of this transformation is the dependence on the used alcohol. Methanol turned out to be a suitable reagent for the hydroesterification. Current studies are under way to extend the scope of this reaction to other transformations to incorporate CO from CO<sub>2</sub> in the preparation of value-added organic molecules and fine chemicals.

## EXPERIMENTAL SECTION

Unless otherwise noted, all the operations were carried out in an MBraun glovebox (<1 ppm H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>) or by using high-vacuum and standard Schlenk techniques under an argon atmosphere. THF was dried and distilled from dark purple solutions of sodium/benzophenone ketyl. Ethanol, methanol, and 2-propanol were dried

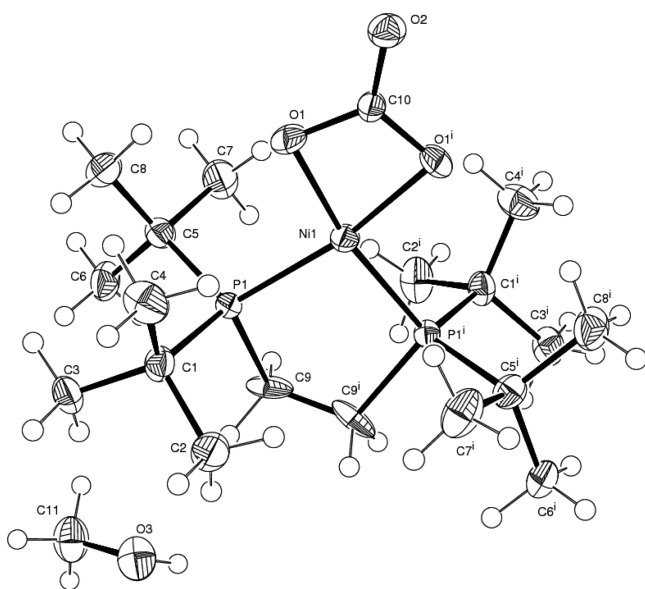
Table 3. Reductive Hydroesterification of Styrenes with CO<sub>2</sub> Catalyzed by [(dtbpe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub><sup>a</sup>

Entry	(Group R)	e (Yield %)	f (Yield %)	TON	TOF mol/h
1	H	6	55	3.0	0.08
2	<i>m</i> -F	3	64	3.4	0.09
3	<i>p</i> -F	4	65	3.5	0.10
4	<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	---	67	3.4	0.09
5	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	7	68	3.8	0.10
6	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	2	37	2.0	0.05
7	<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	3	38	2.1	0.06
8	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	4	42	2.3	0.06
9	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	6	38	2.2	0.06
10	<i>p</i> -OCOCH <sub>3</sub>	5	32	1.9	0.05
11*	<i>p</i> -COOH	5	29	1.7	0.05
12	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	---		0.08	0.02

15

<sup>a</sup>All reactions were carried out in a Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve using 5 mL of MeOH/THF, 8:2. Yields of the organic products were quantified by GC-MS. Standard conditions: 1:5:*P*<sub>atm</sub> of [(dippe)Ni(μ-H)<sub>2</sub>], styrene, CO<sub>2</sub>, respectively, were used. Entry 11\* afforded the same esters as 10.

and distilled from solutions of magnesium/iodine. Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in the glovebox. Celite and silica gel were dried by heating at 200 °C under vacuum for 20 h and stored in the glovebox. Compounds [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub><sup>25</sup> (A) and [(dtbpe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub><sup>26</sup> were prepared according to the reported procedure. The bisphosphine ligands dippe (1,2-bis-diisopropylphosphino)ethane and dtbpe (1,2-bis-di-*tert*-butylphosphino)ethane were synthesized according to the reported methods.<sup>27</sup> All other chemicals and filter aids were reagent grade and were used as received. The purification of the new compounds was made by crystallization or by column chromatography. Carbon dioxide was supplied by Air Products and Chemicals Inc. (purity >99.99%) and was used without further purification. All reagents for the catalytic reactions were loaded in the glovebox using Schlenk flasks equipped with Rotaflo high vacuum stopcocks and further loaded with CO<sub>2</sub>. The crude reaction mixtures for each catalytic run were immediately analyzed by GC-MS. GC-MS determinations were performed using an Agilent 5975C system equipped with a 30 m DB-5MS capillary (0–32 mm i.d.) column. FT-IR spectra were determined on a Perkin-Elmer 1600 series. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded at room temperature on a 300 MHz Varian Unity spectrometer in toluene-*d*<sub>8</sub>, CD<sub>3</sub>OD, or CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, unless otherwise stated. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} chemical shifts (δ, ppm) are reported relative to the residual proton resonance in the corresponding deuterated solvent. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were referred to an external 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. All air-sensitive NMR samples in this work were handled under an inert atmosphere using thin wall (0.38 mm) WILMAD NMR tubes equipped with J. Young valves. Mass spectrometry (MS-EI<sup>+</sup>) of pure compounds was performed on a Thermo-Electron DFS spectrometer at USAI-UNAM. Single-crystal X-ray diffraction determinations were performed on an Oxford Diffraction Gemini-Atlas diffractometer.



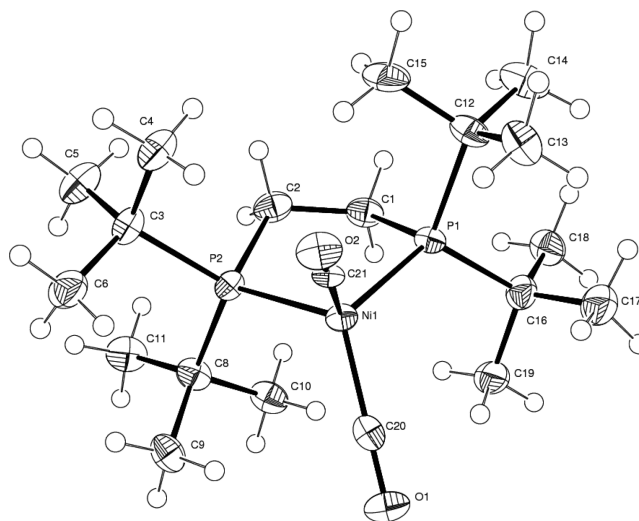
**Figure 2.** ORTEP drawing (50% probability) for complex **9**. Selected distances (Å) and angles (deg): C(10)–O(1) = 1.323(4), C(10)–O(1)#1 = 1.323(4), C(10)–O(2) = 1.252(6), C(10)–Ni(1) = 2.296(5), O(1)–Ni(1) = 1.900(2), Ni(1)–O(1)#1 = 1.900(2), P(1)–Ni(1) = 2.1652(9), Ni(1)–P(1)#1 = 2.1652(9); O(2)–C(10)–O(1)#1 = 124.2(2), O(2)–C(10)–O(1) = 124.2(2), O(1)#1–C(10)–O(1) = 111.7(4), O(2)–C(10)–Ni(1) = 180.0, O(1)#1–C(10)–Ni(1) = 55.8(2), O(1)–C(10)–Ni(1) = 55.8(2), C(10)–O(1)–Ni(1) = 89.0(2), O(1)–Ni(1)–O(1)#1 = 70.38(17), O(1)–Ni(1)–P(1)#1 = 169.61(9), O(1)#1–Ni(1)–P(1)#1 = 99.23(9), O(1)–Ni(1)–P(1) = 99.23(9), O(1)#1–Ni(1)–P(1) = 169.61(9), P(1)#1–Ni(1)–P(1) = 91.16(5), O(1)–Ni(1)–C(10) = 35.19(8), O(1)#1–Ni(1)–C(10) = 35.19(8), P(1)#1–Ni(1)–C(10) = 134.42(2), P(1)–Ni(1)–C(10) = 134.42(2).

**General Procedure for the Reductive Hydroesterification of Styrenes with [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> in Stoichiometric Conditions.** A representative methodology is described as follows: A 25 mL Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve and with an inner magnetic stirring bar was loaded in a glovebox with a THF solution (1 mL) of [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.05 g, 0.077 mmol) and a methanol solution (4 mL) of styrene (17.8  $\mu$ L, 0.154 mmol). A color change from wine red to brown was observed. The solution was stirred for 10 min, and then a CO<sub>2</sub> stream was bubbled at room temperature for 20 min. Then the Schlenk flask was closed and heated in an oil bath at 120 °C for 36 h. After this time, the heating was stopped and the flask vented. An aliquot of the reaction mixture was immediately analyzed by GC-MS. Complexes [(dippe)Ni(CO<sub>3</sub>)], [(dippe)Ni(CO<sub>2</sub>)], and dippeO<sub>2</sub> were isolated from the stoichiometric reaction. The reaction mixture was concentrated to dryness, giving a brown residue, and then redissolved with THF (2 mL) to yield a green-yellow solid, which was filtered and dried under vacuum for 6 h. This solid was identified as [(dippe)Ni(CO<sub>3</sub>)]. Yield: 4.3%. Anal. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (**7**): C, 47.28; H, 8.46. Found: C, 47.26; H, 8.45. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  86.1 (s, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  2.2–2.07 (m, CH, 4H), 1.82–1.73 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.53–1.3 (m, CH<sub>3</sub>, 24H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  167.1 (s, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 24.36 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 19.9 (m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.5 (m, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). The FT-IR (KBr pellet) display bands at 1666 and 1632 cm<sup>-1</sup> assigned to the carbonate ligand.

The resulting THF mother liquors were evaporated to dryness, and the remaining mixture was separated by column chromatography using silica gel, eluting with hexane/ethyl acetate, 80:20. The solvent was removed from all fractions, and the corresponding residues were vacuum-dried for 6 h. Compound [(dippe)Ni(CO<sub>2</sub>)] (**6**) was characterized by standard spectroscopic methods. Yield for complex **6**: 93%. Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**6**): C, 50.97; H, 8.55. Found:

**Table 4.** Crystallographic Data for **9** and **10**

	<b>9</b>	<b>10</b>
empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> NiO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ·2CH <sub>3</sub> OH	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
fw	501.24	433.17
temperature (K)	126 (2)	100(2)
cryst syst	monoclinic	orthorhombic
space group	C2	Pha2 <sub>1</sub>
a (Å)	13.2110(13)	16.4750(12)
b (Å)	10.2690(6)	11.2499(8)
c (Å)	10.9440(10)	12.5950(15)
$\alpha$ (deg)	90	90
$\beta$ (deg)	118.711(12)	90
$\gamma$ (deg)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1302.16(19)	2334.4(4)
Z value	2	4
D(calcd) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.278	1.233
F(000)	544	936
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.4765 × 0.3469 × 0.3354	0.3657 × 0.084 × 0.0702
$\theta$ range (deg)	4.61 to 68.20	4.76 to 66.59
reflins collected	4233	5129
independent reflins (R <sub>int</sub> /%)	2240 [2.67]	2922 [5.39]
completeness to theta (%)	99.9	99.8
refinement method	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
no. data/restraints/params	2240/2/144	2922/1/238
goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048	1.027
final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)] (%)	R = 4.52, R <sub>w</sub> = 11.68	R = 6.89, R <sub>w</sub> = 15.94
R indices (all data) (%)	R = 4.69, R <sub>w</sub> = 11.87	R = 8.12, R <sub>w</sub> = 16.83
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.349 and -0.444	1.577 and -0.625



**Figure 3.** ORTEP drawing (50% probability) for complex **10**. Selected distances (Å) and angles (deg): C(20)–O(1) = 1.131(10), C(21)–O(2) = 1.132(8), C(20)–Ni(1) = 1.780(8), C(21)–Ni(1) = 1.794(6), Ni(1)–P(1) = 2.2396(19), Ni(1)–P(2) = 2.2443(19), O(1)–C(20)–Ni(1) = 175.9(6), O(2)–C(21)–Ni(1) = 176.9(7), C(20)–Ni(1)–C(21) = 108.1(3), C(20)–Ni(1)–P(1) = 113.9(2), C(21)–Ni(1)–P(1) = 114.6(2), C(20)–Ni(1)–P(2) = 114.9(2), C(21)–Ni(1)–P(2) = 112.7(2), P(1)–Ni(1)–P(2) = 92.07(7).

C, 50.77; H, 8.52. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  73.9 (s, (*i*-Pr)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz,

CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  204.3 (t, CO,  $J_{C-P}$  = 4.1 Hz), 25.8 (t, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $J_{C-P}$  = 9.8 Hz), 23.8 (dd, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $J_{C-P}$  = 8.6, 6.9 Hz), 19.6 (m, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)). <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  2.0–1.82 (m, CH, 4H), 1.56–1.48 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.1–0.9 (m, CH<sub>2</sub>, 24H).

Isolated yield for dippeO<sub>2</sub> (**4**): 2.8%. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  48.8 (s, O=P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>P=O). <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  1.62–1.5 (m, CH, 4H), 1.4–1.22 (m, CH<sub>2</sub>, 4 H), 1.05–0.85 (m, CH<sub>3</sub>, 24H).

**Catalytic Reductive Hydroesterification of Styrenes with [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>.** A typical experiment for the catalytic hydroesterification reaction was performed as follows: A 25 mL Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve and a magnetic stirrer was charged in a glovebox with a THF solution (1 mL) of [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.123 g, 0.192 mmol) and a methanol solution (4 mL) of styrene (111.1  $\mu$ L, 0.961 mmol). The reaction mixture was stirred for 10 min, and then a CO<sub>2</sub> stream was bubbled at room temperature for 20 min, followed by heating in an oil bath up to 120 °C for 36 h. After this time the reaction mixture was analyzed by CG-MS.

The corresponding esters were purified by column chromatography using silica gel, eluting with hexane/ethyl acetate, 80:20. The solvent was removed from all fractions, and the corresponding residues were vacuum-dried for 6 h.

For methyl 2-phenylpropanoate (**5e**). Yield: 3%. Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (**5e**): C, 73.15; H, 7.37. Found: C, 73.11; H, 7.34. <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.39–7.37 (m, CH, 2H), 7.29–7.27 (m, CH, 3H), 3.8 (q, CH, H), 3.68 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.6 (d, CH<sub>3</sub>, 3H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  173.7 (s, C), 135.5 (s, C), 129.7 (s, CH, 2C), 129.1 (s, CH, 2C), 127.5 (s, CH), 52.5 (s, CH<sub>3</sub>), 40.1 (s, CH), 13.7 (s, CH<sub>3</sub>).

For methyl 3-phenylpropanoate (**5f**). Yield: 62%. Anal. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (**5f**): C, 73.15; H, 7.37. Found: C, 73.13; H, 7.32. <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.32–7.25 (m, CH, 2H), 7.23–7.17 (m, CH, 3H), 3.7 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 2.95 (t, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.6 (t, CH<sub>2</sub>, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  173.3 (s, C), 140.5 (s, C), 128.5 (s, CH, 2C), 128.3 (s, CH, 2C), 126.2 (s, CH), 51.6 (s, CH<sub>3</sub>), 37.7 (s, CH<sub>2</sub>), 30.9 (s, CH<sub>2</sub>).

**Synthesis of [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,C-styrene)] (**5**).** A 25 mL Schlenk flask was loaded with a THF solution (1 mL) of **A** (0.05 g, 0.077 mmol) and a methanol solution (4 mL) of styrene (17.8  $\mu$ L, 0.154 mmol). The solution was stirred for 20 min. After this time, the solvent was removed to yield a brown powder, which was further dried under vacuum for 6 h. Yield for complex **5**: 99%. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  73.5 (d, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>),  $J_{P-P}$  = 64.1 Hz), 60.0 (d, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>),  $J_{P-P}$  = 63.4 Hz).

**Reductive Hydroesterification of Styrenes with <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> Catalyzed by [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>.** This procedure was similar to the above-described procedure, using a THF solution (1 mL) of [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.124 g, 0.192 mmol) and a methanol solution (4 mL) of styrene (111.1  $\mu$ L, 0.961 mmol). The solution was stirred for 10 min, and then a <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> stream was added for 5 min. The Schlenk flask was closed and heated in an oil bath up to 120 °C for 36 h. At the end of that reaction time, the reaction mixture was cooled to rt, vented in a hood, and analyzed by CG-MS and NMR. The corresponding esters were purified by column chromatography and fully characterized as described (*vide supra*).

**General Hydroesterification Procedure with [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> in Stoichiometric Conditions.** The same procedure above-described was followed using [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (**B**), a THF solution (1 mL) of [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.05 g, 0.066 mmol), and a methanol solution (4 mL) of styrene (15.2  $\mu$ L, 132 mmol). The reaction mixture was stirred for 10 min; after this time a CO<sub>2</sub> stream was bubbled at room temperature for 20 min. Later, the reaction mixture was heated in an oil bath up to 120 °C for 36 h. After this time, the reaction mixture was analyzed by CG-MS.

Complexes [(dtbpe)Ni(CO<sub>3</sub>)] and [(dtbpe)Ni(CO<sub>2</sub>)] were isolated from this reaction, the first one by adding THF to precipitate it and the second one by column chromatography using silica gel, eluting the THF mother liquors with hexane/ethyl acetate, 80:20. The solvent was removed from all the fractions, and the corresponding residues were vacuum-dried for 6 h. Complex [(dtbpe)Ni(CO<sub>3</sub>)] was

obtained from the mixture reaction as yellow, air-stable crystals. These were filtered and dried under vacuum for 6 h. Yield for [(dtbpe)Ni(CO<sub>3</sub>)] (**9**): 24.68%. Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (**9**): C, 52.20; H, 9.22. Found: C, 52.18; H, 9.20. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  97.83 (s, P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  1.84–1.82 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.57–1.45 (m, 36H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  169.9 (s, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 36.9 (m, CH<sub>2</sub>), 30.24 (s, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.9 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)). FT-IR (KBr) showed CO<sub>3</sub> bands at 1663, 1626, and 1471 cm<sup>-1</sup>. Suitable crystals of this complex for X-ray diffraction studies were obtained from the reaction mixture spontaneously (*vide infra*).

Compound [(dtbpe)Ni(CO<sub>2</sub>)] (**10**) was characterized by standard spectroscopic methods. Yield for complex **10**: 71.4%. Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (**10**): C, 55.45; H, 9.31. Found: C, 55.41; H, 9.28. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  94.3 (s, (*i*-Pr)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(*i*-Pr)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD<sub>2</sub>):  $\delta$  1.79–1.72 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.51–1.40 (m, 36H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  203.7 (t, CO,  $J_{C-P}$  = 4.4 Hz), 35.9 (m, CH<sub>2</sub>), 30.94 (s, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.4 (m, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)). Suitable crystals for X-ray diffraction studies for complex **6** were obtained by slow evaporation of a solution in deuterated methanol and separated by decantation.

Yield for (dtbpeO<sub>2</sub>) (**11**): 1.7%. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  63.7 (s, O=P(*i*-Pr)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*i*-Pr)<sub>2</sub>P=O). <sup>1</sup>H NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  1.95–1.92 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 1.78–1.70 (m, 36H).

Yield for (dtbpeO) (**12**): 2.2%. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (22 °C, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  62.7 (d, 44.8) and  $\delta$  36.4 (d, 44.8).

**Catalytic Reductive Hydroesterification of Styrenes with [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>.** A typical experiment for the catalytic hydroesterification reaction was performed as follows: A 25 mL Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve and a magnetic stirring bar was charged in a glovebox with a THF solution (1 mL) of [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.147 g, 0.192 mmol) and a toluene solution (4 mL) of styrene (111  $\mu$ L, 0.96 mmol). The reaction mixture was stirred for 10 min, and then a CO<sub>2</sub> stream was bubbled at room temperature for 20 min. Then the Schlenk flask was closed and heated in an oil bath up to 120 °C for 36 h. After this reaction time, the reaction mixture was analyzed by CG-MS.

**Attempts of Styrene Hydroesterification with [(dippe)Ni(CO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.** The complex [(dippe)Ni(CO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> was independently prepared and tested as a catalyst precursor in the hydroesterification reaction. A 25 mL Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve and a magnetic stirring bar was charged in a glovebox with a THF solution (1 mL) of [(dippe)Ni(CO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (0.100 g, 0.27 mmol) and a toluene solution (4 mL) of styrene (30.7  $\mu$ L, 0.27 mmol). The reaction mixture was stirred for 10 min, and then a CO<sub>2</sub> stream was bubbled at room temperature for 20 min. Then the Schlenk was closed and heated in an oil bath up to 120 °C for 36 h. After this time the reaction mixture was cooled to room temperature, and an aliquot was analyzed by CG-MS. No hydroesterification products were observed, and only small amounts of homocoupling products derived from styrene were obtained. The <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum of this sample corroborated the presence of [(dippe)Ni(CO<sub>2</sub>)] by a key signal at 73.9 ppm, confirming the high stability of this complex.

**X-ray Structure Determinations.** A yellow block (**9**) and colorless prism (**10**) crystals, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained; crystals of **9** were obtained as described above.

The crystals of compounds **9** and **10** were mounted under LVAC FOMBLIN Y on glass fibers and immediately placed under a cold nitrogen stream on an Oxford Diffraction Gemini "A" diffractometer with a CCD area detector, with a radiation source of  $\lambda_{Cu K\alpha}$  = 1.5418 Å using graphite-monochromatized radiation. CrysAlisPro and CrysAlis RED software packages<sup>28</sup> were used for data collection and data integration. Data sets consisted of frames of intensity data collected with a frame width of 1° in  $\omega$ , a counting time of 1.7 to 6.8 s/frame, and a crystal-to-detector distance of 55.00 mm. The double pass method of scanning was used to exclude any noise. The collected frames were integrated by using an orientation matrix determined from the narrow frame scans. Final cell constants were determined by a

global refinement; collected data were corrected for absorbance by using analytical numeric absorption correction<sup>29</sup> using a multifaceted crystal model based on expressions on the Laue symmetry using equivalent reflections.

Structure solution and refinement were carried out with the program(s) SHELXS97,<sup>30</sup> SHELXL97; for molecular graphics, ORTEP-3 for Windows,<sup>31</sup> and to prepare the material for publication, WinGX.<sup>32</sup>

Full-matrix least-squares refinement was carried out by minimizing  $(F_o^2 - F_c^2)^2$ . All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The H atom of the methanol group (H–O) was located in a difference map and refined isotropically with  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}$  for (O). H atoms attached to C atoms were placed in geometrically idealized positions and refined as riding on their parent atoms, with C–H = 0.98–0.99 Å,  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ , and  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$  for methylene and methyl groups, respectively. The studied crystal **9** was a racemic twin; the minor twin component refined to 48.7(3)%. Crystal data and experimental details of the structure determination are listed in the Supporting Information.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [juvent@unam.mx](mailto:juvent@unam.mx).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ REFERENCES

- (1) (a) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387. (b) Gibson, D. H. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2096. (c) Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747–764. (d) Behr, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661. (e) Yin, X.; Moss, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27–59. (f) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272.
- (2) (a) Williams, C. M.; Johnson, J. B.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14936–14937. (b) Graët, A.; Sinault, L.; Fusaro, M. B.; Vallet, A.-L.; Seu, C.; Kilgore, J. L.; Baum, M. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 1997–2000.
- (3) (a) Takimoto, M.; Mori, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2895–2896. (b) Takimoto, M.; Shimizu, K.; Mori, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3345–3347. (c) Shimizu, K.; Takimoto, M.; Mori, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2323–2325. (d) Tsuda, T.; Morikawa, S.; Hasegawa, N.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2978–2981. (e) Louie, J.; Gibby, J. E.; Farnworth, M. V.; Tekavec, T. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15188–15189. (f) Shimizu, K.; Takimoto, M.; Sato, Y.; Mori, M. *Org. Lett.* **2004**, *7*, 195–197.
- (4) (a) Hoberg, H.; Ballesteros, A.; Sigan, A.; Jegat, C.; Milchereit, A. *Synthesis* **1991**, 395. (b) Hoberg, H.; Gross, S.; Milchereit, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 571. (c) Hoberg, H.; Peres, Y.; Krüger, C.; T-say, Y.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 771. (d) Hoberg, H.; Schäfer, D. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, C15–C17. (e) Hoberg, H.; Schäfer, D.; Burkhart, G.; Krüger, C.; Romao, M. J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 203–224.
- (5) (a) Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537. (b) Bruckmeier, C.; Lehenmeier, M. W.; Reichardt, R.; Vagin, S.; Rieger, B. *Organometallics* **2010**, *29*, 2199–2202.
- (6) (a) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7826–7827. (b) Ebert, G. W.; Juda, W. L.; Kosakowski, R. H.; Ma, B.; Dong, L.; Cummings, K. E.; Phelps, M. V. B.; Mostafa, A. E.; Luo, J. J. *Org. Chem.* **2005**, *70*, 4314–4317. (c) Ukai, K.; Aoki, M.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8706–8707.
- (7) (a) Aresta, M.; Nobile, C. F.; Albano, V. G.; Forni, E.; manasero, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 636–637. (b) Tanase, T.; Nitta, S.; Yoshikawa, S.; Kobayashi, K.; Sakurai, T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1058. (c) Pandey, K. K. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 37–114. (d) Leitner, W. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257–284.
- (8) Gonzalez-Sebastian, L.; Flores-Alamo, M.; Garcia, J. J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9116–9122.
- (9) (a) Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99. (b) Savéant, J.-M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2348–2378.
- (10) (a) Kiss, G. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3435–3456. (b) Yokota, K.; Tatamidani, H.; Fukumoto, Y.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4329–4331. (c) Reynhardt, J. P. K.; Alper, H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8353–8360.
- (11) A positive chromotropic acid test for formaldehyde presence was observed: Zhang, J. T., D.; Green, L. *J. Am. Inst. Conserv.* **1994**, *33*, 1–47.
- (12) Besecke, G. S., *Deposited Doc.*, Ger. Offen. DE 2.948.888 (11.6.1981), 1980.
- (13) Kollar, L.; Toros, S.; Heil, B.; Marko, L. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 253.
- (14) (a) Behr, A.; Kanne, U.; Keim, W. *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 19. (b) Behr, A., *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*; Cambridge: New York, 1988; pp 100–105.
- (15) del Rio, I.; Ruiz, N.; Claver, C.; A., v. d. V. L.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Mol. Catal.* **2000**, *161*, 39.
- (16) (a) Cavinato, G.; Toniolo, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *104*, 221–227. (b) Vavasori, A.; Toniolo, L.; Cavinato, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *191*, 9–21. (c) Sen, A.; Lai, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3520–3522. (d) Lai, T. W.; Sen, A. *Organometallics* **1984**, *3*, 866–870.
- (17) Anderson, J. S.; Iluc, V. M.; Hillhouse, G. L. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10203–10207.
- (18) (a) Oster, S. S.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 118–127. (b) Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Sabat, M. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2731–2732.
- (19) Choi, J.-C.; Kohno, K.; Otsuka, M.; Yasuda, H.; Sakakura, T. *Organometallics* **2011**, *30*, 6060–6062.
- (20) Ghilardi, C. A.; Sabatini, A.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2763–2767.
- (21) Mais, R. H. B.; Owston, P. G.; Thompson, D. T.; Wood, A. M. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1774.
- (22) (a) Berglund, D.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1493–1496. (b) Meiners, J. H.; Rix, C. J.; Clardy, J. C.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 705–710.
- (23) (a) Lee, G. R.; Maher, J. M.; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2956–2962. (b) Lee, G. R.; Cooper, N. J. *Organometallics* **1985**, *4*, 1467–1468. (c) Reinking, M. K.; Ni, J.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6459–6461.
- (24) (a) Herskovitz, T.; Guggenberger, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1615–1616. (b) Langer, J. I., W.; Fabra, M. J.; García-ordoña, P.; Gorls, H.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 1642–1651.
- (25) Vicc, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855.
- (26) Scott, F.; Krüger, C.; Betz, P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 113–121.
- (27) Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227–2229.
- (28) *CrysAlis CCD and CrysAlis RED*; Oxford Diffraction Ltd: Abingdon, England, 2010.
- (29) Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 887.
- (30) Sheldrick, G. M. *SHELXS97 and SHELXL97*. University of Gottingen, Germany, 2008.
- (31) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- (32) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.