



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“REACTIVIDAD DE ISOCIANATOS AROMÁTICOS  
CON COMPLEJOS DE NÍQUEL(0).”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

FRANCISCO JAVIER PÉREZ ORTIZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Jurado asignado:

Presidente:	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
Vocal:	Dr. José Federico del Río Portilla
Secretario:	Dr. Juventino José García Alejandre
Primer Suplente:	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Segundo Suplente:	Dr. David Morales Morales

Este trabajo se realizó en el laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, ubicado en el edificio B de la facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Juventino José García Alejandre.

---

Asesor:

Dr. Juventino J. García Alejandre

---

Sustentante:

Francisco Javier Pérez Ortiz

Abreviaturas:

$\eta$ : Apticidad

CO: carbonilo

$^2J_{P-P}$ : Constante de acoplamiento fósforo-fósforo a 2 enlaces de distancia.

$^4J_{P-F}$ : Constante de acoplamiento fósforo-fluor a 4 enlaces de distancia

$^5J_{P-F}$ : Constante de acoplamiento fósforo-fluor a 5 enlaces de distancia

$\delta$ : desplazamiento químico

DPhF: Difetilformamidinato

dippe: diisopropilfosfinoetano

Et: etil

Ph: fenil

i-Pr: Isopropilo

Ni(0): níquel(0)

Pd: Paladio

Pt: Platino

$\mu$ : Puente

$^{13}C\{^1H\}$  RMN: Resonancia magnética nuclear de carbono 13

$^{31}P\{^1H\}$  RMN: Resonancia magnética nuclear de fosforo 31

$^1H$  RMN: Resonancia magnética nuclear de protón

Ppm: partes por millón

T.A. : temperatura ambiente

Tol: toluen

# Índice

1. Introducción .....	6
2. Antecedentes .....	9
2.1 Isocianatos .....	10
2.1.1 Estructura y propiedades. ....	10
2.1.2 Síntesis y Reactividad General .....	11
2.1.3. Importancia industrial. ....	18
2.2 Reactividad con metales de transición .....	20
2.2.1 Modos de coordinación .....	20
2.2.2 Reactividad con distintos metales de transición.....	21
2.2.3 Reactividad con Pd. ....	28
2.3 Níquel .....	31
2.3.1 Reactividad con Isocianatos .....	31
2.3.2 [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> y su reactividad.....	33
2.3.3 Reactividad con CO <sub>2</sub> en presencia de aminas .....	36
3. Objetivos .....	39
4. Hipótesis.....	41
5. Resultados y discusión .....	43
5.1 Reactividad del Fenilisocianato con el complejo dimérico de Níquel(I).....	44
5.2 Efecto de sustituyentes electroattractores en el anillo aromático en la reactividad de los isocianatos aromáticos.....	50
5.3 Efecto de sustituyentes electrodonadores en el anillo aromático en la reactividad de los isocianatos aromáticos.....	56
5.4 Reactividad de N,N'-difenilurea con [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	61
6. Conclusiones .....	66
7. Sección experimental .....	68
7.1 Consideraciones Generales .....	69
7.2 Termólisis de la reacción de Fenilisocianato con [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	70
7.3 Termólisis de la reacción de 2-fluorofenilisocianato con [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	71
7.4 Termólisis de la reacción de 2-(trifluorometil)fenilisocianato con [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	71
7.5 Termólisis de la reacción de 2-toluenisocianato con [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .....	72
7.6 Síntesis de 1,3-difenilurea .....	73

7.7 Termólisis del compuesto [Ni(dippe)(PhNC(O)NPh)].....	74
8. Anexos.....	75
8.1 Termólisis del Fenilisocianato.....	76
8.1 Termólisis de 2-Fluorofenilisocianato.....	81
8.3 Termólisis de 2-(trifluorometil)fenilisocianato .....	87
8.4 Termólisis de 2-toluenisocianato.....	91
9. Referencias.....	94

# **1. Introducción**

## 1. Introducción

A lo largo de los años el nombre "Isocianato" ha sido relacionado con la noche trágica del 2 de diciembre de 1984, donde un accidente en la planta de Union Carbide en Bhopal, India, provocó la muerte de 1700 personas y alrededor de 170,000 intoxicaciones por metilisocianato, el cuál era usado como reactivo para la síntesis de carbarilo, un insecticida derivado del  $\alpha$ -Naftol. Esta toxicidad es una característica que comparten todos los miembros de la familia de los isocianatos.

Los isocianatos son compuestos que contienen el grupo funcional  $-N=C=O$  y pueden ser preparados de formas diferentes, como lo son los rearrreglos de Hoffman<sup>[1]</sup>, Curtius<sup>[1]</sup> y Lossen<sup>[1]</sup> en el laboratorio, y la fosfogenación de aminas primarias<sup>[2]</sup> empleada en la industria.

La importancia de los isocianatos se encuentra en la cantidad de reacciones en las que pueden ser empleados directamente o fungir como intermediarios de reacción; por ejemplo, en la producción de urea y derivados de carbamatos<sup>[3]</sup>, los cuales encuentran aplicaciones agroquímicas y/o farmacéuticas<sup>[3]</sup>.

Muchas de las reacciones que se llevan a cabo con isocianatos son catalizadas por complejos de metales de transición. En las últimas décadas los investigadores han estudiado reacciones en las que se involucra a un complejo metálico (usando metales como Pd, Rh, Zr, W, Ln, Y, Ti), y los isocianatos, como por ejemplo: ciclaciones de isocianatos<sup>[4]</sup>, formación de heterociclos<sup>[5]</sup>, acoplamiento C-C<sup>[6]</sup><sup>[7]</sup>. etc. Hoy en día se ha logrado observar la manera de coordinarse de los isocianatos, y la manera en que estos se acoplan entre sí mismos, enlazándose con el metal de formas diferentes<sup>[8]</sup><sup>[9]</sup>.



En nuestro grupo de trabajo se ha estudiado la activación de CO<sub>2</sub> en presencia de aminas (primarias o secundarias), BEt<sub>3</sub> y silanos, mediada por un catalizador de Ni(0). En donde se obtienen diversos intermediarios y productos, entre ellos el isocianato. Sin embargo, el hecho de que no se haya podido encontrar la presencia del isocianato correspondiente y la forma en que se coordina al Ni(0) ofrece la posibilidad de abrir una línea de investigación nueva, orientada al estudio de la reactividad de este tipo de sustratos útiles en la síntesis orgánica.

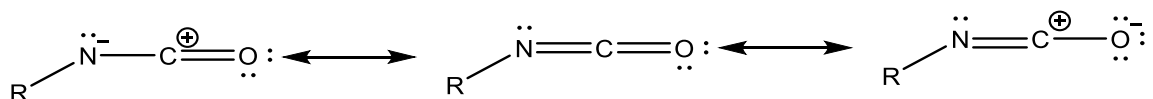
Por lo anterior en este proyecto se planteó el estudio de la reactividad de isocianatos aromáticos, con diferentes sustituyentes en el anillo aromático, con el complejo dimérico [Ni(dippe)]<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>, el cual es un excelente precursor de Ni(0).

## **2. Antecedentes**

## 2.1 Isocianatos

### 2.1.1 Estructura y propiedades.

Los isocianatos son los ésteres del ácido isocianico con la fórmula general  $R-N=C=O$ . La primera síntesis de un isocianato orgánico fue reportada por Wurtz en 1848, y Hoffman informó el primer miembro de la serie de los aromáticos en 1850. La alta reactividad del grupo isocianato con compuestos con hidrógenos activos se debe a que la densidad electrónica es mayor en los átomos de oxígeno y nitrógeno, mientras que el carbono tiene la menor densidad electrónica, esto tiene como consecuencia que el átomo de carbono tenga una carga positiva; lo cual se representa en la Figura 1<sup>[10]</sup>.

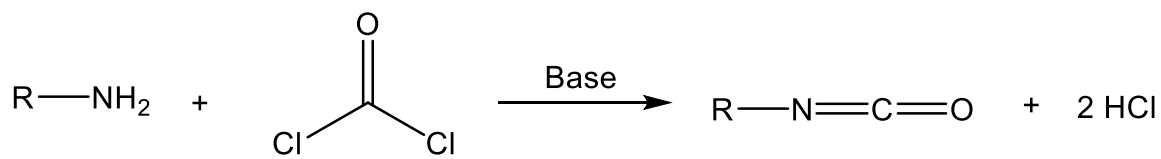


**Figura 1. Estructuras resonantes de los isocianatos.**

Generalmente los isocianatos orgánicos son líquidos incoloros o sólidos de bajo punto de fusión, normalmente purificados por destilación. Un excesivo calentamiento, durante la misma, puede llevar a la descomposición térmica, a veces acompañada del desprendimiento de  $CO_2$  de los residuos y la formación de productos oligoméricos<sup>[11]</sup>.

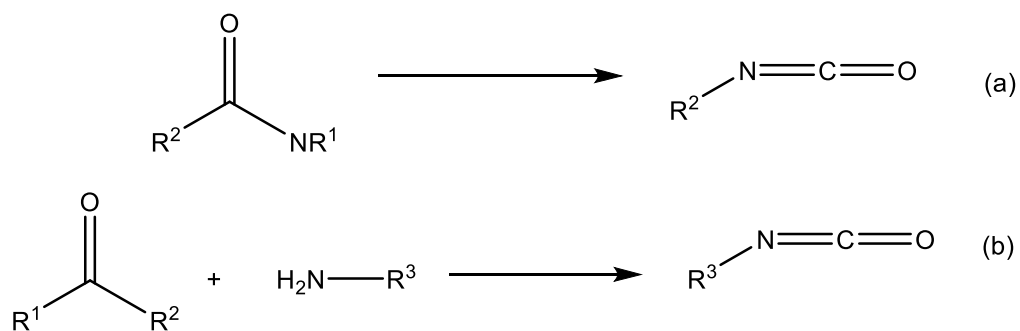
## 2.1.2 Síntesis y Reactividad General

Existen varios métodos de síntesis de isocianatos. Sin embargo, el método generalmente empleado, que sirve también para sintetizar di- y poli- isocianatos, por su gran importancia a nivel industrial, es la fosgenación de aminas o hidroclouros de aminas (Esquema 1)<sup>[1]</sup>.



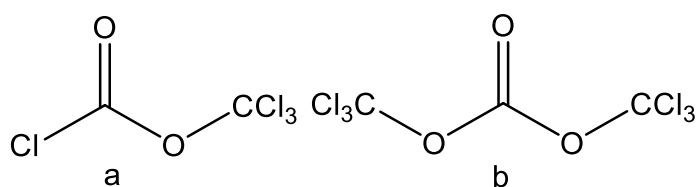
**Esquema 1. Fosgenación de Aminas**

En el laboratorio los isocianatos pueden ser preparados de maneras diferentes. Los rearrreglos de derivados de amidas y la reacción de aminas con portadores de carbonilos (Esquema 2) son opciones más viables al uso de fósgeno, en términos ecológicos.



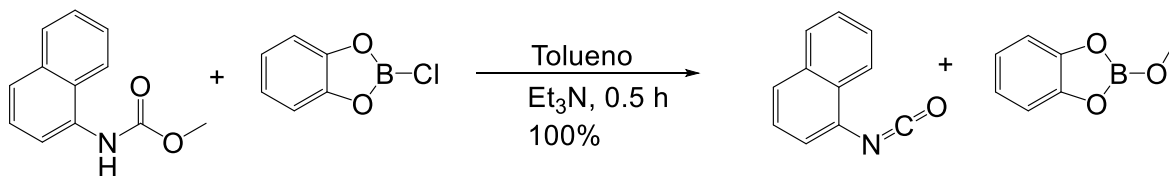
**Esquema 2. Rearreglos de derivados de amidas(a). Reacción de aminas con portadores de carbonilos(b).**

El fósgeno es ampliamente ocupado a nivel académico para la síntesis de isocianatos, a pesar de su alta toxicidad; sin embargo, algunos otros reactivos con similar reactividad, menor toxicidad y fácil manejo han sido investigados, entre ellos se encuentran el difósgeno y el trifósgeno (Figura 2)<sup>[12]</sup>. Una de las ventajas, con respecto al fósgeno, que presentan estos compuestos es que a temperatura ambiente se encuentran en estado líquido y sólido respectivamente.



**Figura 2. Difósgeno(a) y Trifósgeno(b)**

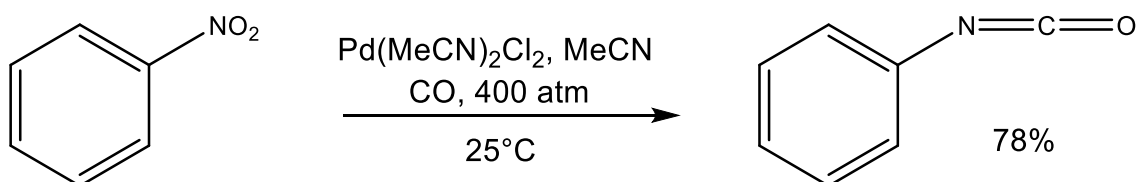
Otra forma de sintetizar isocianatos empleando portadores de carbonilo son a través de anhídridos de carbamato<sup>[13]</sup>; en ella se requiere el uso de sulfuro de carbono y de monocarbamato para evitar reacciones colaterales entre subproductos e isocianatos. De forma similar, usando clorocatecolborano la formación de isocianatos es promovida por la formación de un alcohol, el cual es removido en forma del alcóxido del catecolborano (Esquema 3)<sup>[14]</sup>.



**Esquema 3. Dealcoholisis de carbamatos.**

La formación de sales de carbamato, a partir de una atmósfera de CO<sub>2</sub> y aminas es otra forma de realizar la síntesis de isocianatos<sup>[15]</sup>. El uso de al menos un equivalente de agente deshidratante y la producción de grandes cantidades de residuos hacen que este proceso no sea eficaz y tampoco una alternativa para la síntesis de isocianatos a nivel industrial.

Por otro lado, el uso de metales de transición en la síntesis de isocianatos orgánicos ha sido también estudiado ampliamente. En 1975 se informó la síntesis de aril isocianatos en un solo paso, usando nitroarilos, monóxido de carbono(CO) y un catalizador de paladio; esta reacción se lleva a cabo en dos etapas, la primera en la cual se forma la azida, a partir del nitro benceno y la segunda en la cual se incorpora el CO, formándose el isocianato correspondiente. (Esquema 4)<sup>[16]</sup>.

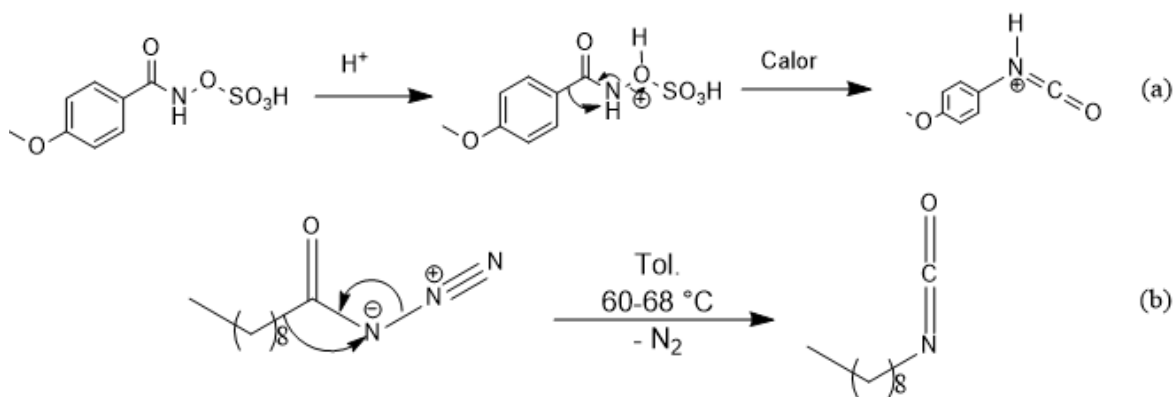


**Esquema 4. Síntesis de isocianatos aromáticos usando nitro arilos y complejos metálicos.**

Los rearrreglos de derivados de amidas son otra alternativa para la síntesis de isocianatos. Existen 3 tipos de rearrreglos que son los de: Lossen, Curtius y Hofmann.

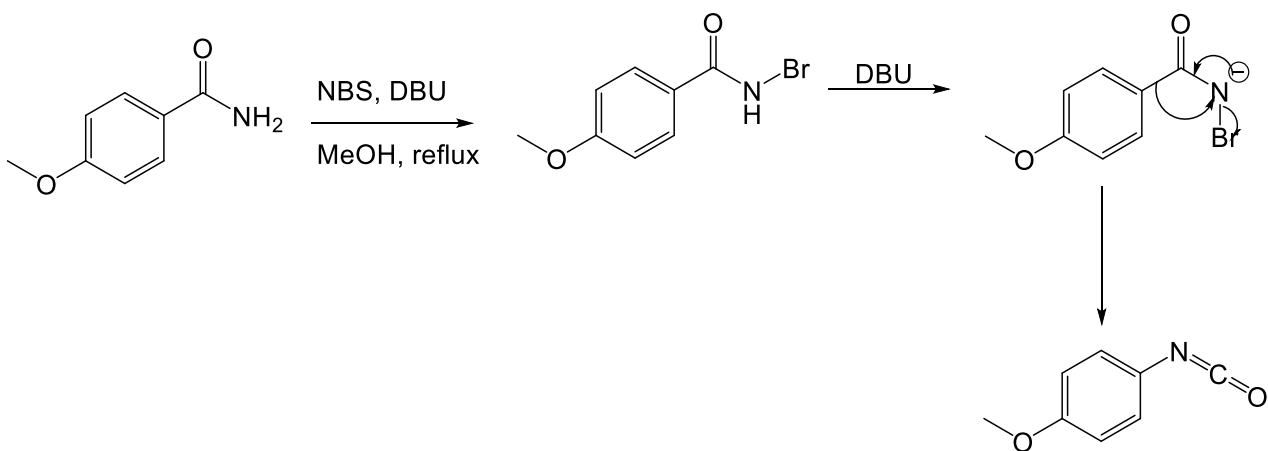
El rearrreglo de Lossen es la conversión del ácido hidroxámico al correspondiente isocianato, vía la formación de un intermediario o-acil, sufonil, o fosforil, en presencia de una base, para su conversión a su base conjugada (Esquema 5a)<sup>[17]</sup>.

Mientras que, el rearrreglo de Curtius trata de la descomposición térmica de una acil azida formando un isocianato (Esquema 5b)<sup>[18]</sup>. Se ha sugerido que la azida reacciona por un mecanismo concertado, ya que no se ha podido aislar un intermediario nitreno<sup>[18]</sup>.



**Esquema 5. Rearreglo de Lossen (a). Rearreglo de Curtius (b)**

Hofmann obtuvo aminas primarias usando derivados de amidas con un carbono menos que la materia prima, vía la hidrólisis del isocianato, después de tratarlo con hipobromito de sodio<sup>[19]</sup>. La monobromación de una amida primaria lleva a generar un hidrógeno muy ácido; que es deprotonado por la base y mediante un rearrreglo genera el isocianato (Esquema 6)<sup>[20]</sup>.



**Esquema 6. Rearreglo de Hofmann**

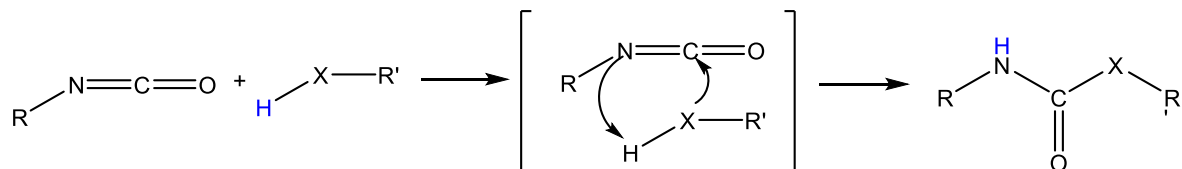
Debido a su alta reactividad los isocianatos han sido empleados en un gran número de síntesis de compuestos orgánicos, aunque su mayor utilidad se le ha dado en la síntesis de polímeros.

La reactividad general de este grupo frente a compuestos con hidrógenos activos ( $\text{HXR}'$ ) es en favor de la adición al doble enlace N,C del isocianato (Esquema 7).

El centro nucleofílico del compuesto con hidrógenos activos ataca al carbono electrofílico y el hidrógeno se adiciona al nitrógeno del grupo isocianato. Los sustituyentes electroattractores incrementan la reactividad de los grupos isocianatos, por el contrario, grupos electrodonadores provocan una disminución en la misma. Una tendencia similar se observa en los isocianatos aromáticos que son más reactivos que los isocianatos alifáticos. A su vez el impedimento estérico en los grupos R del isocianato, así como del compuesto con hidrógenos activos, variará considerablemente su reactividad. Algunos de los compuestos con hidrógenos



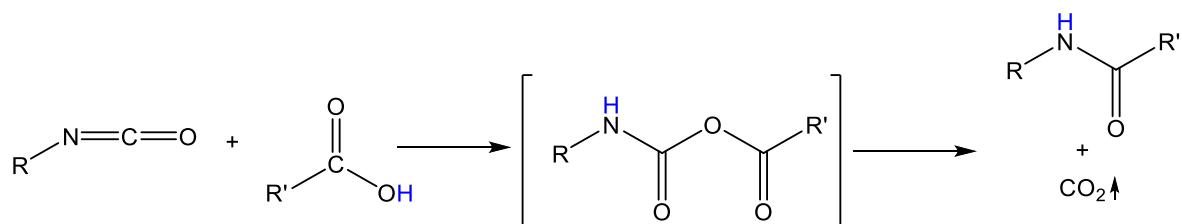
activos empleados en presencia de isocianatos son: alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, uretanos y ureas.



**Esquema 7. Reactividad general de isocianatos con compuestos con hidrógenos activos**

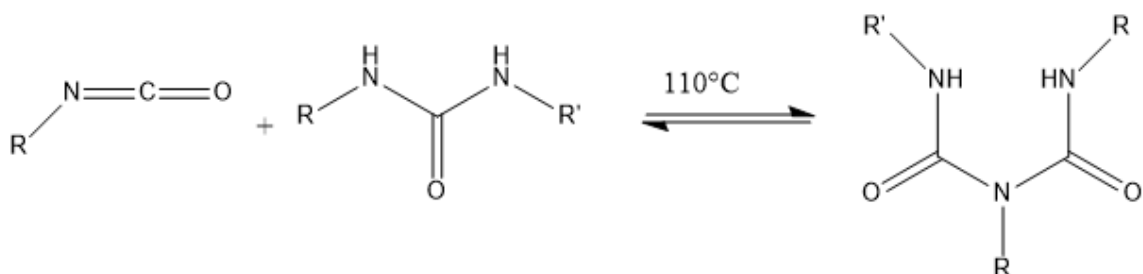
La reacción de alcoholes y polioles con los monoisocianatos y poliisocianatos es una reacción exotérmica<sup>[10]</sup>, cuyos productos son los uretanos o poliuretanos. En el caso de las aminas la reacción con los isocianatos se lleva a cabo rápidamente y da como producto ureas disustituídas, generalmente simétricas.

La reactividad de los isocianatos frente a los ácidos carboxílicos es mucho menor, comparado con aminas y alcoholes, la formación de un anhídrido inestable da paso a la formación de una amida, acompañada de la liberación de CO<sub>2</sub> (Esquema 8)<sup>[10]</sup>.



**Esquema 8. Reacción de los isocianatos con ácidos carboxílicos**

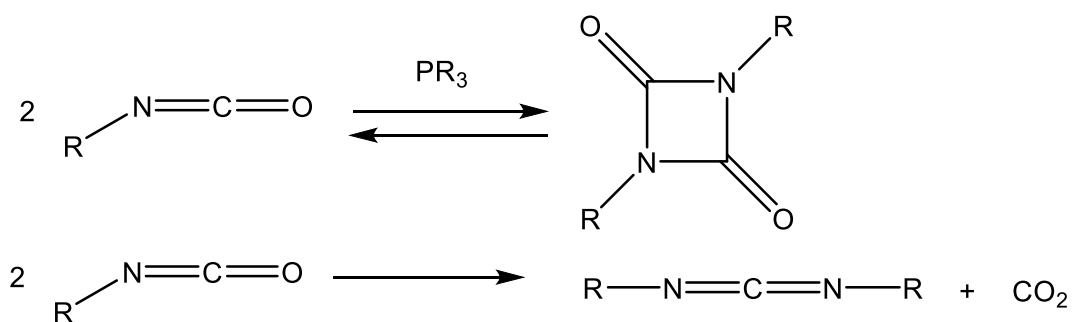
Las ureas se pueden considerar compuestos con hidrógenos activos; éstas reaccionan con los isocianatos para generar biurea. La reacción se lleva a cabo en un equilibrio a temperaturas mayores a 110°C (Esquema 9)<sup>[10]</sup>.



### Esquema 9. Reacción de isocianatos con ureas.

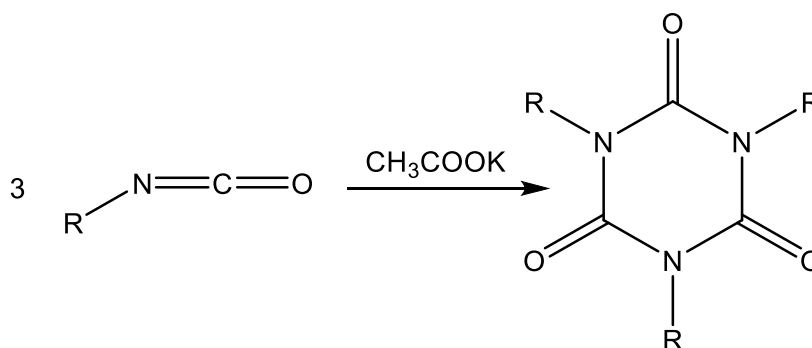
Los isocianatos, además, participan en muchas reacciones importantes con compuestos sin hidrógenos activos. Entre estas reacciones las que destacan son la dimerización y la ciclotrimerización.

Los isocianatos pueden realizar 2 reacciones de dimerización diferentes: en una el producto es la uretidiona y la segunda se lleva a cabo la formación de carbodiimidas y la liberación de dióxido de carbono en forma de gas (Esquema 10)<sup>[10]</sup>.



### Esquema 10. Reacciones de dimerización de los isocianatos.

Las ciclotrimerizaciones son reacciones importantes de los isocianatos. Se llevan a cabo en presencia de un catalizador, como acetato de potasio, obteniéndose como producto principal isocianurato que es un compuesto heterocíclico de 6 miembros. (Esquema 11)<sup>[10]</sup>



**Esquema 11. Trimerización de isocianatos**

Estas últimas reacciones son importantes a nivel industrial en la producción de poliuretanos, debido a que permiten una variedad de ramificaciones a estos, lo que modifica la utilidad de estos polímeros.

### **2.1.3. Importancia industrial.**

La importancia industrial de los isocianatos se basa en su capacidad de crear polímeros de distintas naturalezas, dependiendo del reactivo con el cual se quiera hacer reaccionar. En la Figura 3 se muestran los distintos materiales que pueden ser obtenidos, dependiendo del nucleófilo que se agregue<sup>[21]</sup>. Existe una mayor preferencia a usar poliisocianatos ya que al realizar el acoplamiento de un

isocianato, queda uno o más grupos isocianato disponibles para hacer crecer la cadena hacia donde se requiera.



**Figura 3. Diferentes materiales creados con los isocianatos y los nucleófilos utilizados para los mismos [21].**

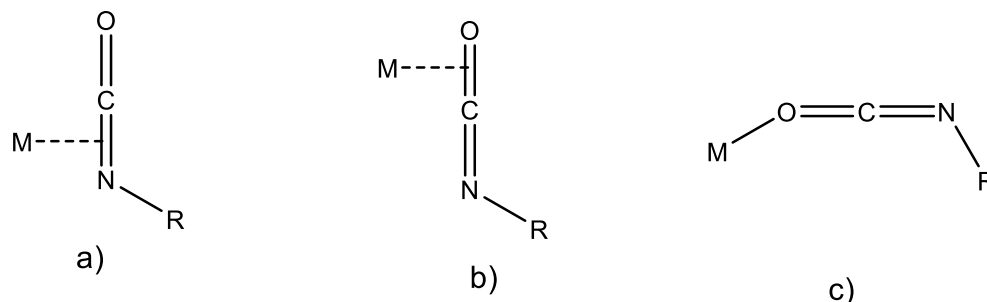
Además, la Figura 3 brinda una idea de como los isocianatos y poliisocianatos reaccionan con distintos compuestos para dar origen a diversos polímeros útiles para la industria y que dependiendo de estos compuestos serán las propiedades del polímero que se formará.

## 2.2 Reactividad con metales de transición

Los isocianatos, a pesar de su alta reactividad frente a distintos sustratos orgánicos, no pueden reaccionar de manera tan eficiente con algunos otros compuestos; por lo que se ha recurrido al uso de catalizadores que generalmente poseen un centro metálico.

### 2.2.1 Modos de coordinación

Los isocianatos, al igual que un gran número de compuestos orgánicos, tienen distintos modos de coordinarse al centro metálico; estos dependen de las propiedades electrónicas de los ligandos auxiliares, así como del estado de oxidación del metal.



**Figura 4. Modos de coordinación de los isocianatos a los centros metálicos**  
a) *side-on* ó  $\eta^2\text{-C,N}$  b) *side-on* ó  $\eta^2\text{-C,O}$  c) *end-on* ó  $\kappa\text{-O}$ <sup>[3]</sup>

En el modo de coordinación *side-on*, comúnmente representada por  $\eta$  (Figura4), el centro metálico se enlaza al isocianato mediante la densidad electrónica del doble enlace C,N ó C,O. Este modo de coordinación se ve favorecido por centros

metálicos ricos en densidad electrónica (bajo estado de oxidación), así como ligantes auxiliares donadores de la misma<sup>[22]</sup>.

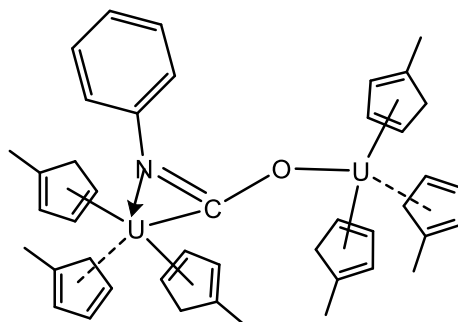
En caso de la coordinación *end-on*, representada por  $\kappa\text{-O}$ , se favorece con ligantes aceptores de densidad, así como centros metálicos de alto estado de oxidación, y como consecuencia, deficientes de densidad electrónica.

### **2.2.2 Reactividad con distintos metales de transición.**

Los isocianatos, por su gran utilidad en la industria de los polímeros han sido ampliamente estudiados en el último siglo. Como se mencionó anteriormente, diversos complejos metálicos se han utilizado como catalizadores en reacciones que involucran isocianatos. Actualmente, se han llevado a cabo diversos estudios de la reactividad de estos compuestos con distintos centros metálicos.

Existen varios casos en los que reportan complejos diméricos y triméricos con isocianatos como ligantes, uniendo los centros metálicos, a veces por sí solos o en otras acoplándose con los ligantes ya presentes en el metal y hasta consigo mismo<sup>[3]</sup>.

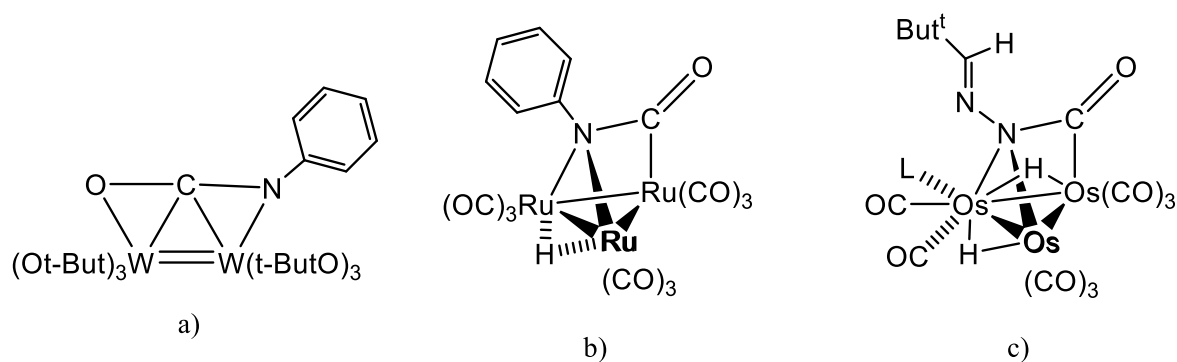
Brennan y Andersen informaron la estructura de un fenilisocianato coordinado a dos centros de uranio, en uno presenta una coordinación *side-on* al doble enlace C-N, mientras que al otro centro se encuentra coordinado *side-on* únicamente al átomo de oxígeno ( $\mu\text{-}\eta^1, \eta^2$ ) (Figura 5)<sup>[23]</sup>.



**Figura 5. Complejo  $\mu$ - $\eta^1, \eta^2$  de fenilisocianato y dos unidades de  $U(C_5H_4Me)_3$ .**

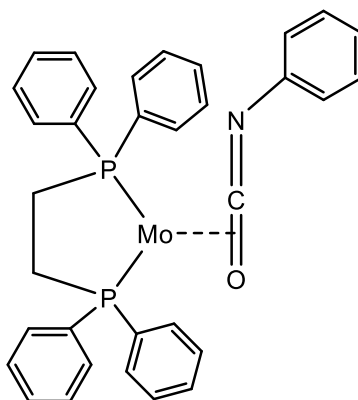
Otro ejemplo de los isocyanatos como ligantes puente entre dos centros metálicos fue informado por Cotton y Shamsoum, quienes reportaron la estructura ilustrada en la figura 6a<sup>[3][24]</sup>. En este complejo se observa al fenilisocianato como un ligante puente asimétrico.

Un par de ejemplos de los isocyanatos aromáticos como puentes entre 3 centros metálicos son los representados en la figura 6b y 6c, en donde actúan como ligantes donadores de 4 electrones, entre  $Ru$ <sup>[3][25]</sup> y  $Os$ <sup>[3][26]</sup> respectivamente.



**Figura 6. a) Complejo  $[W(ButO^t)_3]_2(\mu\text{-PhNCO})$ . b) Complejo  $[Ru(CO)_3]_3(\mu\text{-PhNCO})(\mu\text{-H})$ . c) Complejo  $[Os(CO)_3]_2(Os(CO)_2L(\mu\text{-H})_2)[\mu\text{-}(But^t\text{-CH=NNCO})]$ .**

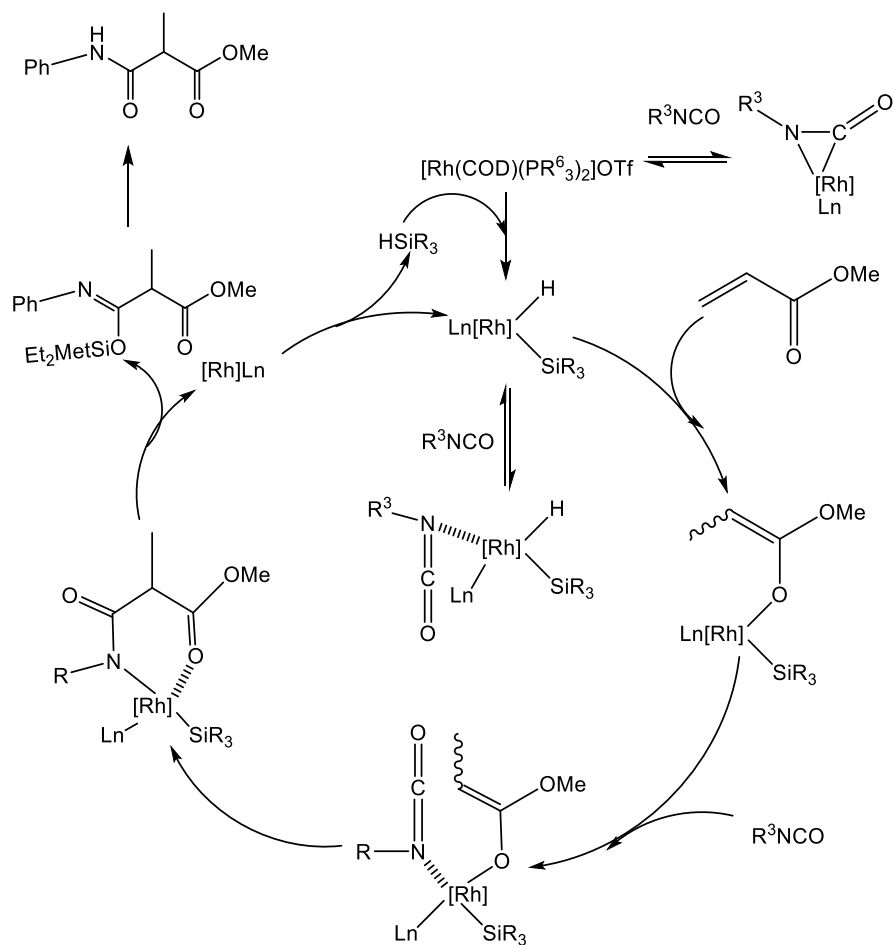
El único informe de la coordinación  $\eta^2$  al doble enlace C=O del isocianato, ha sido el presentado en la figura 7<sup>[3][27]</sup>, que se obtiene al hacer reaccionar el complejo  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})]$  con los isocianatos.



**Figura 7. Complejo  $[\text{Mo}(\text{dppe})(\text{C},\text{O}-\text{PhNCO})]$**

Considerando la reactividad de los centros metálicos con los isocianatos, se proponen intermediarios en donde estos sustratos son transformados hacia compuestos de mayor valor agregado. Como ejemplo tenemos el trabajo de Muraoka en 2001<sup>[6]</sup>, quien informó el acoplamiento C-C de isocianatos aromáticos con carbonilos  $\alpha,\beta$  insaturados, en presencia de dietil(metil)silano y 1%mol del precursor catalítico de Rh. Se plantea la presencia de 3 intermediarios en los que el isocianato funge como ligante (Esquema 12); sin embargo, sólo uno de ellos forma parte del ciclo catalítico; los otros dos son reacciones parásitas que interfieren con el ciclo catalítico.

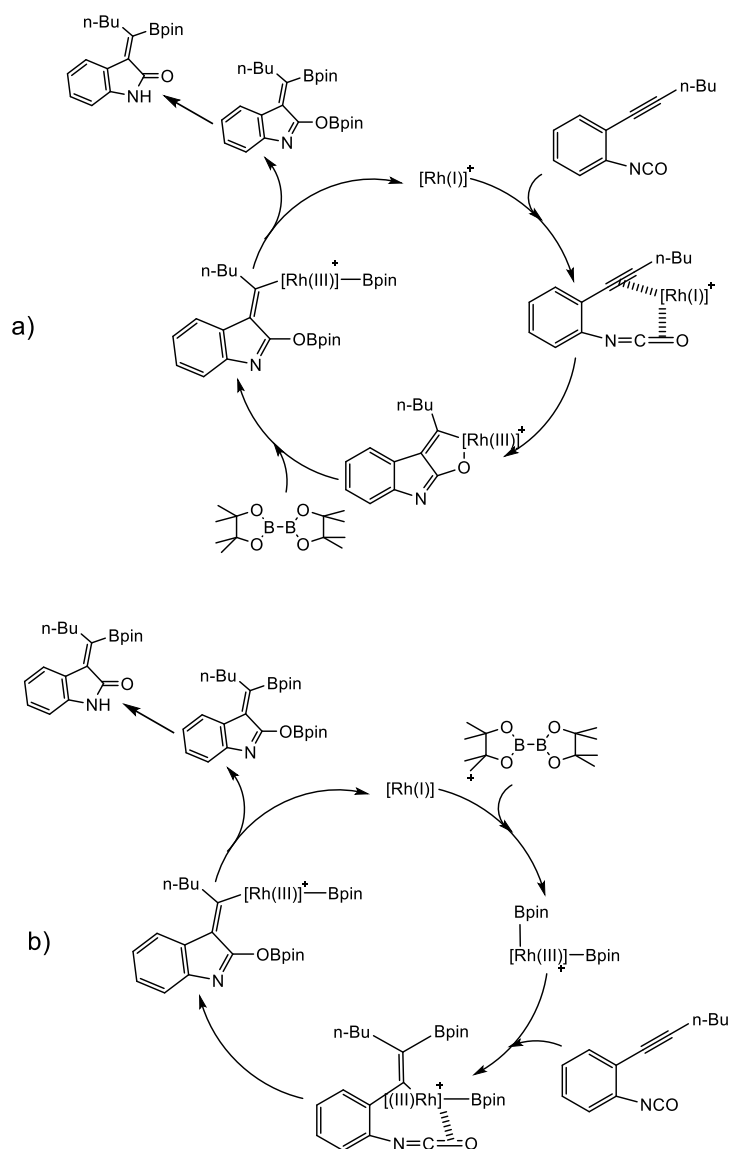




**Esquema 12. Ciclo catalítico propuesto por Muroaka en 2001 donde se proponen 3 especies distintas donde el isocianato actúa como ligante<sup>[6]</sup>**

Otro ejemplo con el mismo metal es el de Murakami en 2008<sup>[5]</sup>, quien realizó la ciclación de alquilaril isocianatos para producir 3-alquilidenoxindoles empleando como catalizador un complejo catiónico de Rh(I). Se proponen 2 ciclos catalíticos en los cuales el centro metálico está enlazado a la triple ligadura C-C y al doble enlace C-O (Esquema 13)<sup>[5]</sup>. El ciclo (a) se inicia con la adición de los alquilaril isocianatos al centro metálico de Rh(I) formando un quelato de Rh(III), después se realiza la formación de un oxorodociclo de 5 miembros por una ciclación oxidativa.

Posteriormente con la adición del diborano, se realiza la transmetalación produciéndose un compuesto de Rh(III) con una unidad de boro coordinada al centro metálico. Finalmente, mediante una eliminación reductiva se regenera la especie activa de Rh(I) junto con un intermediario que mediante una protonólisis genera el producto final.

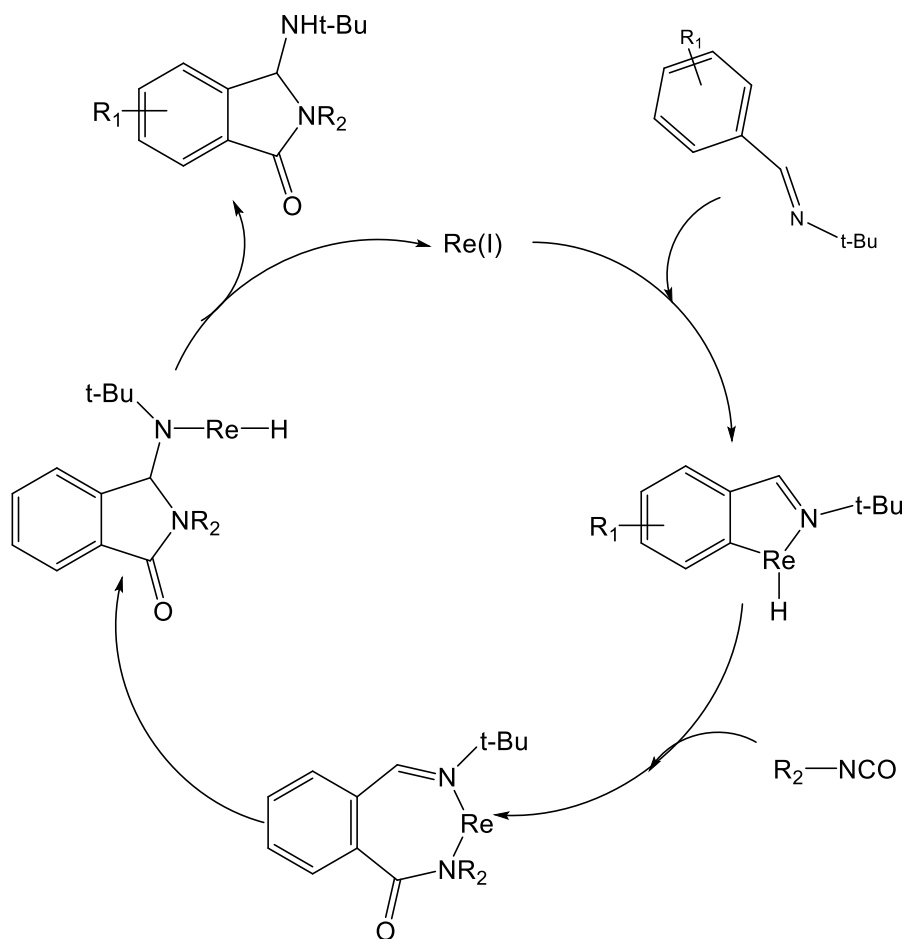


**Esquema 13. Ciclos Catalíticos donde se presentan intermediarios con el isocianato<sup>[5]</sup>.**

Por otro lado, el segundo mecanismo(b) comienza con la adición oxidativa del diborano al centro de Rh(I) formando el complejo diboril del Rh(III). Siguiendo con la adición del alquino para su inserción en el enlace Rh-B, posteriormente la inserción del isocianato al enlace C-Rh, formándose un heterociclo. Por último, la eliminación reductiva libera el intermediario para su protonólisis y regenera el catalizador.

Otro ejemplo de esta reactividad es la informada por Takai en 2006<sup>[28]</sup>, que presenta la inserción de isocianatos al enlace C-H en la posición orto del anillo aromático de almidinas, produciendo ftalimidinas, utilizando como catalizador un compuesto de renio. En el mecanismo mostrado en el esquema 14, representa como el Re(I) cataliza la inserción del isocianato en el enlace C-H del anillo aromático.

El proceso comienza con la coordinación del nitrógeno de la imida para la posterior activación C-H para dar lugar al complejo arilrenio. El isocianato se inserta en el enlace C-Re para formar un nuevo compuesto que contiene un metalaciclo de 7 miembros, el cual mediante un ataque nucleofílico intramolecular forma un amino compuesto con renio y un heterociclo de 5 miembros. Finalmente, la eliminación reductiva se regenera el catalizador de Re(I) y el derivado de la ftalamidina.



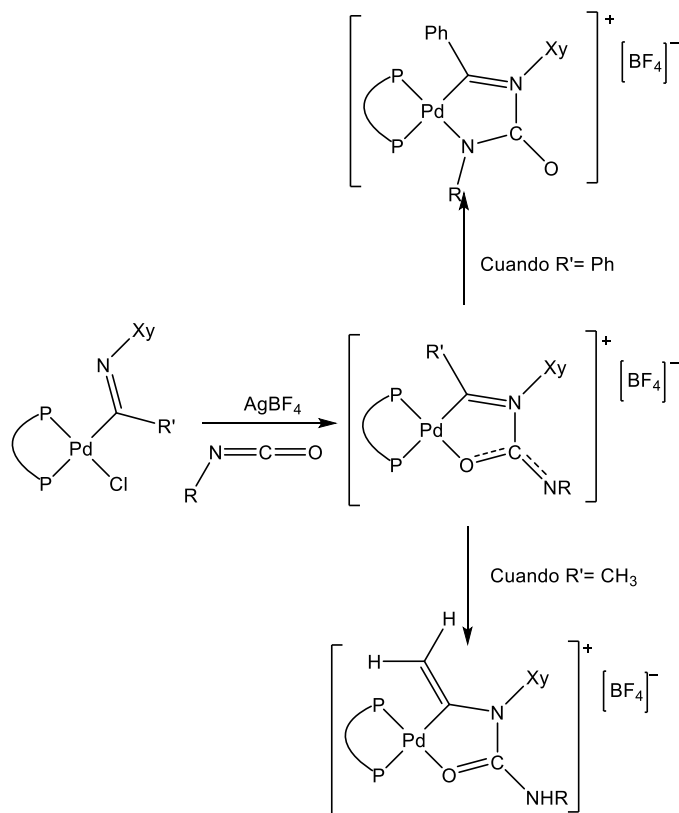
**Esquema 14. Ciclo catalítico de la inserción de isocianatos al enlace C-H de una aril imina catalizada por un compuesto de Re(I).<sup>[25]</sup>**

Se ha informado la reactividad de los isocianatos en compuestos de coordinación con diferentes centros metálicos; sin embargo, los elementos del grupo 10 son de mayor interés para el presente trabajo de tesis debido a que en este grupo se encuentra el níquel y que las propiedades electrónicas, así como su reactividad, son muy similares, de tal forma que podemos describir más acertadamente la actividad de estos centros de níquel hacia los isocianatos.

### 2.2.3 Reactividad con Pd.

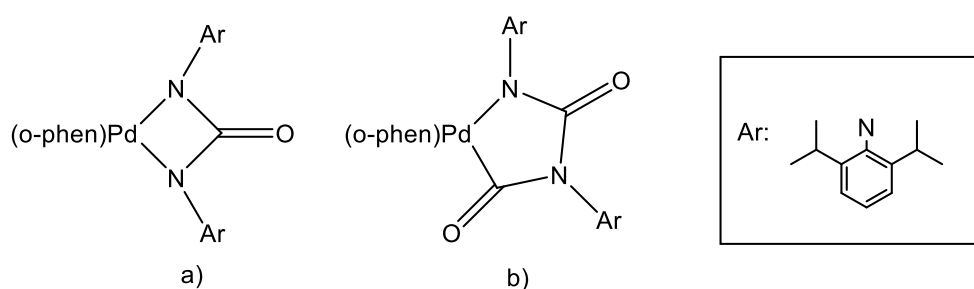
Entre los metales de transición del grupo 10 se encuentra el paladio, que es el más utilizado en los precursores catalíticos dentro de este grupo, debido a la alta actividad en distintos tipos de reacciones; por lo tanto las reacciones con isocianatos y otros sustratos para dar lugar a compuestos de un mayor valor agregado.

En 2003, Williams informó la reactividad de isocianatos orgánicos con compuestos de Pd-imidol y fosfinas bidentadas como ligante auxiliar, en donde se observa la adición del isocianato al ligante imidol, formando dos complejos diferentes dependiendo del sustituyente del isocianato (Esquema 15)<sup>[29]</sup>.



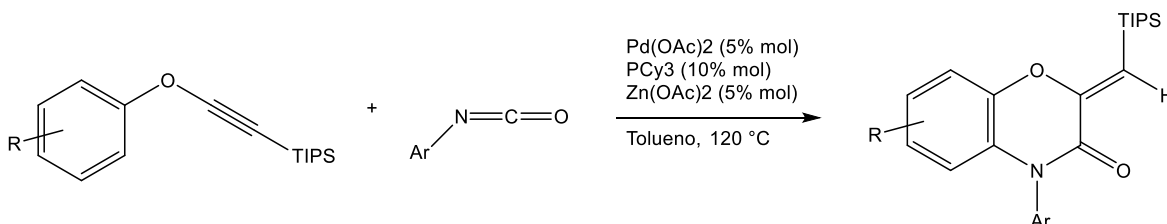
**Esquema 15. Compuestos producto de la inserción del isocianato orgánico al compuesto de coordinación de Pd-imidocil fosfina.**

En 2007 el grupo de Frédéric<sup>[30]</sup>, mientras estudiaba la ciclotrimerización de isocianatos aromáticos con compuestos de Pd, realizó la reacción estequiométrica de [Pd(dba)(o-phen)] con (2,6-disopropil)fenilisocianato, obteniendo 2 productos mayoritarios (Figura 8), siendo el representado en la figura 8b el de mayor proporción.



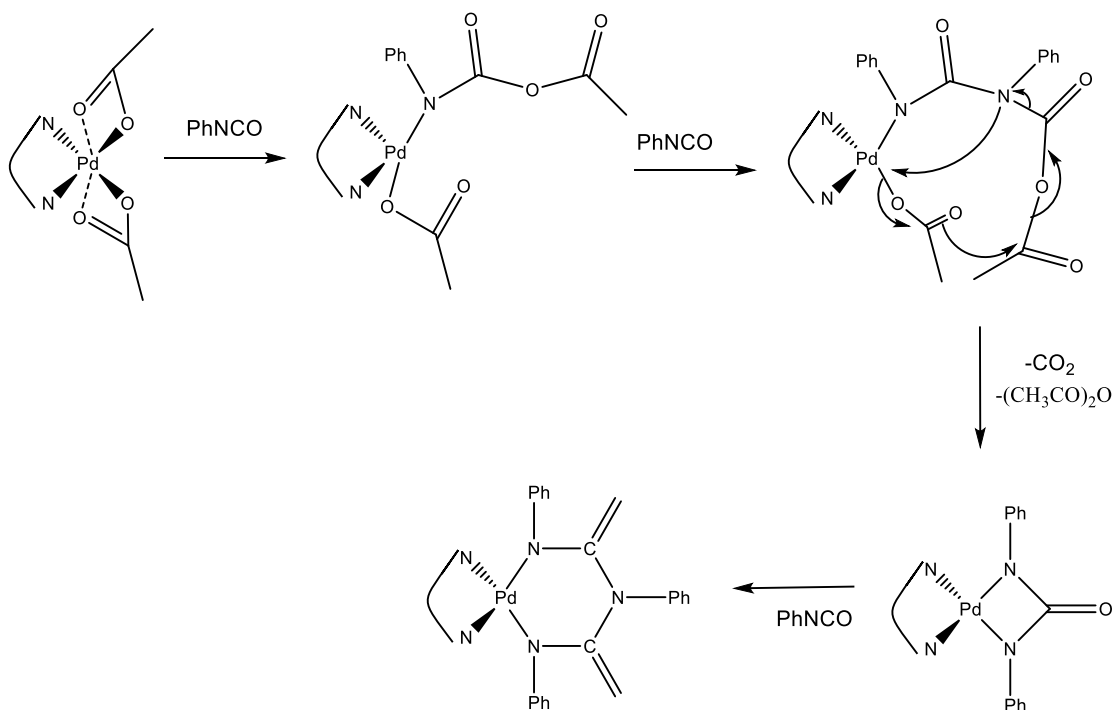
**Figura 8. Productos de la reacción estequiométrica entre [Pd(DBA)(o-phen)] y ArNCO.**

Yasunori Minami en 2014 informó la cicloadición de arilsililetinil éteres con isocianatos aromáticos, mediante una activación C-H del hidrógeno en posición orto al oxígeno del éter sililetinílico (Esquema 16)<sup>[31]</sup>. Minami plantea un intermediario en donde el zinc se une al isocianato y así ayuda en la inserción del fragmento C=N en los enlaces C-H.



**Esquema 16. Reacción de fenil,sililetinil éter e isocianatos aromáticos catalizada por Pd.**

En 2014 Moulin informó la formación de paladaciclos de 6 miembros empleando precursores de acetatos de Pd(II) con fenantrolina y fenilisocianato. Frédéric en 2007, informó metalaciclos de 4 y 5 miembros que, al igual que el obtenido de 6 miembros, éstos eran compuestos inactivos y producto de la descomposición del catalizador en la ciclotrimerización de isocianatos. Moulin, a diferencia de Frederic, propone al ión acetato como un agente removedor de un carbonilo del isocianato, para así llevar a la formación del paladaciclo de 6 miembros (Esquema 17)<sup>[32]</sup>.



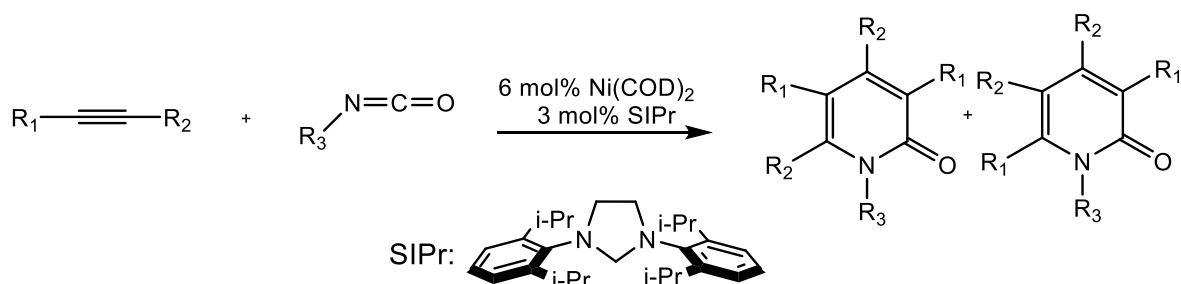
**Esquema 17. Reactividad de Fenilisocianatos con precursores de acetato de Pd(II) y fenantrolina.**

## 2.3 Níquel

Con el objeto de realizar la síntesis de compuestos de alto valor agregado a partir de isocianatos, los investigadores se han apoyado en catalizadores y el níquel ha demostrado tener potencial en este tipo de sustratos.

### 2.3.1 Reactividad con isocianatos

En 2005 el grupo de trabajo de Janis Louie informó la adición regioselectiva de isocianatos y alquinos catalizada por un compuesto de Ni(0) (Esquema 18)<sup>[33]</sup>. Propone la coordinación del isocianato mediante el doble enlace N-C del isocianato, el cual se adiciona oxidativamente junto con el alquino formando un niquelaciclo de 5 miembros; mismo que, con la coordinación de otra molécula del alquino, su inserción en el enlace Ni-C y la posterior eliminación reductiva regeneran el catalizador.

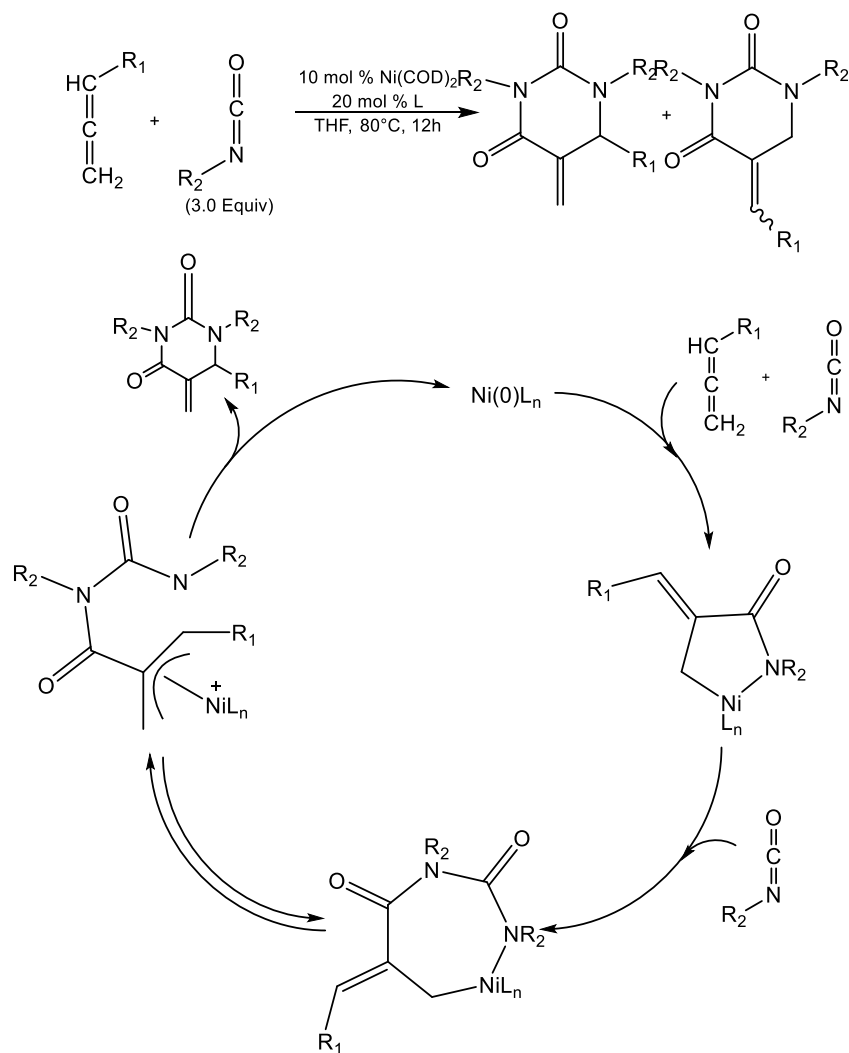


**Esquema 18. Reacción de adición regioselectiva de isocianatos y alquinos catalizada por Ni(0).**

En 2008 Murakami informó la síntesis enantioselectiva de dihidropirimidina-2,4-dionas mediante una cicloadición [2+2+2] catalizada por níquel, en la que se hacen reaccionar 2 moléculas de isocianato y una de un aleno.(Esquema 19)<sup>[34]</sup>. El mecanismo de reacción de esta reacción ocurre inicialmente con la cicloadición

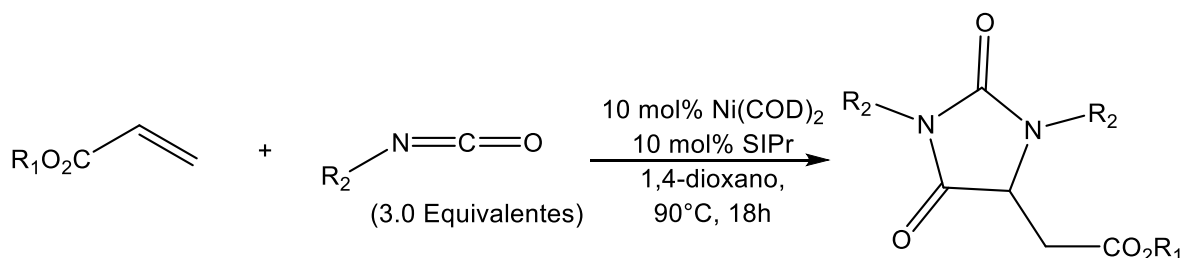


oxidativa de una molécula de isocianato y una molécula del aleno al centro de Ni(0), formando un azaniquelaciclo de 5 miembros. Una subsecuente adición de una molécula de isocianato al enlace Ni-N transforma al azametaloaleno de 5 miembros en uno de 7, que se encuentra en equilibrio con la especie zwitteriónica de  $\pi$ -alilníquel. Por último, una recombinación intramolecular ocurre en el carbono más sustituido del alilo, la cual genera la dihidropirimidina-2,4-diona y regenera la especie de Ni(0) para reiniciar el ciclo (Esquema 19).



**Esquema 19. Reacción y ciclo catalítico para la cicloadición [2+2+2] mediada por níquel.**

El mismo Murakami en 2011, realiza la síntesis de hidantoinas trisustituidas en las posiciones 1,3,5 catalizada por una especie de Ni(0), empleando como reactivos acrilatos e isocianatos (Esquema 20)<sup>[35]</sup>.

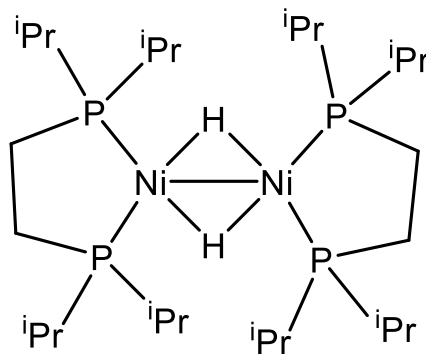


**Esquema 20. Síntesis de hidantoinas trisustituidas a partir de isocianatos catalizada por níquel.**

Entre los compuestos de Níquel que se han empleado en catálisis, uno de los que mayor actividad ha mostrado en distintos tipos de reacciones es el dímero de Ni(I) (Figura 7).

### 2.3.2 [Ni(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> y su reactividad

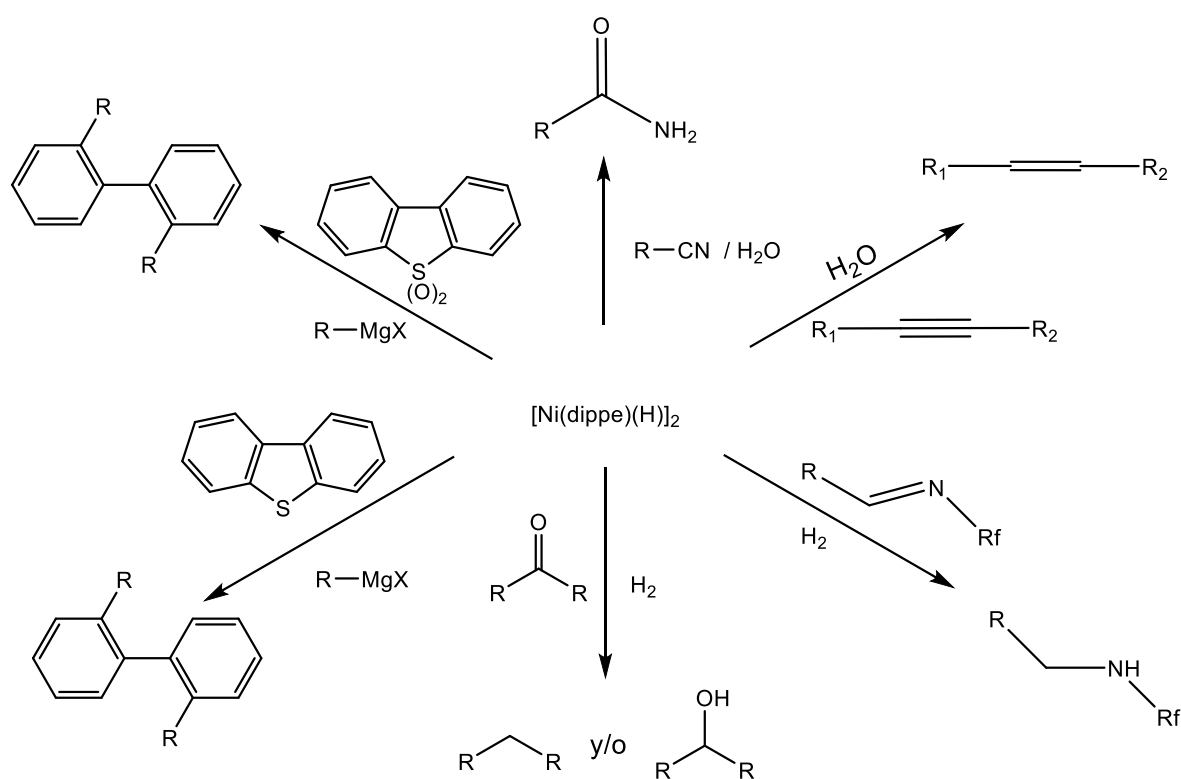
En nuestro grupo de trabajo, uno de los compuestos altamente estudiado por su actividad ha sido el dímero de Ni(I) representado en la figura 7.



**Figura 7. BisNi(I)**

Mucha de la reactividad con sistemas de níquel realizada en el grupo de trabajo es alrededor de este complejo dimérico, o de sus diversas versiones con diferentes fosfinas bidentadas.

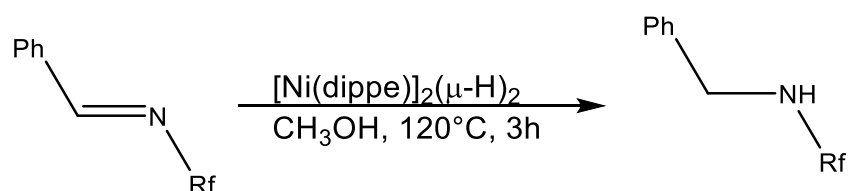
En el Esquema 21<sup>[36]</sup> se resumen algunas de las reacciones en las que el grupo de trabajo ha investigado, y que el dímero de níquel ha formado parte como precursor de la especie catalítica, mostrando así su alta reactividad hacia distintos sustratos.



**Esquema 21. Reactividad del dímero de Ni(I) en la activación y transformación de diferentes sustratos.**

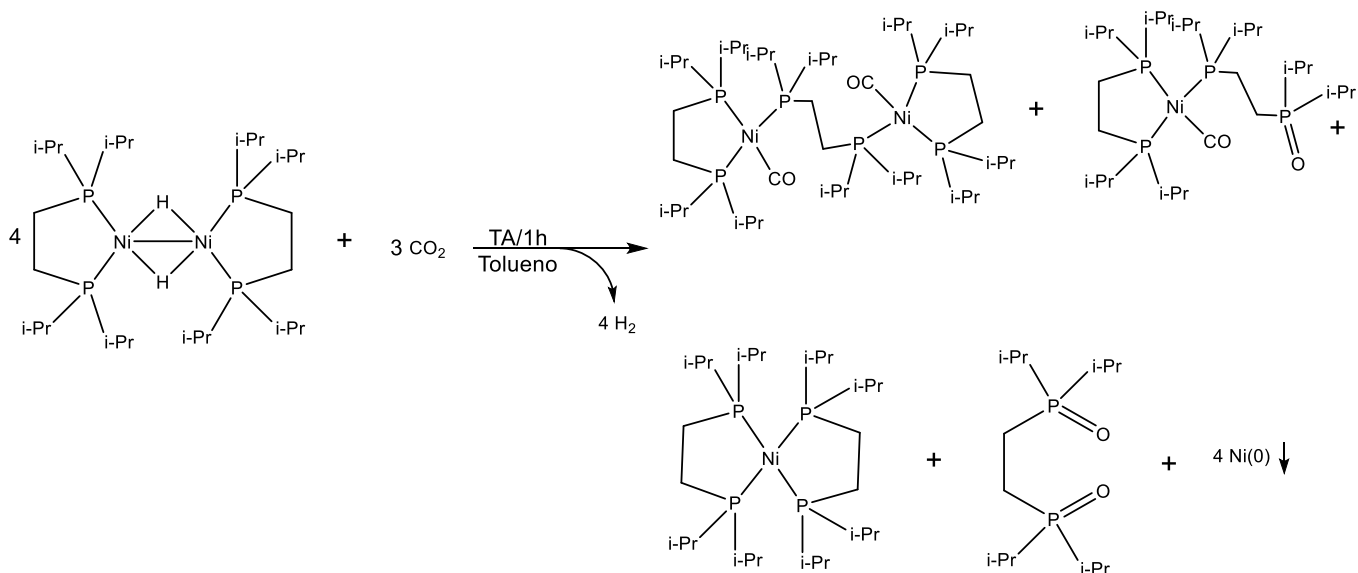
Entre las reacciones que este complejo ha llevado a cabo es de interés de este trabajo la activación de los dobles enlaces N-C realizada por Iglesias en 2009, en donde hacía reaccionar nitrilos, con un anillo aromático parcial o totalmente

fluorado, con el dímero de Ni(I) (Esquema 22)<sup>[37]</sup>, con rendimientos de más del 90% en varios casos. La especie catalíticamente activa es un compuesto de Ni(0) que contiene en su esfera de coordinación una unidad de dippe y una imina enlazada *side-on* al centro metálico.



**Esquema 22. Hidrogenación por transferencia de iminas mediada por Ni(0).**

Dentro de las reacciones que el precursor catalítico de Ni(I) puede llevar a cabo es la activación de CO<sub>2</sub>. Se informó en 2011 el estudio de la reactividad de CO<sub>2</sub> con el complejo dimérico de Ni(I) (Esquema 23)<sup>[38]</sup>.

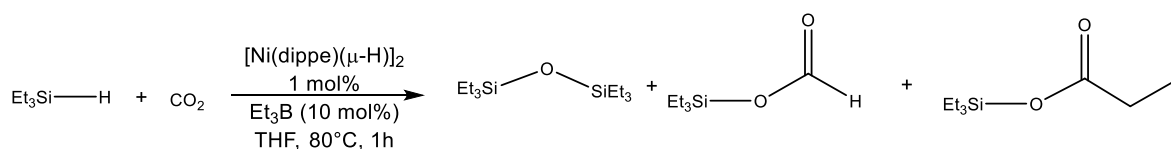


**Esquema 23. Reactividad de CO<sub>2</sub> con Ni(0).**

Como se observa en el Esquema 23, se obtienen varios productos de la reacción del dímero de níquel y CO<sub>2</sub>, resaltando los complejos [Ni(dippe)(CO)]<sub>2</sub>[μ-dippe] y [Ni(dippe)(CO)(O-dippe)]. El primer complejo fue aislado y caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas, como lo son RMN para los núcleos de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, en donde se identifica, al compuesto [Ni(dippe)(CO)]<sub>2</sub>(m-dippe) por un par de señales con <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>= 9.8 Hz.

El complejo [Ni(dippe)(CO)(O-dippe)] se caracterizó por RMN <sup>31</sup>P{H}, donde se observaron 3 señales, las cuales fueron un doblete con <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=10Hz, un doblete con <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=23Hz y un doble de triples con constantes de 10 y 23 Hz. La termólisis del complejo produce el complejo [Ni(dippe)(CO)<sub>2</sub>], el dióxido de la fosfina y la fosfina libre.

Siguiendo con esta línea de investigación en 2013, se informó la hidrosilación de CO<sub>2</sub> catalizada por níquel y en presencia de BEt<sub>3</sub>, esto para la formación de sililformiato correspondiente y derivados (Esquema 24)<sup>[39]</sup>.

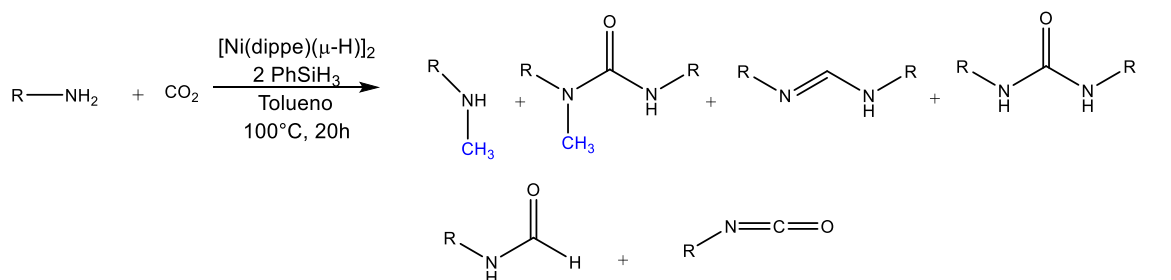


**Esquema 24. Reactividad de CO<sub>2</sub> con Et<sub>3</sub>SiH mediada por [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> y Et<sub>3</sub>B**

### 2.3.3 Reactividad con CO<sub>2</sub> en presencia de aminas

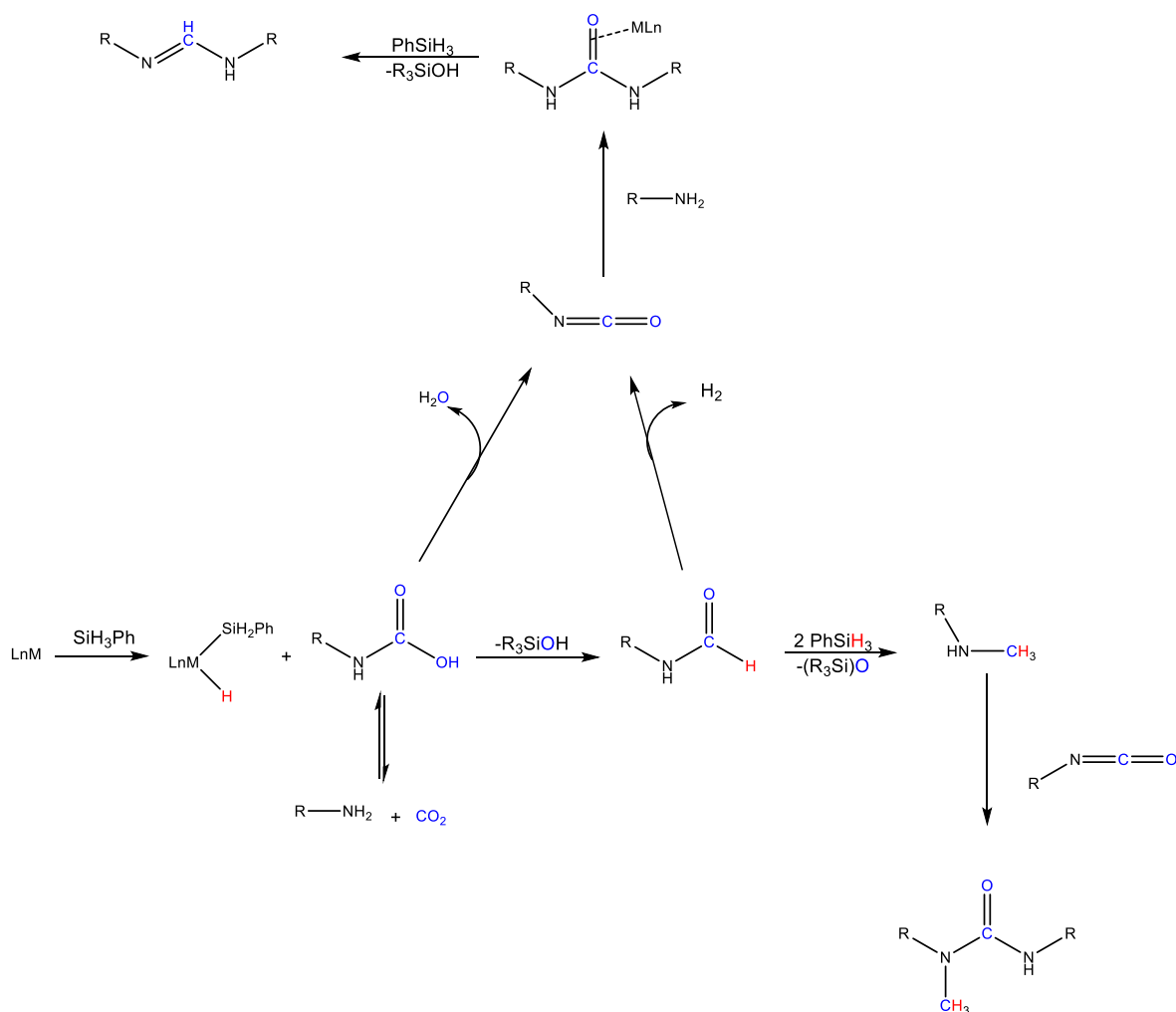
Con el conocimiento ya establecido de la reactividad de CO<sub>2</sub> con el dímero de Ni(I), en 2015 se informó acerca de la activación de CO<sub>2</sub> en presencia de aminas, silanos

y trietil borano(Esquema 25)<sup>[40]</sup>. Se obtuvieron una gran variedad de compuestos, los cuales varían al modificar los equivalentes de silano. Entre los compuestos que se pueden obtener de esta reactividad se encuentran los isocianatos.



**Esquema 25. Activación de  $CO_2$  en presencia de aminas, catalizada por  $Ni(0)$ ,  $PhSiH_3$  y  $Et_3B$**

En el Esquema 26 se muestra el mecanismo propuesto que inicia con la adición oxidativa de fenilsilano al centro metálico, el cual reacciona con el ácido carbámico, producido de la reacción del  $CO_2$  con amina libre, para obtener la formamida correspondiente. Ésta es reducida por 2 unidades de fenilsilano formando la amina secundaria; que en presencia del isocianato reacciona para producir la urea. El isocianato puede ser producido de 2 formas: la deshidrogenación de la formamida o la deshidratación del ácido carbámico. El isocianato puede reaccionar con la amina inicial para producir la urea disustituida y esta puede ser reducida por el fenilsilano produciendo la formamidina.



**Esquema 26. Mecanismo propuesto para la reactividad de CO<sub>2</sub> en presencia de aminas, PhSiH<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>B y un catalizador de Níquel.**

Como se puede observar en el mecanismo propuesto, el isocianato es considerado un intermediario clave en la reactividad observada, por lo que estudiar su reactividad con compuestos de níquel en bajo estado de oxidación se vuelve un área de investigación de interés buscando aportar mayor información acerca de la reactividad antes propuesta.

# 3. Objetivos



### 3. Objetivos

#### Objetivo general

1. Estudiar la reactividad de los isocianatos aromáticos en presencia de un compuesto de níquel con bajo estado de oxidación y una fuente de hidrógeno,
2. Comprobar experimentalmente la importancia de los isocianatos como intermediarios clave en la activación de CO<sub>2</sub> en presencia de aminas y una fuente de hidrógeno.

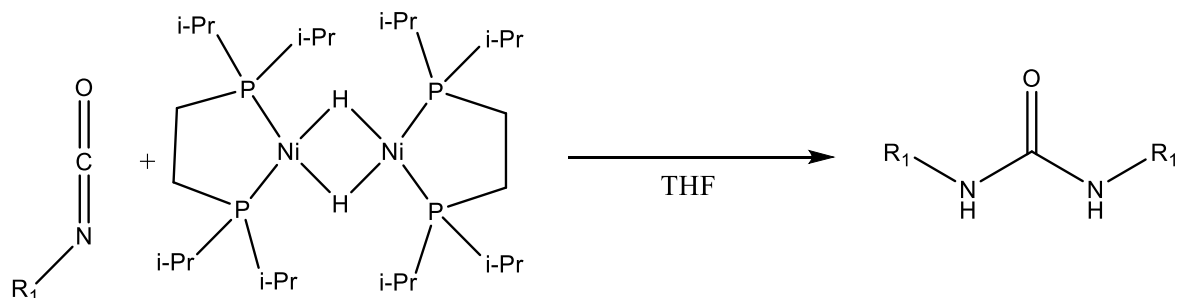
#### Objetivos Particulares

1. Estudiar el efecto de diferentes sustituyentes en el anillo aromático, en la reactividad de isocianatos con complejos de Ni(0).
2. En la medida de lo posible, aislar y caracterizar los compuestos formados al final del estudio.

# 4. Hipótesis

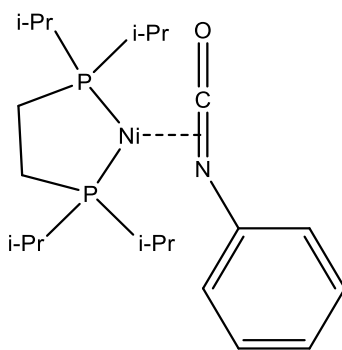
#### 4. Hipótesis

Los isocianatos son parte del mecanismo propuesto para la activación de CO<sub>2</sub> con aminas reportada previamente por el grupo de trabajo, por lo que generan productos presentes en dicha activación como las ureas y sus derivados (Esquema 27).



**Esquema 27. Reactividad esperada para isocianatos con centros de níquel en bajo estado de oxidación**

Los isocianatos aromáticos presentarán una coordinación al centro metálico mediante el doble enlace C,N, propio de estos sustratos a distintos centros metálicos.(Figura 8).



**Figura 8. Coordinación *side-on* del isocianato al centro de Ni(0).**

# **5. Resultados y discusión**

## 5. Resultados y discusión.

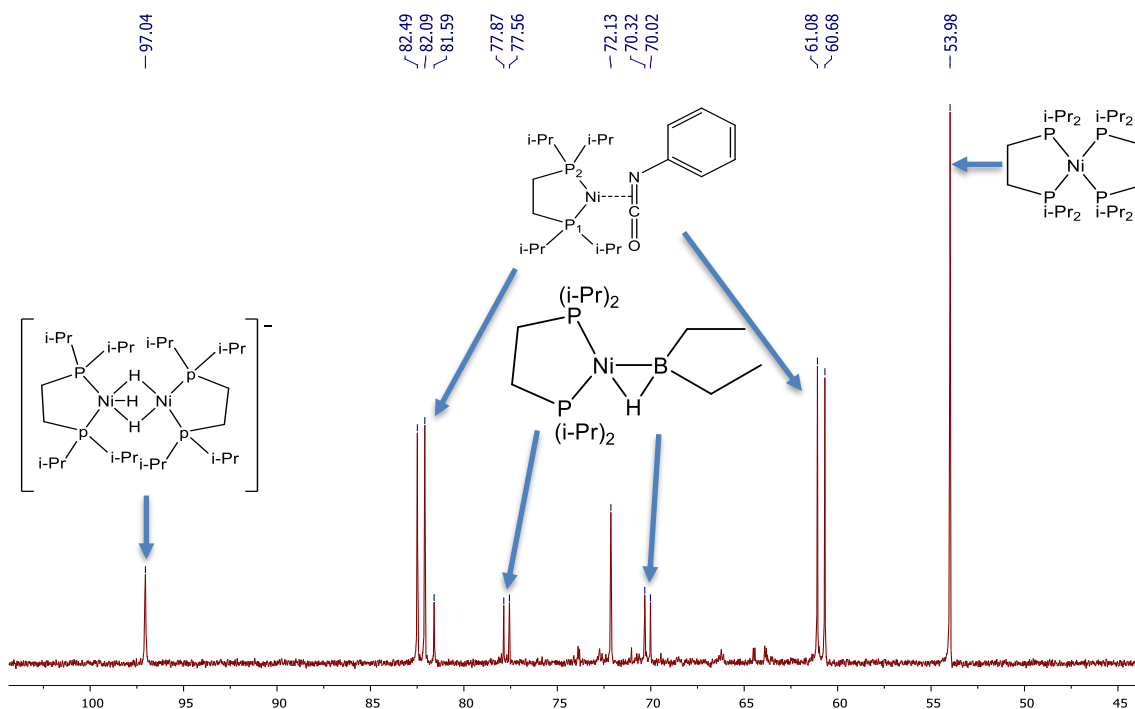
### 5.1 Reactividad del fenilisocianato con el complejo dimérico de níquel(I)

En el presente trabajo se tomó al fenil isocianato como sustrato modelo al analizar el efecto de los sustituyentes en el anillo aromático. El estudio se realizó en cantidades estequiométricas y mediante un seguimiento por  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, utilizando 2 equivalentes de fenil isocianato y con uno de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{H})]_2$  en  $\text{THF-d}_8$ .

En la Figura 9 se presenta el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN al inicio de la reacción, donde se distinguieron las señales del complejo aniónico  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\text{H})_3]^-$  con  $\delta = 97.04$ , así como del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$  a  $\delta = 53.97$ , que son complejos que se forman durante la síntesis del compuesto dimérico de Ni(I)<sup>[41]</sup>.

También se observaron señales nuevas que podemos identificarlas como un par de dobletes con  $\delta = 82.49$  y  $61.08$ , característicos de dos fósforos con ambientes químicos diferentes, que se asignaron a la coordinación  $\eta^2\text{-C,N}$  del isocianato a una unidad de Ni(dippe), así como un singulete en  $72.13$  ppm; que podría ser la coordinación  $\kappa$  vía el átomo de oxígeno del isocianato al centro de Ni(0).

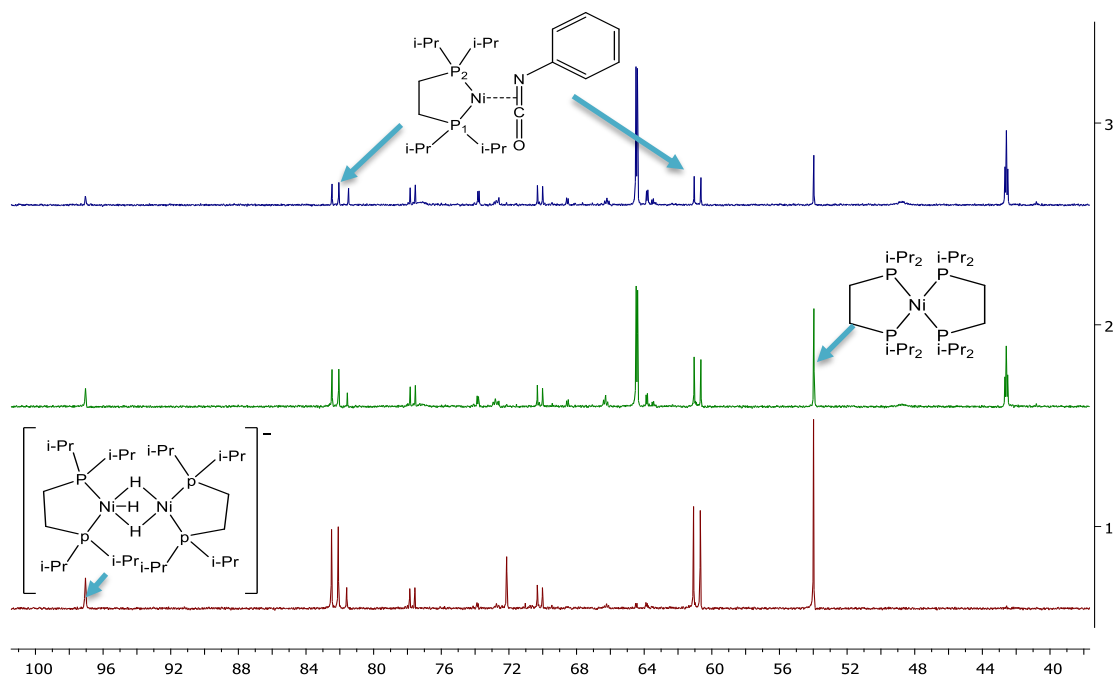
El par de dobletes asignados al compuesto que presenta la coordinación  $\eta^2\text{-C,N}$  del isocianato al compuesto de Ni(0), tienen constantes de acoplamiento escalares de  $48.6\text{Hz}$  que son consistentes con las constantes reportadas en la literatura para compuestos similares de Ni(0)<sup>[42]</sup>.



**Figura 9.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Fenil isocianato +  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ , Disolvente:  $\text{THF-d}_8$  Tiempo: Minutos después de preparar la muestra.

Se monitoreó el avance de la reacción a temperatura ambiente durante una semana, en el que se detectaron cambios en las señales del compuesto  $\eta^2\text{-C,N}$ , así como de las señales de los compuestos producto de la síntesis del dímero de níquel(I). En la Figura 10 se observa un comparativo entre el punto de inicio, el día 3 y el día 7, en el que se pudo observar la disminución de la intensidad de las señales del compuesto  $\eta^2\text{-C,N}$ , así como la disminución evidente del compuesto aniónico de níquel y el compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ . De igual manera se observó la aparición de un par de señales, un doblete en 64.48 ppm y triplete en 42.66 ppm, asignados al compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2(\mu\text{-dippe})]$ , que ha sido previamente caracterizado en el grupo de trabajo<sup>[38]</sup>; el cual consiste en dos centros de Ni(II) con una molécula de

dippe y un carbonilo en su esfera de coordinación, y estos puenteados por una molécula de dippe.



**Figura 10.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN al inicio(1), a 3 días(2) y a 7 días(3) a T.A. del estudio de la reactividad de fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$  en  $\text{THF-d}_8$ .

Una vez observado el avance de la reacción a temperatura ambiente, se procedió a estudiar el efecto de la temperatura en la reactividad de fenilisocianato con níquel en bajo estado de oxidación, con lo que se calentó la muestra a  $50^\circ\text{C}$  y se realizó un seguimiento por  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN.

En el estudio se observó que las señales correspondientes a los compuestos  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$  y  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\text{H})_3]^-$  disminuyen gradualmente con el tiempo, mientras que, las señales atribuidas al compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2(\mu\text{-dippe})]$  comenzaron a

aumentar su intensidad relativa con respecto a las señales de las impurezas del complejo inicial que permanecen constantes.

Una vez que la muestra no presenta cambios significativos (aparición o desaparición de señales) se procedió a elevar la temperatura de calentamiento a 80°C para evaluar la estabilidad de especies formadas a 50°C.

En los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observó claramente la aparición de un par de singuletes a medida que la intensidad de las señales del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$  comenzaba a disminuir. Uno de estos singuletes se asigna a la formación del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2]$ <sup>[38]</sup> (Figura 11). En la Figura 11 se muestra el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, en el cual destaca la presencia de un

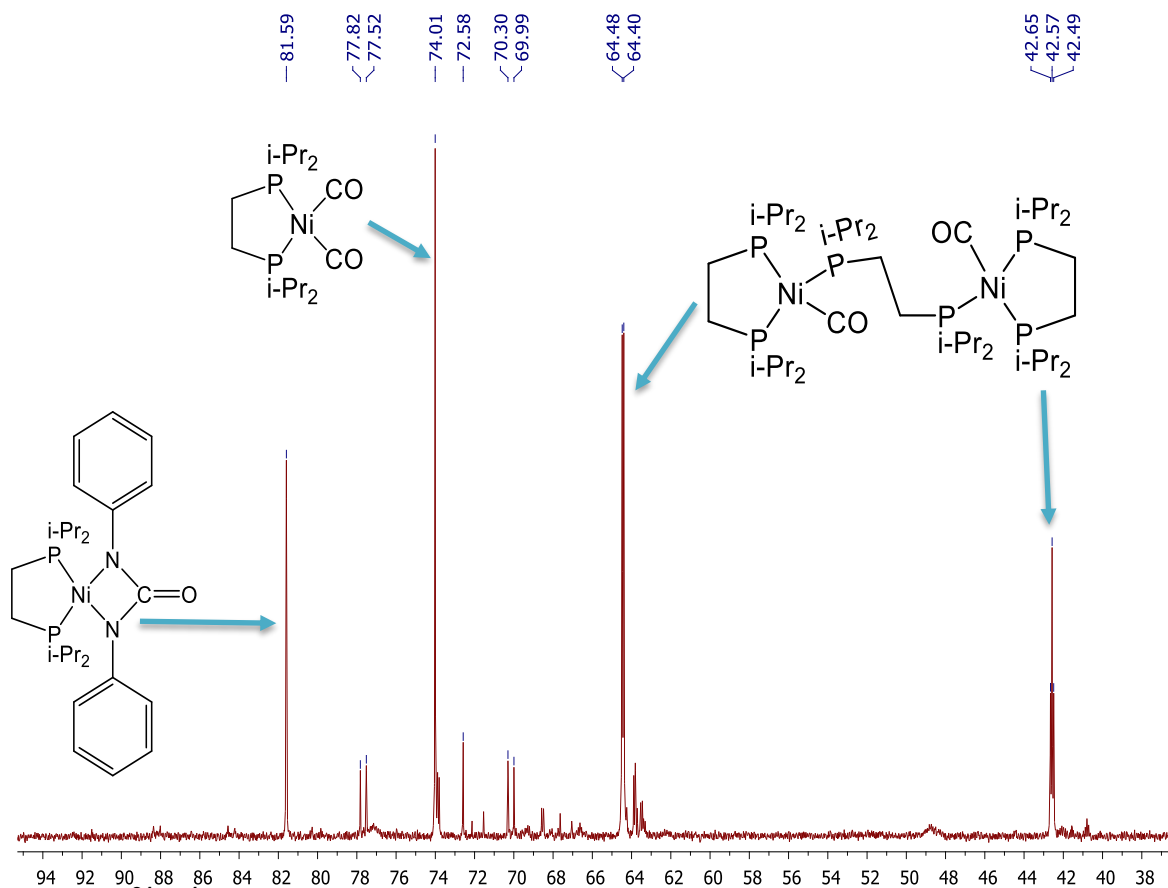


Figura 11.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  Reacción de fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  a 80°C y 20 h.

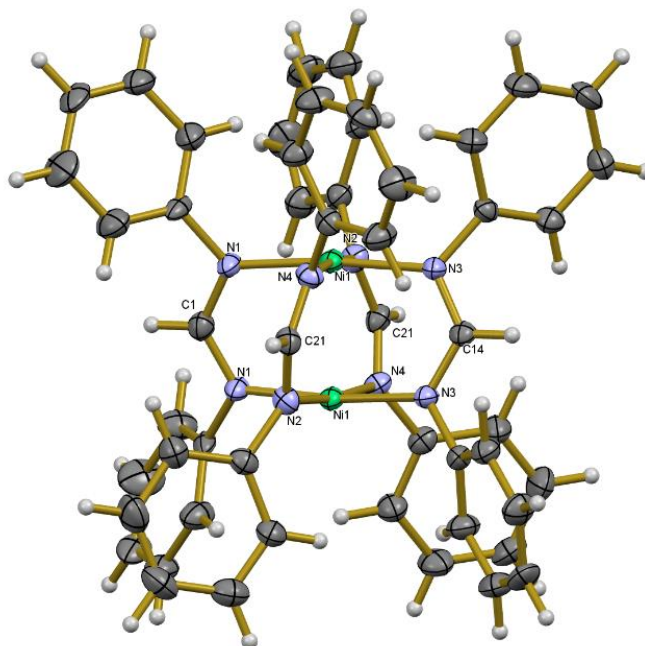


singulete a 81.59 ppm que se asigna al compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{PhNC}(\text{O})\text{NPh})]$  y que podría ser un intermediario probable en la activación y funcionalización de  $\text{CO}_2$  en presencia de aminas y una fuente de hidruros<sup>[40]</sup>.

Después de que no se observaron cambios importantes en estas nuevas señales a  $50^\circ\text{C}$  y 24h se dio por concluida la termólisis. La muestra se cristalizó a  $-20^\circ\text{C}$ , ocurriendo la formación de cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal. Como resultado de su análisis, se concluyó que se trataba de un cristal conformado por 4 componentes de los cuales el mayoritario es un compuesto dimérico de Ni(II) que tenía como ligantes 4 unidades de formamidinato uniendo a los 2 centros metálicos (Figura 12).

Al no tener ligantes fosfina, este compuesto no había sido observado por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN; sin embargo, si podría observarse por  $^1\text{H}$  RMN, pero debido a las distintas señales en la zona de 6-8 ppm es complicado determinar las señales correspondientes a este compuesto.

Una estructura cristalina similar informada por Murillo en 1997<sup>[43]</sup> obtenida mediante una metodología muy diferente; sin embargo, la estructura obtenida de los estudios realizados resultó tener un arreglo espacial distinto al contener moléculas de THF de cristalización, los datos cristalográficos se incluyen en la Tabla 2 del anexo.



**Figura 12. Diagrama ORTEP del compuesto  $[\text{Ni}_2(\text{DPhF})_4]$ , mostrando elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Distancias de enlaces selectos (Å) : C(1)-N(1) = 1.315(4), C(1)-N(1)#1 = 1.315(4), C(14)-N(3)#1 = 1.323(4), C(14)-N(3) = 1.323(4), C(21)-N(2) = 1.313(4), C(21)-N(4)#1 = 1.318(4), N(1)-Ni(1) = 1.907(3), N(2)-Ni(1) = 1.910(3), N(3)-Ni(1) = 1.911(3), N(4)-C(21)#1 = 1.318(4), N(4)-Ni(1) = 1.906(3), Ni(1)-Ni(1)#1 = 2.4959(8).**

Entre los productos obtenidos en la reactividad informada<sup>[40]</sup>, se encuentran los formamidinos, que se pueden formar a partir de la reducción de la urea correspondiente en presencia de una fuente de hidrógeno, en su caso  $\text{PhSiH}_3$ . Al encontrar esta estructura podemos asegurar que los isocianatos intervienen como intermediarios en la formación de formamidinos, al formar ureas y estas siendo reducidas en el medio por una fuente de hidruros (Esquema 28), muy posiblemente el  $\text{H}_2$  generado al inicio de la reacción.



**Esquema 28. Reducción de 1,3-difenilurea a 1,3-difenilformamidino en presencia de una fuente de hidruros.**

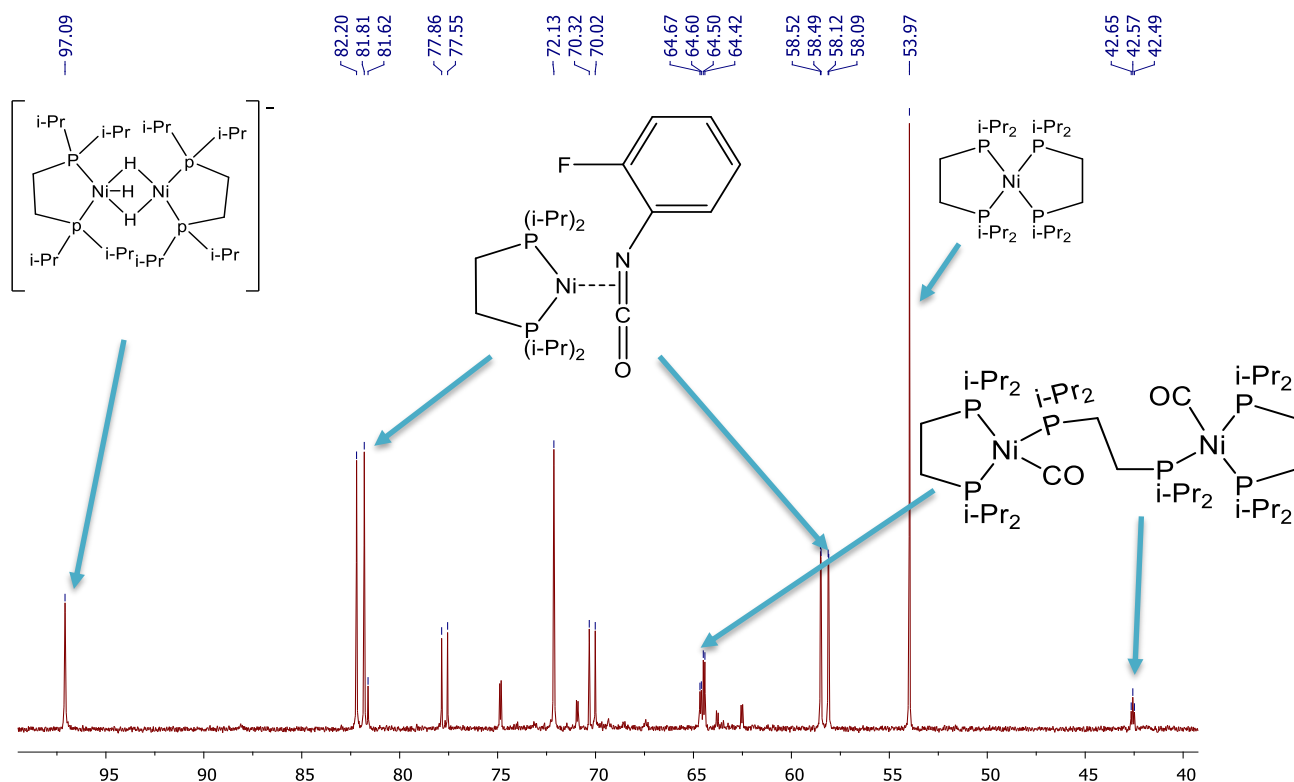
Una vez estudiada la reactividad del fenil isocianato modelo con centros de Ni(0), se avanzó hacia estudiar el efecto de sustituyentes electroattractores en el anillo aromático.

### **5.2 Efecto de sustituyentes electroattractores en el anillo aromático en la reactividad de los isocianatos aromáticos**

Se emplearon dos isocianatos fluorados para este estudio, el 2-fluorofenil isocianato y el 2-(trifluorometil)fenil isocianato, siendo este último más electroattractor y voluminoso.

Se inició la reacción de 2-fluorofenil isocianato con el dímero de níquel, donde se observó inmediatamente la coordinación del isocianato al centro metálico de níquel (Figura 13). Este compuesto genera en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN un par de señales que nos indican dos fósforos con ambientes químicos diferentes. La primera de estas señales es un doblete con  $\delta = 82.20$  y  $^2J_{\text{P-P}} = 47.3$  Hz. La segunda señal se trata de un doble de dobles, formado por el acoplamiento fósforo-flúor a 4 enlaces de distancia. Esto se corroboró al comparar la  $^4J_{\text{P-F}}$  reportada en la literatura y la obtenida en el espectro, con un valor de 4Hz, que se encuentra en el rango

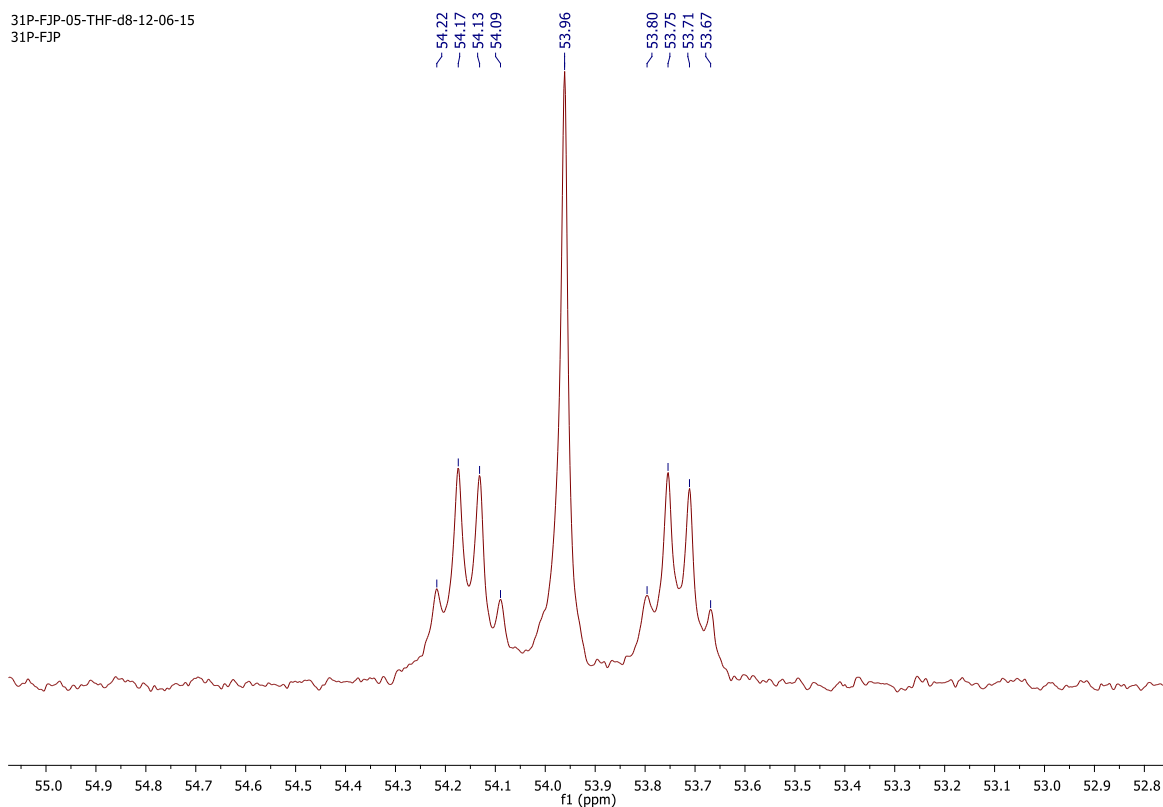
establecido<sup>[43][44]</sup>, lo cual corrobora la coordinación side-on al fragmento -N=C-, del isocianato. Se observa también la formación del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$  desde el inicio de la reacción.



**Figura 13.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN al inicio de la reacción entre 2-fluorofenilisocianato y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  en  $\text{THF-d}_8$ .

Para el caso de la reacción con 2-(trifluorometil)fenilisocianato, se observaron las señales atribuidas a la coordinación del isocianato al centro metálico. La primera de estas señales es un doblete con  $\delta = 83.40$  y  $^2J_{\text{P-P}} = 51$  Hz, mientras que la segunda señal es un doble de cuartetos en 54.22 ppm y con  $^2J_{\text{P-P}} = 51$  Hz (Figura 14). La multiplicidad de esta señal se debe al acoplamiento P-F a 5 enlaces de distancia con  $^5J_{\text{P-F}} = 6$  Hz, lo cual coincide con lo reportado en la literatura<sup>[44]</sup>. Al igual que con

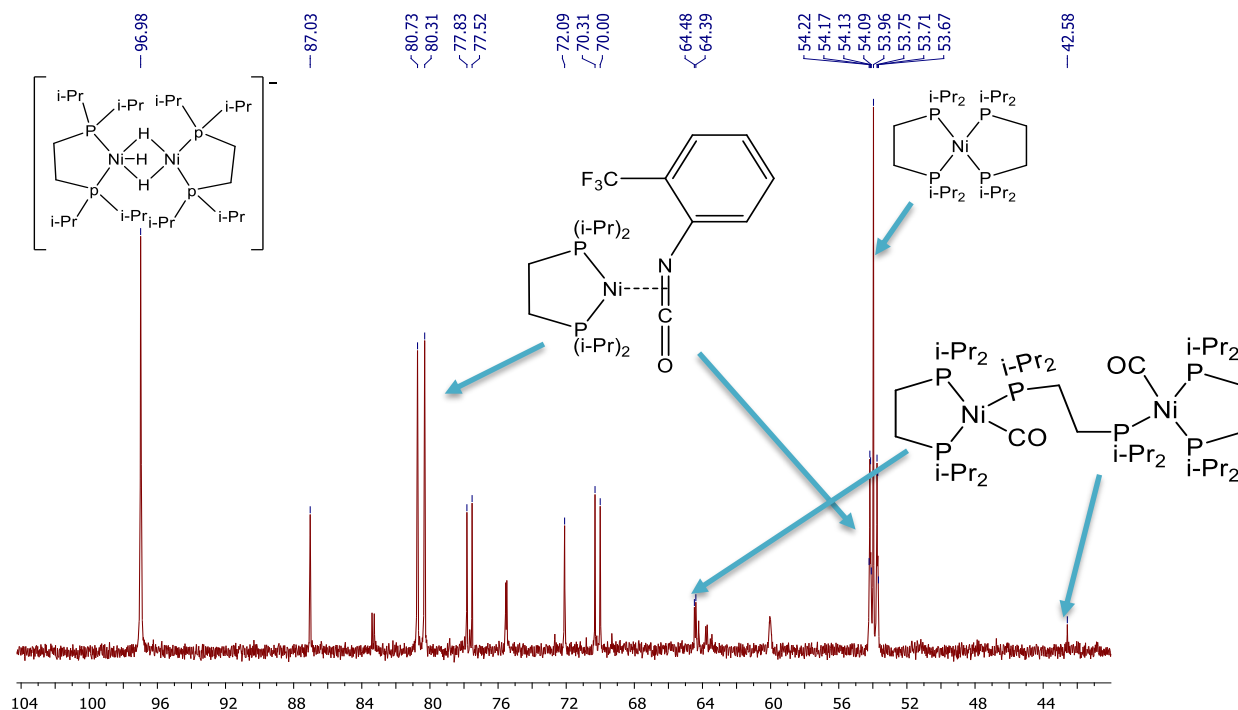
el 2-fluorofenil isocianato, se observó la formación de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$  desde el inicio. (Figura 15).



**Figura 14. Doble de cuartetos en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de la reacción entre 2-(trifluorometil)fenilisocianato y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  en THF- $\text{d}_8$  a T.A. originados por el acoplamiento P-F a 5 enlaces de distancia.**

Siguiendo el procedimiento realizado para el fenilisocianato, se dejaron reaccionar ambas muestras a T.A. durante 1 semana, siguiendo el curso de la reacción mediante  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, en los que se observó un aumento en la intensidad de las señales correspondientes al producto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$ , así como la

disminución de las señales correspondientes a los compuestos  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\text{H}_3)]^-$ ,  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-ArNCO})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$ .

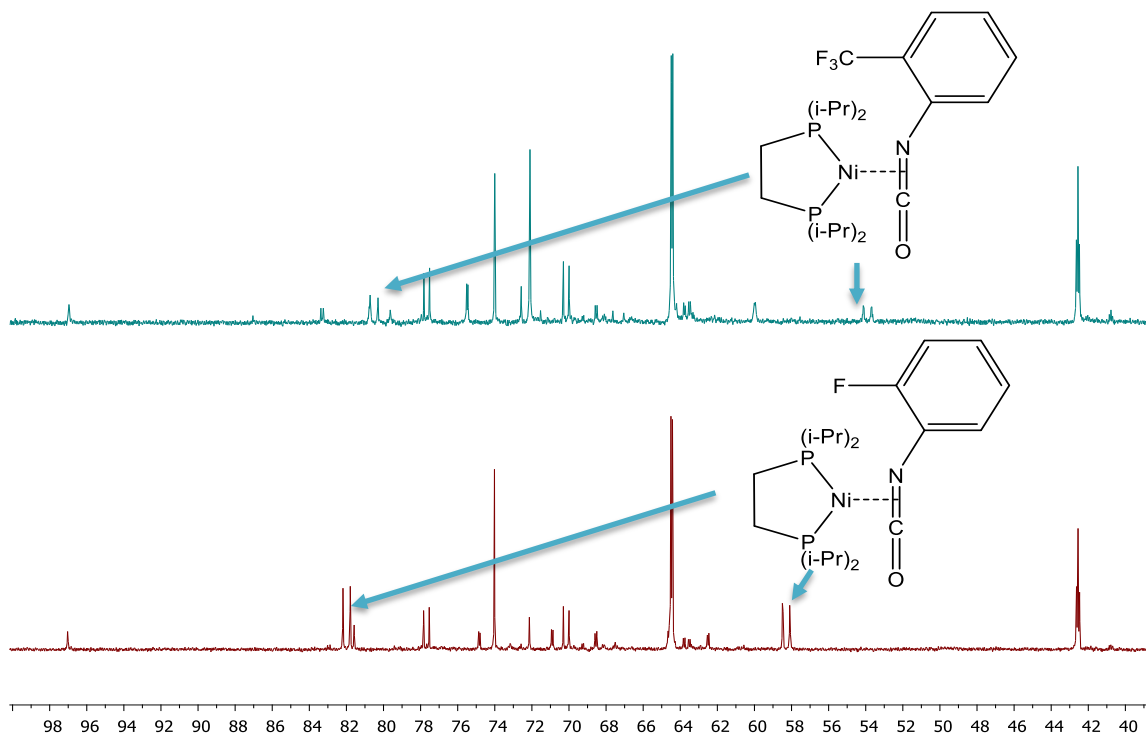


**Figura 15.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN al inicio de la reacción entre 2-(trifluorometil)fenilisocianato y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$ .

Se inició el calentamiento a  $50^\circ\text{C}$ , seguido por medio de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Para la muestra con 2-fluorofenilisocianato se observó que a medida que pasa el tiempo las señales del compuesto que contiene al isocianato coordinado al centro metálico por la doble ligadura C-N disminuyen hasta desaparecer, mientras que las señales en 64.48 y 42.58 ppm, asignadas al compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2](\mu\text{-dippe})$ , van en aumento. Se observó la aparición de la señal de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2]$  con  $\delta = 74.02$  y que a medida que transcurrió el tiempo fue aumentando su intensidad hasta convertirse en la señal de mayor abundancia. De forma análoga el 2-

(trifluorometil)fenilisocianato presenta la misma reactividad; sin embargo, este lo hace a mayores velocidades. En la Figura 16 se muestran dos espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, donde se observó una menor intensidad en las señales referentes al 2-(trifluorometil)fenilisocianato(azul) coordinado al centro metálico, con respecto a las observadas para su análogo fluorado en la posición 2(rojo), lo que indica que entre más fuerte sea el sustituyente electroattractor en el anillo aromático, mayor será la velocidad con la que reaccionarán los isocianatos aromáticos, lo anterior es congruente con lo reportado para estas moléculas en la síntesis orgánica<sup>[11]</sup>.

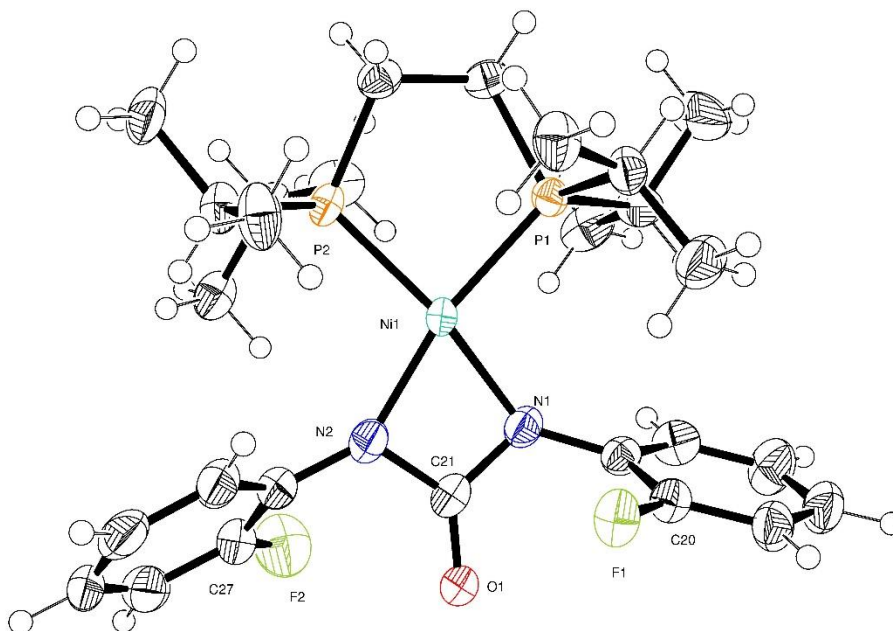
Una vez concluido el análisis a 50°C, las muestras se calentaron a 80°C. Se observó en ambas la desaparición parcial o total de las señales del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$  y el aumento de la señal característica de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2]$ .



**Figura 16. Espectros de RMN del núcleo  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las reacciones entre 2-fluorofenil isocianato, 2-(trifluorometil)fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$ , 2h de calentamiento y  $50^\circ\text{C}$ .**

En la muestra con 2-fluorofenilisocianato, hacia el final del estudio se observó a T.A. la formación cristales adecuados para su difracción, resultando la estructura mostrada en la Figura 17, la cual no se encuentra reportada en la literatura, los datos cristalográficos correspondientes se encuentran en la Tabla 3 del anexo. Con lo anterior se confirma la formación de las ureas a partir de isocianatos, consistente con el mecanismo propuesto en 2015<sup>[39]</sup>, donde formaban ureas y formamidinos a partir de  $\text{CO}_2$ , aminas y fenilsilano, en presencia de un precursor de  $\text{Ni}(0)$  y  $\text{BEt}_3$ .





**Figura 17. Diagrama ORTEP del compuesto [Ni(dippe)((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)NC(O)N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F))], mostrando elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Distancias de enlaces selectos (Å) : C(20)-F(1) = 1.362(6), C(21)-O(1) = 1.236(6), C(21)-N(2) = 1.366(7), C(21)-N(1) = 1.378(7), C(21)-Ni(1) = 2.438(5), C(27)-F(2) = 1.334(8), N(1)-Ni(1) = 1.929(5), N(2)-Ni(1) = 1.942(5), Ni(1)-P(2) = 2.1634(14), Ni(1)-P(1) = 2.1735(14).**

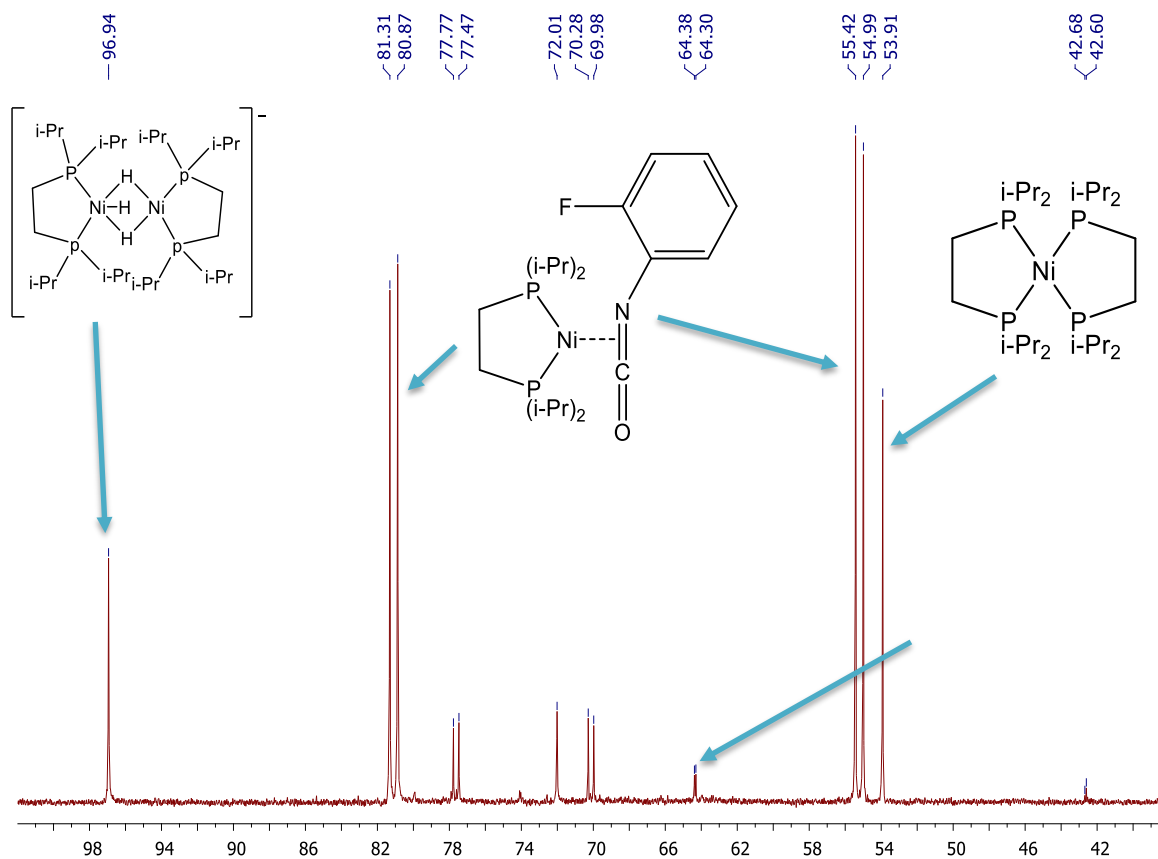
### 5.3 Efecto de sustituyentes electrodonadores en el anillo aromático en la reactividad de los isocyanatos aromáticos

Los sustituyentes electrodonadores en el anillo aromático, reducen la reactividad del grupo isocianato en las reacciones orgánicas<sup>[11]</sup>. Para verificar este efecto en compuestos inorgánicos, se realizó el estudio usando un isocianato con un CH<sub>3</sub>- en la posición 2 del anillo aromático.

Al igual que en los estudios anteriores, se observó la coordinación del isocianato al centro metálico vía el doble enlace N=C generando así un par de señales en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. La primera de ellas con  $\delta=81.31$  y  $^2J_{\text{P-P}}= 53.4$  Hz, mientras que la segunda se encuentra a 55.42 ppm y tiene una constante de acoplamiento escalar P-P a dos enlaces de distancia de 53.4 Hz (Figura 18).

En comparación con los isocianatos ya estudiados, las señales del 2-toluenisocianato coordinado al centro de Ni(0) se observan con mayor intensidad que las señales de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$  y  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\text{H})_3]^-$ , esto indica que este compuesto se forma en mayor proporción a sus análogos fluorados o sin sustituyentes.

De forma similar se realizó un seguimiento a T.A por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, en los que se observó la formación del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$  y su rápido crecimiento, acompañado de la disminución de las señales inherentes a los compuestos  $[\text{Ni}(\text{dippe})_2]$  y  $[\text{Ni}_2(\text{dippe})_2(\text{H})_3]^-$ .

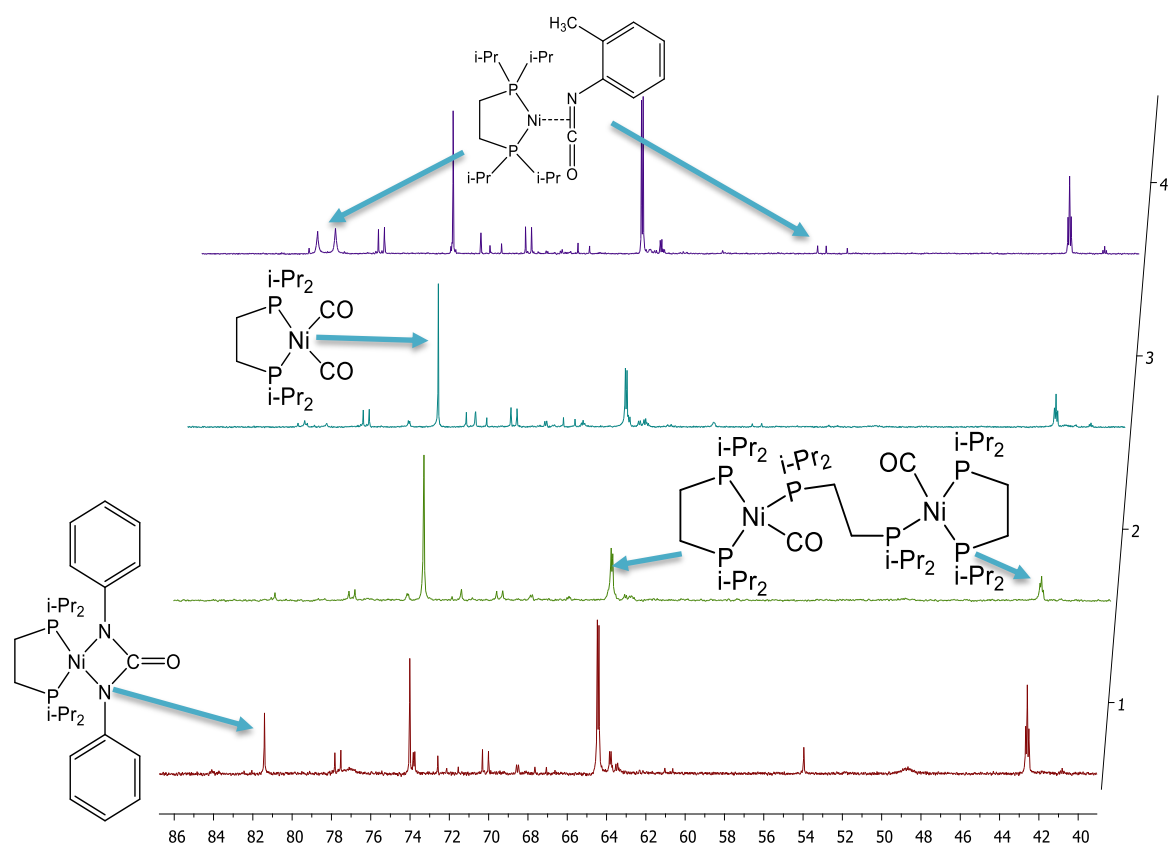


**Figura 18.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN al inicio de la reacción entre el 2-toluenisocianato y el compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  en  $\text{THF-d}_8$ .

Iniciando el calentamiento a  $50^\circ\text{C}$  y durante el mismo se apreció un aumento de la intensidad relativa de las señales de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$ , así como la aparición de la señal atribuida al compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2]$  y su posterior aumento de intensidad en función del tiempo. Simultáneamente, las señales de isocianato coordinado al centro de  $\text{Ni}(0)$  fueron disminuyendo considerablemente.

Una vez concluida esta parte, se calentó a 80°C, lo cual trajo como consecuencia un aumento en la intensidad de la señal del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2]$ , así como la desaparición total de las señales del compuesto  $\eta^2$  al isocianato.

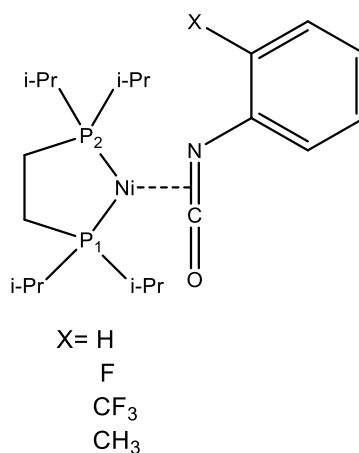
En comparación directa con la reactividad mostrada por el fenilisocianato, el 2-toluenisocianato forma con el centro de níquel en bajo estado de oxidación el complejo  $\eta^2$  al isocianato, resulta mucho más estable y prevalece incluso a 80°C donde los otros compuestos isocianato-níquel siquiera están presentes (Figura 19).



**Figura 19.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de las reacciones de fenilisocianato(4), 2-fluorofenilisocianato(3), 2-(trifluorometil)fenilisocianato(2), 2-toluenisocianato(1) con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  después de 2h a 80°C en THF- $\text{d}_8$ .

Una vez estudiada la reactividad individual de estos isocianatos sustituidos podemos realizar una comparación directa con el sistema modelo (fenilisocianato). En la Figura 20 se representa al isocianato coordinado al centro metálico mediante el doble enlace C-N, en el que se nombra al fósforo trans al átomo de nitrógeno del doble enlace como P<sub>1</sub> y al fósforo trans al átomo de carbono como P<sub>2</sub>.

En la Tabla 1 se observa que para el P<sub>1</sub> los desplazamientos químicos cambian al variar el sustituyente, lo que nos permite analizar su influencia en la coordinación del isocianato al Ni(0). Al aumentar el volumen del sustituyente se observa un efecto de protección del P<sub>1</sub>, que se ve reflejado en el desplazamiento de la señal de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} hacia campo alto. Para el compuesto con fenilisocianato se observa, para el P<sub>1</sub>, un  $\delta = 60.88$  que al compararlo con el compuesto con 2-fluorofenilisocianato con  $\delta = 58.31$  se observa una pequeña disminución de  $\delta$ , la cual es atribuida mayoritariamente a la mayor capacidad de electroatracción de F con respecto a H; este mismo efecto se observa al comparar los compuestos con sustituyentes CH<sub>3</sub> y CF<sub>3</sub>. Sin embargo, comparando los  $\delta$  para los compuestos con fenilisocianato y 2-toluenisocianato se observa una disminución mayor que la anterior en el valor de  $\delta$  para el P<sub>1</sub>, y al comparar de igual forma a los compuestos con 2-fluorofenilisocianato y 2-(trifluorometil)fenilisocianato se observa una diferencia similar en sus valores de  $\delta$ , esto permite inferir que este efecto de protección tiene una mayor aportación de los efectos estéricos que electrónicos, pudiendo ser la repulsión entre la densidad electrónica del sustituyente en el anillo y la del isopropilo en el fósforo la causante de este efecto.



**Figura 20. Isocianato coordinado  $\eta^2$  a la doble ligadura N=C.**

**Tabla 1. Desplazamientos químicos(ppm) y  $^2J_{P-P}$ (Hz) de las señales asimétricas de los los isocianatos coordinados al centro metálico de Ni(0) en RMN  $^{31}P\{^1H\}$ .**

Sustituyente	$\delta^{31}P_1$	$\delta^{31}P_2$	$^2J_{P-P}$ (Hz)
H	d(60.88)	d(82.29)	48
F	dd(58.31)	d(82.00)	47
CH <sub>3</sub>	d(55.42)	d(81.31)	53
CF <sub>3</sub>	dq(53.95)	d(80.52)	51

#### 5.4 Reactividad de N,N'-difenilurea con $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$

Con el propósito de realizar la síntesis independiente del compuesto  $[Ni(dippe)\{PhNC(O)NPh\}]$ , se preparó a partir de fenilisocianato la N,N'-difenilurea siguiendo la metodología informada por Perveen en 2005<sup>[45]</sup>.

La N,N'-difenilurea se hizo reaccionar con  $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$  en THF- $d_8$ , al notar que la reacción no sucedía inmediatamente como en el caso de los isocianatos, se siguió

la reacción a T.A. mediante  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Se observó la aparición de señales características del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$ , así como una señal con  $\delta = 82.25$ , la cual se había asignado como el compuesto  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{PhNC}(\text{O})\text{NPh})]$ , y un singulete con  $\delta = 72.09$  (Figura 21). Si bien esta señal ha sido observada a lo largo de los distintos estudios con los isocianatos, durante el proyecto la separación e identificación de la especie causante de esa señal no se llevó a cabo satisfactoriamente. Sin embargo, se plantearon diferentes intermediarios que puedan generar una señal con esas características. Una de estas propuestas, es la formación de un compuesto dinuclear de níquel puenteado por ureas y con dippe como ligante auxiliar (Figura 22). Este complejo en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN se observaría como un singulete y sería un intermediario en la formación de  $[\text{Ni}_2(\text{DPhF})_4]$ , por lo que se trata de una propuesta válida que ayudaría a tener mejor información del mecanismo de reacción.

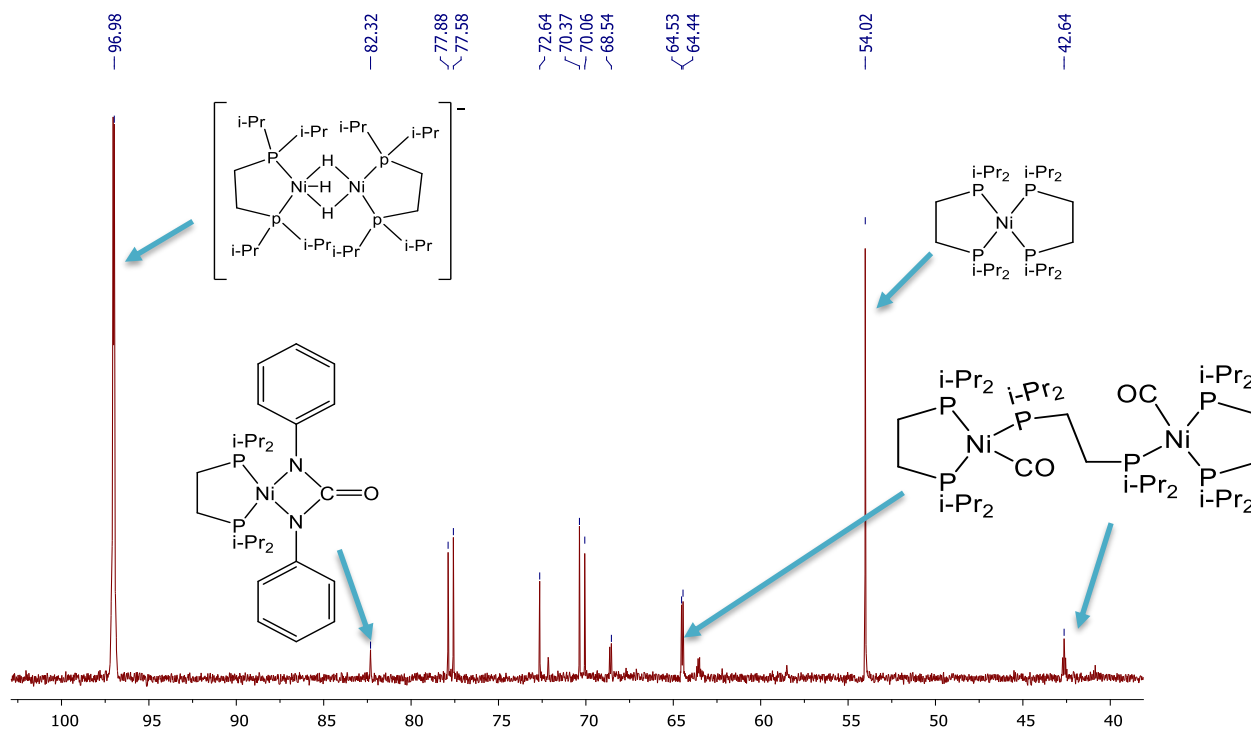


Figura 21.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN al inicio de la reacción entre 1,3-difenilurea y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  a T.A. en  $\text{THF-d}_8$ .

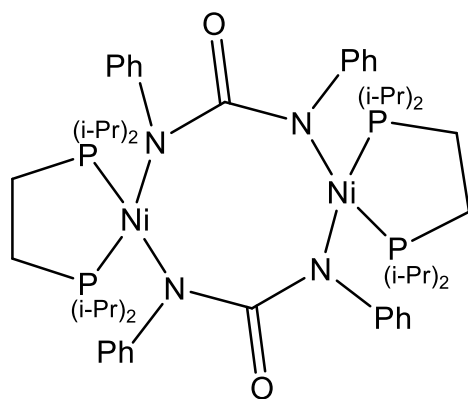


Figura 22. Estructura propuesta para el compuesto con señal en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN con  $\delta=72.09$



Se calentó la muestra a 50°C y fue monitoreado el avance de la reacción por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. A esta temperatura se observó en las señales del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})$ , un aumento en su intensidad relativa; además, del incremento considerable en las señales con  $\delta = 82.25$  y  $\delta = 72.09$ .

Por último, un calentamiento a 80°C mostró en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN la aparición de un par de dobletes con  $\delta = 83.12$  y  $\delta = 61.98$  y una  $^2J_{\text{P-P}} = 44.9$  Hz. Junto con el aumento de estos dobletes, las señales en 73.99 ppm (correspondiente al complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CO})_2]$ ), 72.09 ppm y 82.25 ppm se mostraron como las mayoritarias (Figura 23).

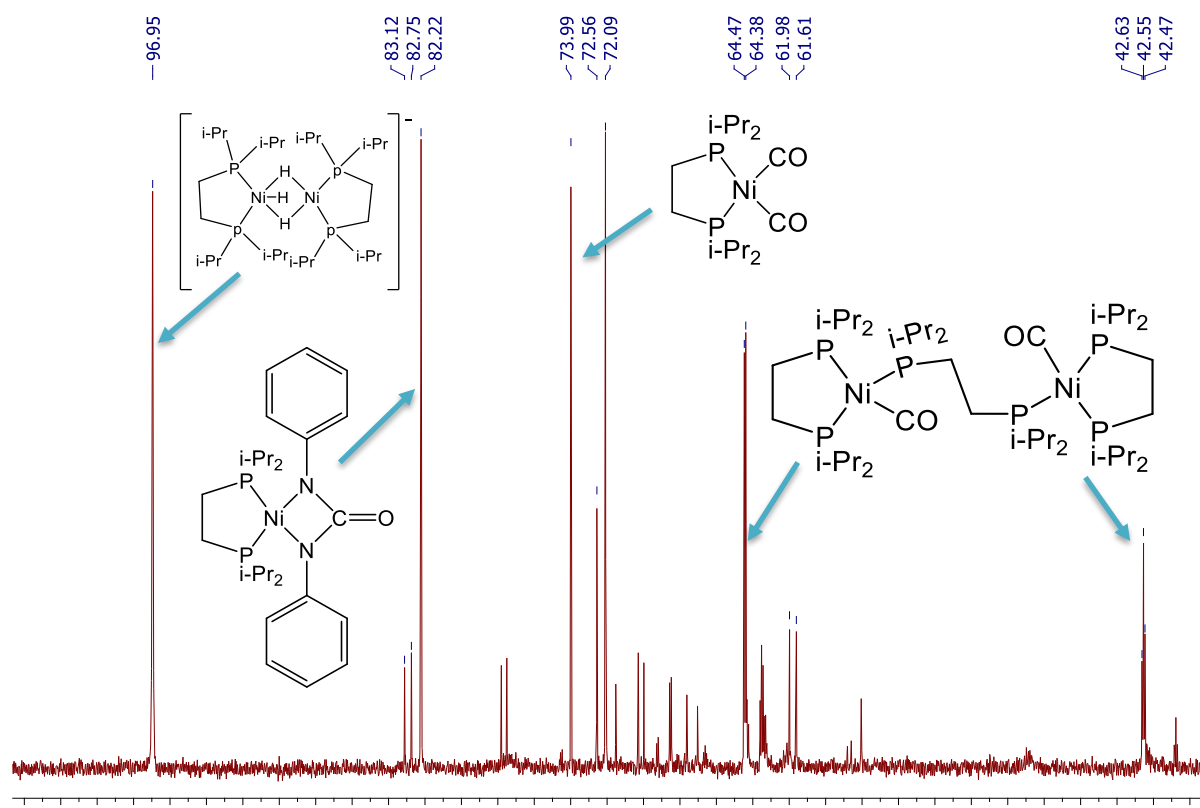
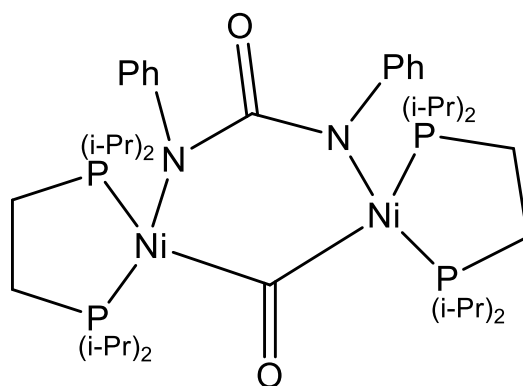


Figura 23.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN a 80 °C de la reacción de 1,3-difenilurea y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  en  $\text{THF-d}_8$ .

Una propuesta para el compuesto causante del par de dobletes en  $\delta=83.12$  y  $\delta=61.98$  es un complejo dimérico de níquel el cual se encontraría puenteado por una unidad de urea y un carbonilo (Figura 24). Esto generaría un compuesto con 2 fósforos asimétricos lo cual en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN se traduciría a un par de dobletes.



**Figura 24. Compuesto propuesto para las señales con  $\delta=83.12$  y  $61.98$  en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN.**

# **6. Conclusiones**

## 6. Conclusiones

Se ha demostrado que los isocianatos son parte importante del mecanismo en la formación de ureas mediante la activación de CO<sub>2</sub> en presencia de aminas, PhSiH<sub>3</sub> y BEt<sub>3</sub>, usando como catalizador un compuesto de níquel en bajo estado de oxidación.

Los isocianatos reaccionan con el compuesto [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> a temperatura ambiente, iniciando con la coordinación de estos al centro de Ni(0) mediante el doble enlace N=C. Con el tiempo o a 50°C esta especie se decarbonila generando el compuesto [Ni(dippe)(CO)]<sub>2</sub>(μ-dippe), así como 2 posibles intermediarios. A 80°C el compuesto [Ni(dippe)(CO)]<sub>2</sub>(μ-dippe) reacciona produciendo [Ni(dippe)(CO)]<sub>2</sub> el cual marca el fin de la reactividad de isocianatos con Ni(0).

Los sustituyentes en el anillo aromático de los isocianatos tienen su efecto en la velocidad con la que estos reaccionan, los electroattractores aumentan esta velocidad, mientras que los electrodonadores la disminuyen.

# **7. Sección experimental**

## 7.1 Consideraciones Generales

Al menos que se indique lo contrario, todas las reacciones fueron realizadas siguiendo las técnicas de Schlenk dentro de una caja de guantes en condiciones inertes. Caja de guantes MBraun bajo atmósfera de Argón (Praxair, 99.998%) y condiciones H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> 1 ppm. Todos los experimentos, a menos que se especifique otra cosa, se realizaron en matraces Schlenk y/o tubos de RMN con válvula Young. Todos los disolventes utilizados (J. T. Baker o Fisher Scientific) fueron grado reactivo analítico y se les secó de acuerdo a las técnicas estándar reportadas. El THF y el hexano fueron purificados por una columna, utilizando un purificador IT Pure-Solv 400 Solvent Purification System. Los disolventes deuterados en las determinaciones de RMN fueron provistos por Cambridge Isotope Laboratories y fueron almacenados sobre malla molecular 4A durante al menos 24h antes de su uso dentro de la caja de guantes.

El complejo de níquel, [Ni(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> fue preparado a partir de la reacción de su derivado [Ni(dippe)Cl<sub>2</sub>] y una disolución de súper-hidruro (LiHBEt<sub>3</sub>) en hexanos, de forma similar al procedimiento informado <sup>[46]</sup>.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de las reacciones analizadas y compuestos orgánicos obtenidos fueron adquiridos a temperatura ambiente usando un espectrómetro Varian Unity Inova de 300 Hz. 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 requerirlo fueron calentadas en baños de aceite

de silicón a la temperatura adecuada de cada experimento. Las estructuras de rayos X de monocristal presentadas en este trabajo fueron obtenidas entre 100 y 130 K empleando un difractor Oxford Diffraction Gemini "A" CCD con radiación monocromática Cu Ka( $\lambda=1.5818\text{\AA}$ ).

## **7.2 Termólisis de la reacción de Fenilisocianato con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$**

Se pesaron 15 mg (0.13 mmol) de fenilisocianato y se disolvieron en THF- $d_8$  para su análisis por  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN. 42.6 mg (0.066 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  fueron pesados e igualmente disueltos en THF- $d_8$ , con ayuda de una pipeta Pasteur se agregó la disolución de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  al fenilisocianato, observándose un burbujeo leve, así como un cambio de coloración de morado intenso a verde y después a café. Se llevó a  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN para su análisis y cada 3 días se procedía a adquirir un espectro a T.A. Pasada una semana se inició la termólisis calentando el tubo de RMN en un baño de aceite durante 2 horas, y se adquirieron los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Se continuó con este procedimiento hasta no observar cambios relevantes en las señales de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Una vez que estos cambios no fueron apreciables, se calentó la muestra 2h a  $80^\circ\text{C}$  y de nueva cuenta se adquirieron los espectros correspondientes, siguiendo con esta metodología hasta ya no observar cambios. Al final de la termólisis se colocó la muestra en un vial, dentro de la caja de guantes, para su cristalización. Se obtuvieron cristales lo suficientemente grandes como para su análisis por difracción de rayos X de monocristal.

### **7.3 Termólisis de la reacción de 2-fluorofenilisocianato con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$**

Se pesaron 16 mg (0.13 mmol) de 2-fluorofenilisocianato y se disolvieron en THF- $d_8$  para su análisis por  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN. 35.9 mg (0.058 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  fueron pesados e igualmente disueltos en THF- $d_8$ , con ayuda de una pipeta Pasteur se agregó la disolución de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  al 2-fluorofenilisocianato, observándose un burbujeo leve, así como un cambio de coloración de morado intenso a verde y después a café. Se llevó a  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN para su análisis y cada 3 días, a T.A., se procedía a adquirir un espectro. Pasada una semana se inició la termólisis calentando el tubo de RMN en un baño de aceite durante 2 horas, y se adquirieron los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Se continuó con este procedimiento hasta no observar cambios relevantes en las señales de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Una vez que estos cambios no fueron apreciables, se calentó la muestra 2h a  $80^\circ\text{C}$  y de nueva cuenta se adquirieron los espectros correspondientes, siguiendo con esta metodología hasta ya no observar cambios. Al final de la termólisis se colocó la muestra en un vial, dentro de la caja de guantes, para su cristalización. Se obtuvieron cristales lo suficientemente grandes como para su análisis por difracción de rayos X de monocristal.

### **7.4 Termólisis de la reacción de 2-(trifluorometil)fenilisocianato con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$**

Se pesaron 18 mg (0.096 mmol) de 2-(trifluorometil)fenilisocianato y se disolvieron en THF- $d_8$  para su análisis por  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  RMN. 39.2mg (0.06 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  fueron pesados e igualmente disueltos en THF- $d_8$ , con ayuda de



una pipeta Pasteur se agregó la disolución de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  al fenilisocianato, observándose un burbujeo leve, así como un cambio de coloración de morado intenso a verde y después a café. A T.A. se llevó a  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN para su análisis y cada 3 días se procedía a adquirir un espectro. Pasada una semana se inició la termólisis calentando el tubo de RMN en un baño de aceite durante 2 horas, y se adquirieron los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Se continuó con este procedimiento hasta no observar cambios relevantes en las señales de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Una vez estos cambios no fueron apreciables, se calentó la muestra 2h a  $80^\circ\text{C}$  y de nueva cuenta se adquirieron los espectros correspondientes, siguiendo con esta metodología hasta ya no observar cambios.

### **7.5 Termólisis de la reacción de 2-toluenisocianato con $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$**

Se pesaron 15 mg (0.13 mmol) de 2-toluenisocianato y se disolvieron en  $\text{THF-d}_8$  para su análisis por  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  RMN. 42.6 mg (0.066 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  fueron pesados e igualmente disueltos en  $\text{THF-d}_8$ , con ayuda de una pipeta Pasteur se agregó la disolución de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  al fenilisocianato, observándose un burbujeo leve, así como un cambio de coloración de morado intenso a verde y después a café. Se llevó a  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN para su análisis y cada 3 días se procedía a adquirir un espectro a T.A.. Pasada una semana se inició la termólisis calentando el tubo de RMN en un baño de aceite durante 2 horas, y se adquirieron los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Se continuó con este procedimiento hasta no

observar cambios relevantes en las señales de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN. Una vez estos cambios no fueron apreciables, se calentó la muestra 2h a  $80^\circ\text{C}$  y de nueva cuenta se adquirieron los espectros correspondientes, siguiendo con esta metodología hasta ya no observar cambios.

## 7.6 Síntesis de 1,3-difenilurea

Fuera de la caja se pesaron 78.4 mg(0.65mmol) de fenilisocianato, se añadieron gota a gota 0.5mL de trietilamina(TEA) en 2 mL de 1,4-dioxano, observándose una mezcla de reacción incolora. Se dejó bajo agitación y a T.A. durante 5 min, y concluido este tiempo se colocó el matraz en un baño de hielo-agua, manteniendo la agitación. Por las paredes y gota a gota se agregó agua destilada fría, provocando así la precipitación de un sólido blanco, el cual se filtró y secó a vacío con un embudo Buchner y un matraz Kitasato. Se realizó una cristalización por par de disolventes utilizando la mezcla EtOH/Tol 1:3. Se obtuvieron cristales blancos con forma de agujas finas. El p.f. es de  $243^\circ\text{C}$  siendo que el reportado en la literatura es de  $240^\circ\text{C}$ . El rendimiento obtenido fue del 61.9%. Se realizó la caracterización de la muestra mediante análisis elemental, espectroscopia de IR y  $^1\text{H}$  RMN. El A.E. calculado la 1,3-difenilurea C: 73.59, H: 5.60, N: 13.21, Encontrado C: 72.983, H: 5.343, N: 12.50. Asignaciones de 1,3-difenilurea en  $^1\text{H}$  RMN ( $22^\circ\text{C}$ , 300MHz, THF- $d_6$ ):  $\delta$  7.78 (s, NH),  $\delta$  6.88-7.48(m, Ph).

### **7.7 Termólisis del compuesto [Ni(dippe)(PhNC(O)NPh)]**

Se pesaron 9mg (0.042 mmol) de 1,3-difenilurea en un vial, al que se le agregaron 12.8mg (0.019 mmol) del compuesto [Ni(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> en THF-d<sub>8</sub>. La disolución tuvo un cambio lento de coloración de vino a café, sin observación de burbujeo leve. Se realizó un seguimiento por <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN a T.A. durante una semana para después comenzar con el calentamiento a 50°C y realizar un seguimiento cada 4 horas, durante 16 horas en total. Acto seguido se calentó la muestra 4h mas a 80°C.

# 8. Anexos

## 8.1 Termólisis del Fenilisocianato

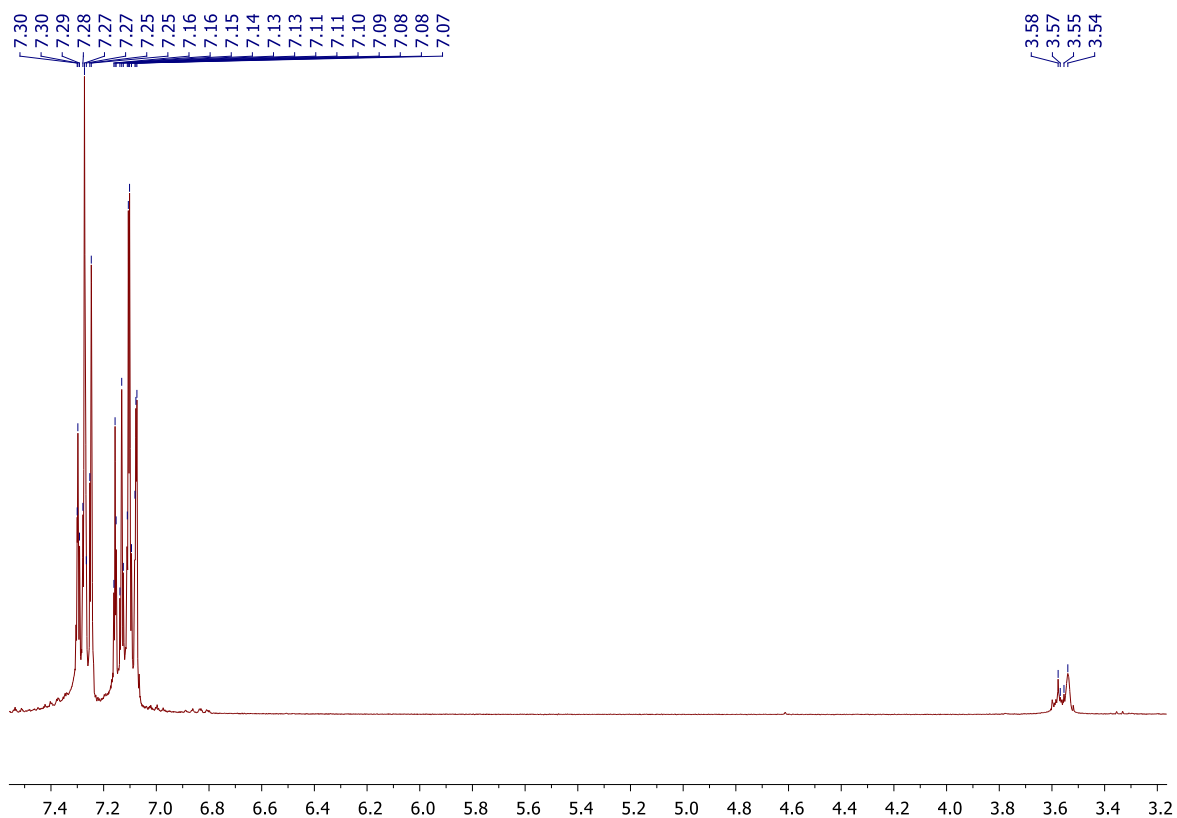


Figura 25.  $^1\text{H}$  RMN del fenilisocianato en  $\text{THF-d}_8$  a T.A.

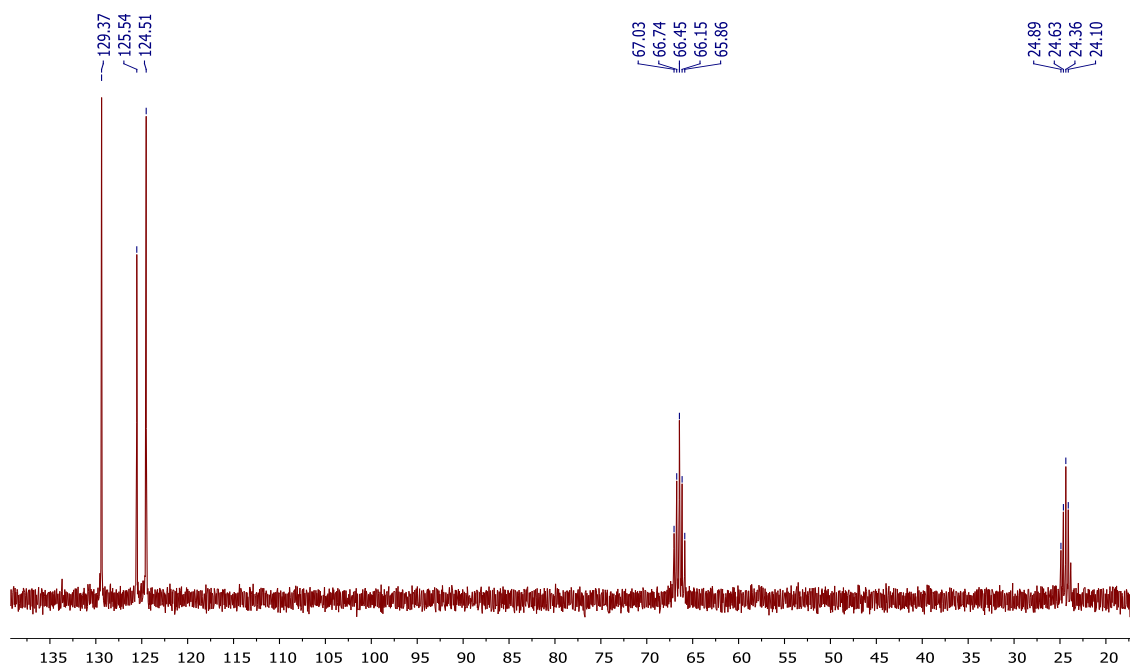


Figura 26.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de fenilisocianato en  $\text{THF-d}_8$  a T.A.

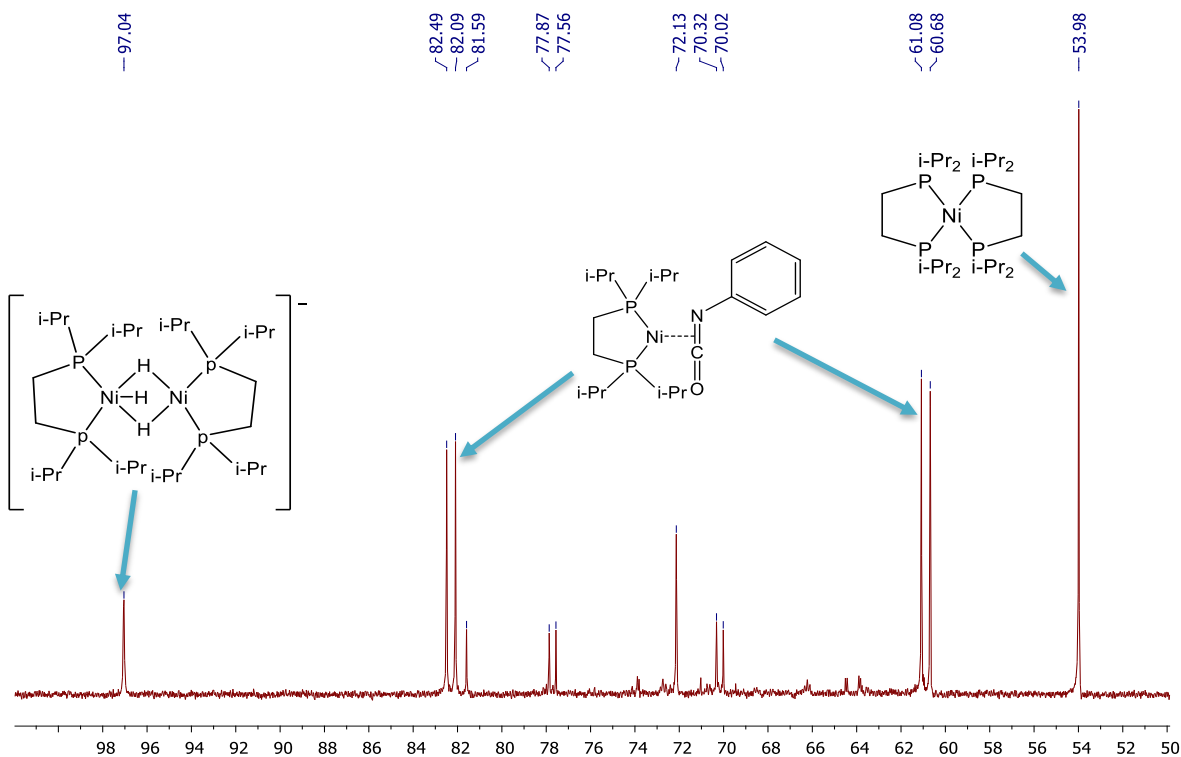


Figura 27.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de Fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a T.A. Tiempo: minutos después de preparada la muestra.

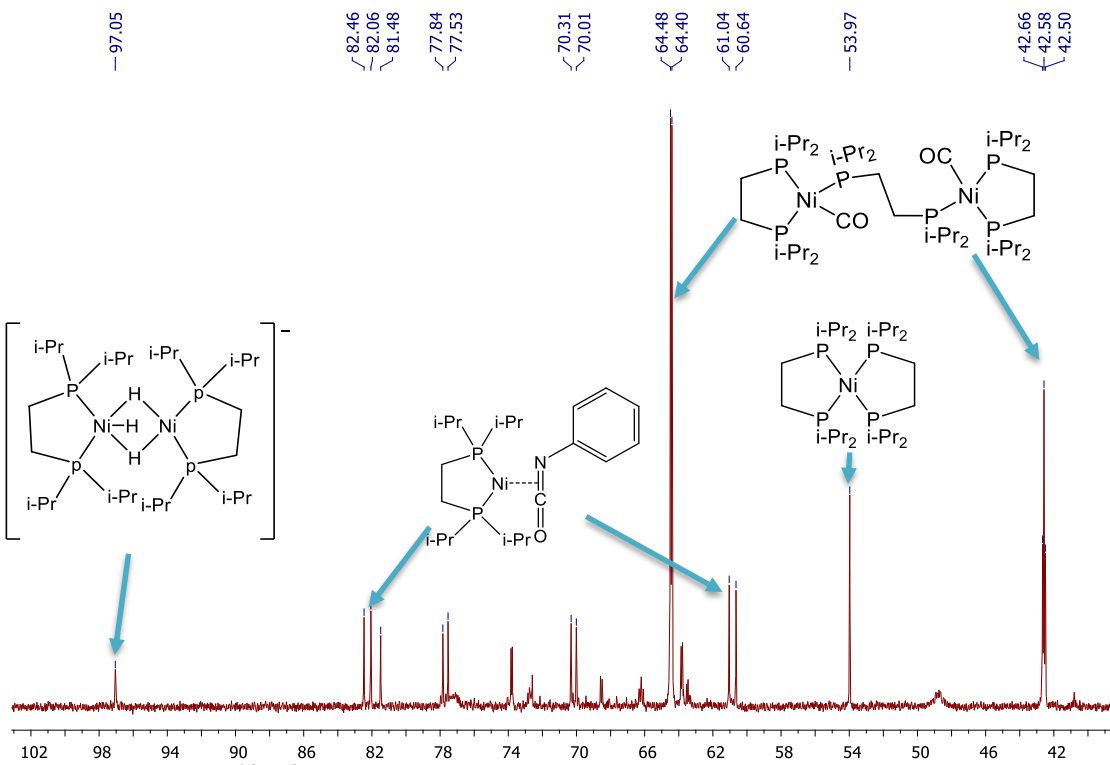


Figura 28.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de la reacción de Fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a T.A. Tiempo: 7 días después.

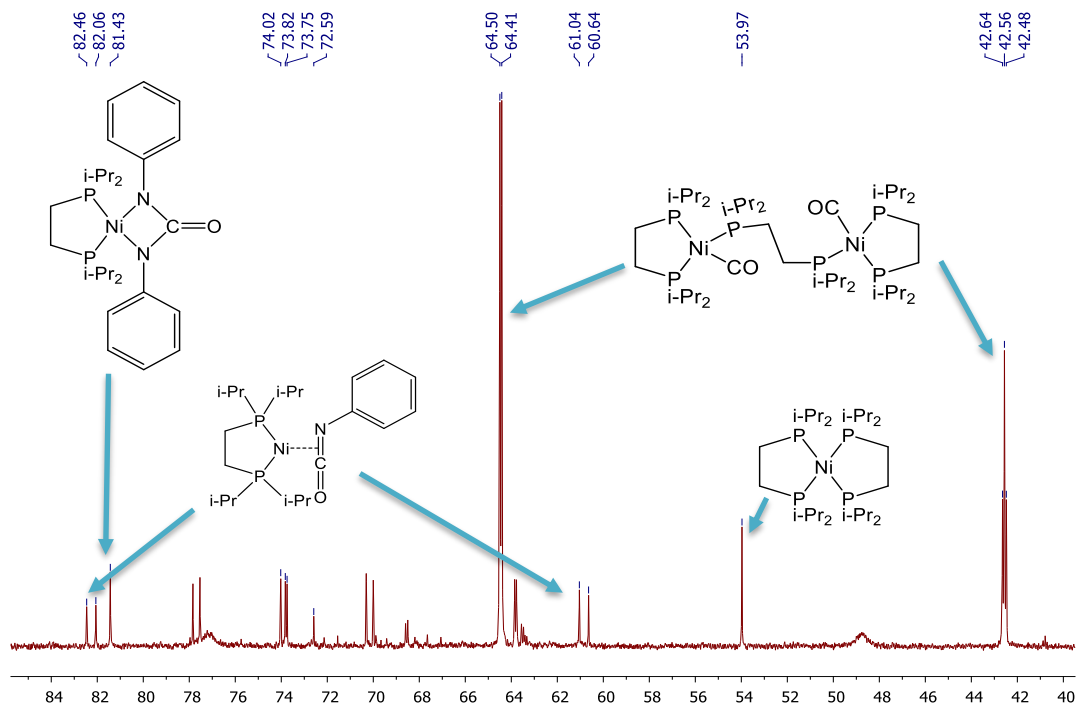


Figura 29.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $50^\circ\text{C}$ . Tiempo: 2h.

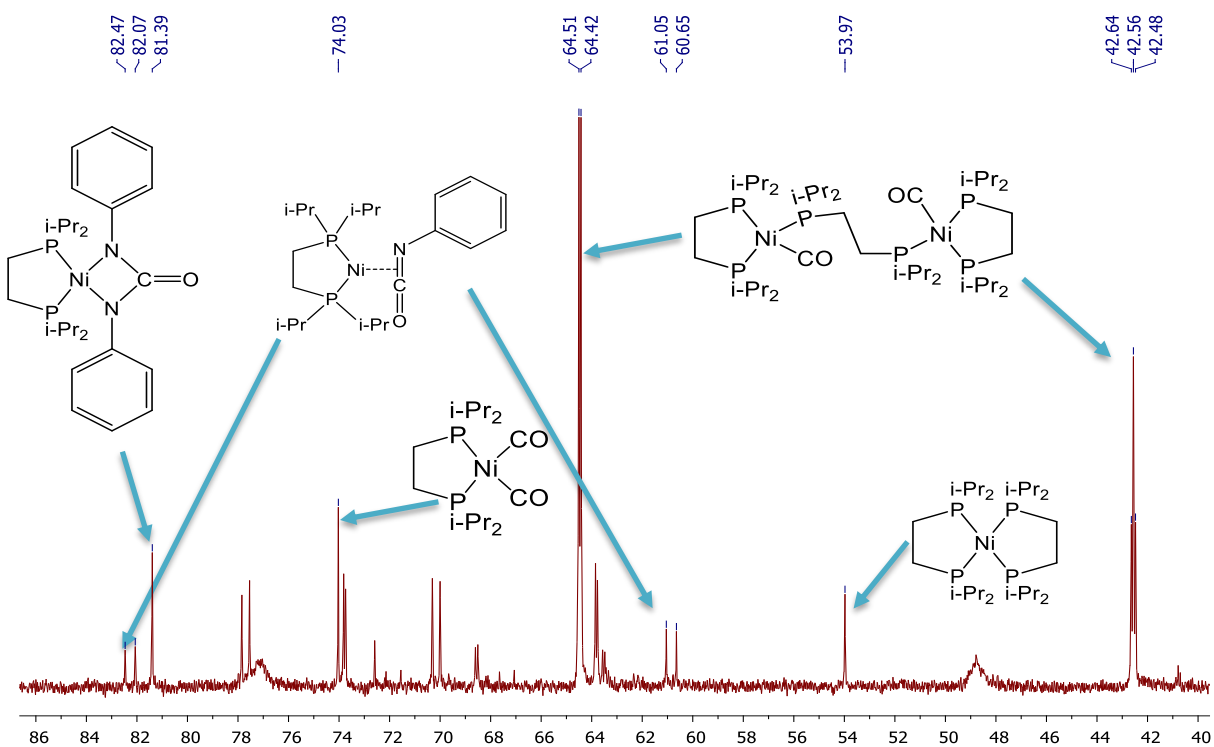


Figura 30.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de la reacción de fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $50^\circ\text{C}$ . Tiempo: 6h.

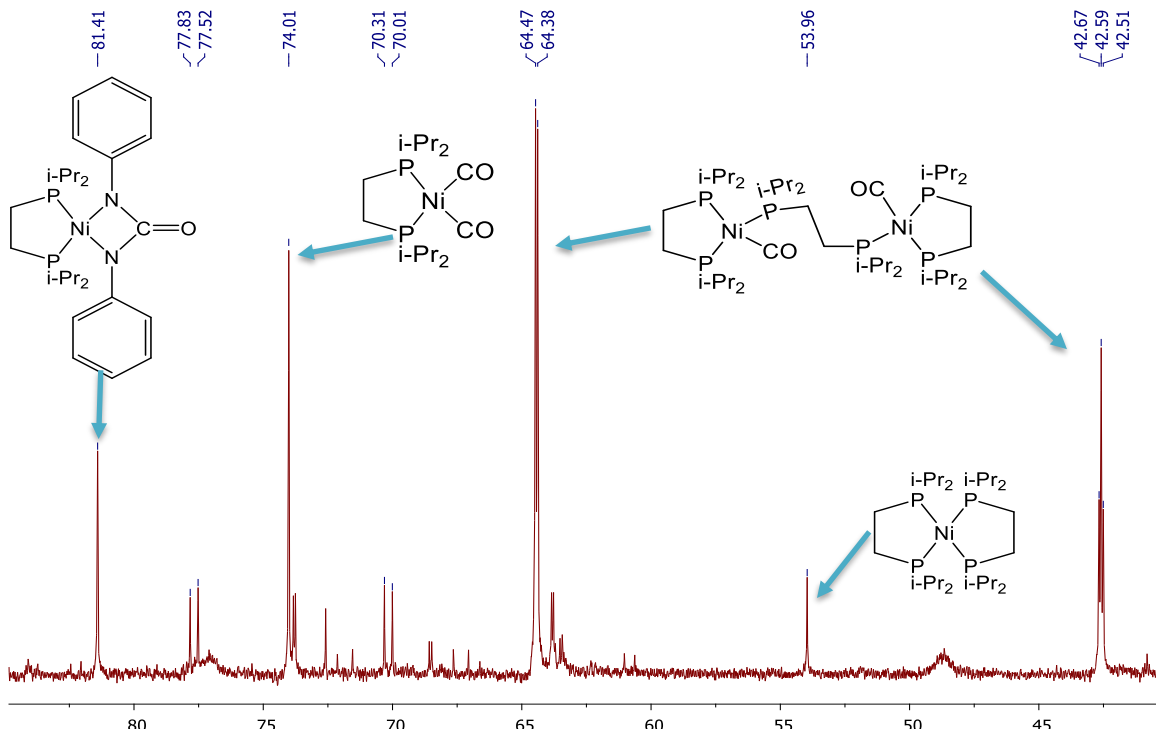


Figura 31.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $80^\circ\text{C}$ . Tiempo: 8h.

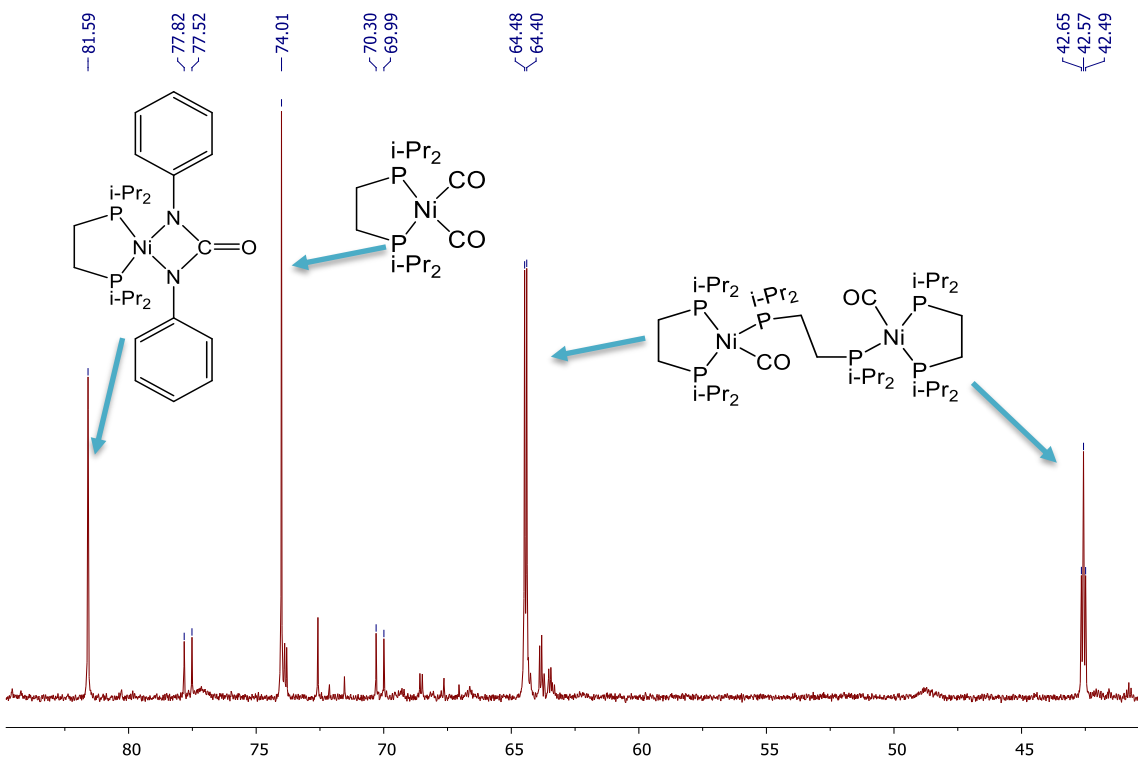


Figura 32.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de la reacción de fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $80^\circ\text{C}$ . Tiempo: 24h.



**Tabla 2. Datos Cristalográficos del compuesto [Ni<sub>2</sub>(DPhF)<sub>4</sub>]**

Fórmula Empírica	C <sub>52</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub>
Peso Fórmula	898.37
Temperatura	130(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C 2/c
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 9.4149(10) Å      α = 90°.
	b = 24.7502(15) Å      β = 9.389(9)°.
	c = 22.2396(14) Å      γ = 90°.
Volumen	5112.9(7) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.167 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de Absorción	0.776 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1872
Tamaño del Cristal	0.360 x 0.110 x 0.027 mm <sup>3</sup>
Intervalo de T para la colección de datos	3.526 a 29.429°.
Reflecciones colectadas	22492
Reflecciones Independientes	6120 [R(int) = 0.0766]
Completez a theta = 25.242°	99.7 %
Método de Refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Datos / Restricciones/ Parámetros	6120 / 0 / 281
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047
Índices de R finales [I>2s(I)]	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1595
Índices de R (datos totales)	R1 = 0.1049, wR2 = 0.1766
Pico mayor de difracción y hoyo	0.670 y -0.595 e.Å <sup>-3</sup>

|

## 8.1 Termólisis de 2-Fluorofenilisocianato

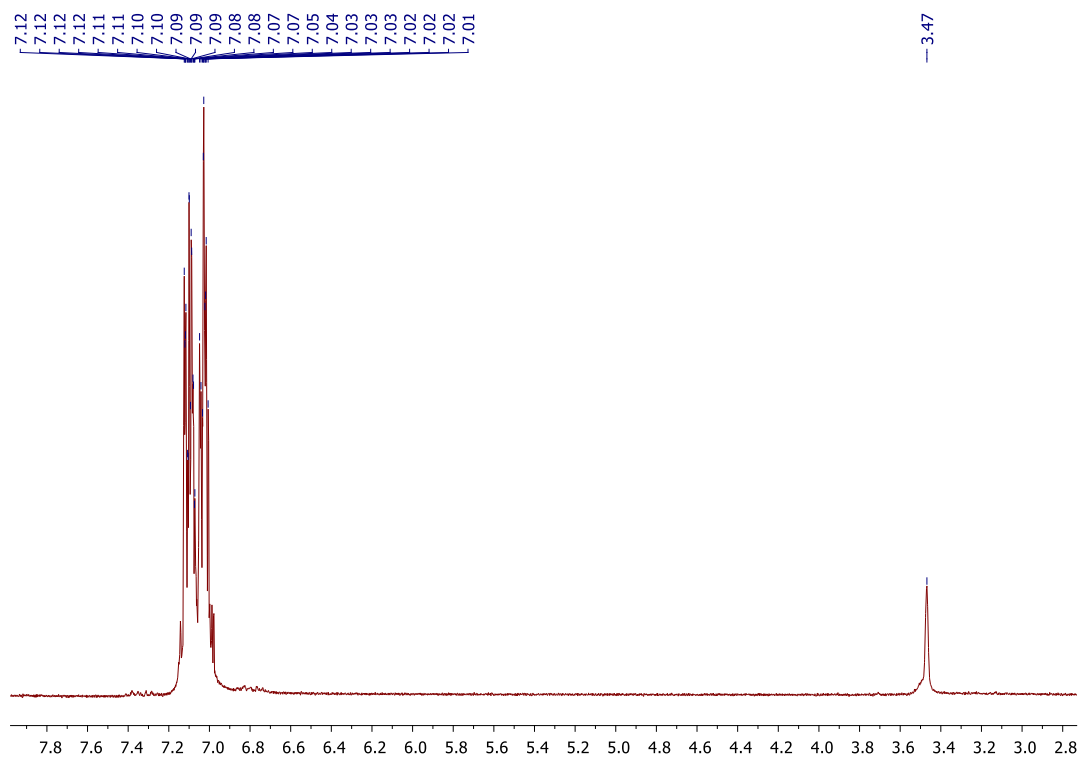


Figura 33.  $^1\text{H}$  RMN de 2-fluorofenilisocianato en  $\text{THF-d}_8$  a T.A.

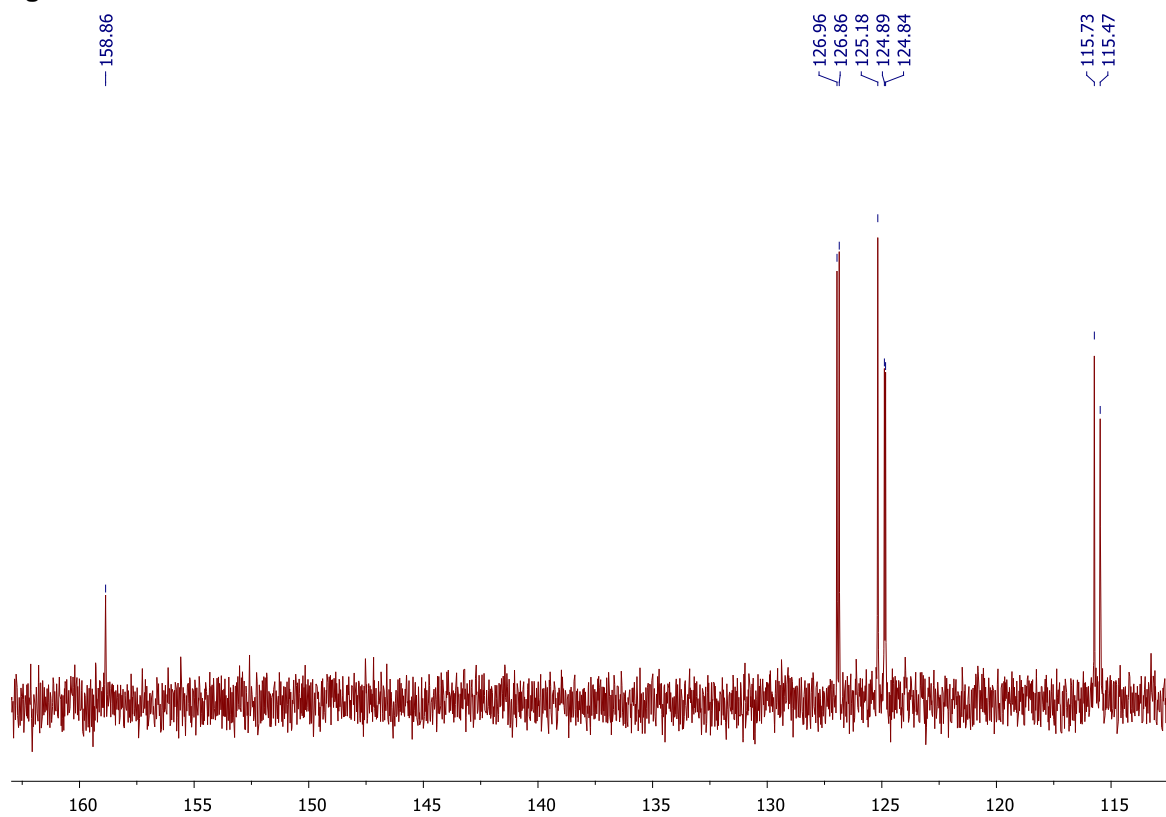


Figura 34.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del 2-fluorofenilisocianato en  $\text{THF-d}_8$  a T.A.

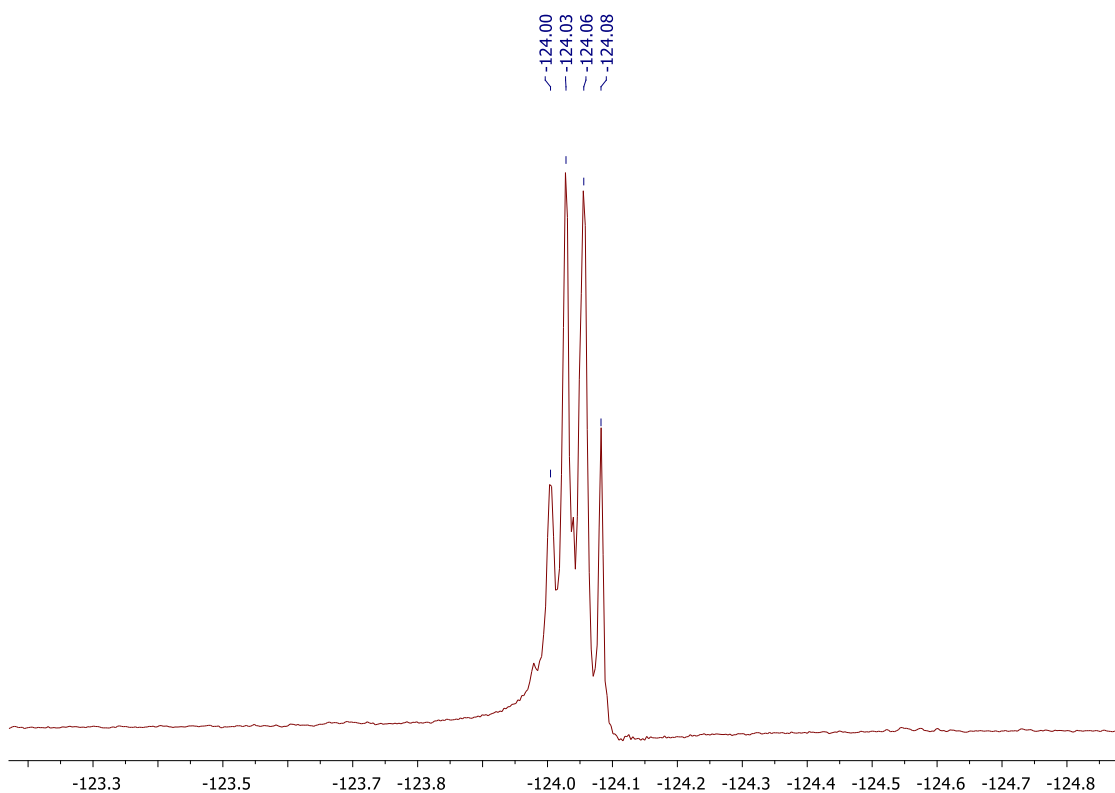


Figura 35.  $^{19}\text{F}$  RMN del 2-fluorofenilisocianato en  $\text{THF-d}_8$  a T.A.

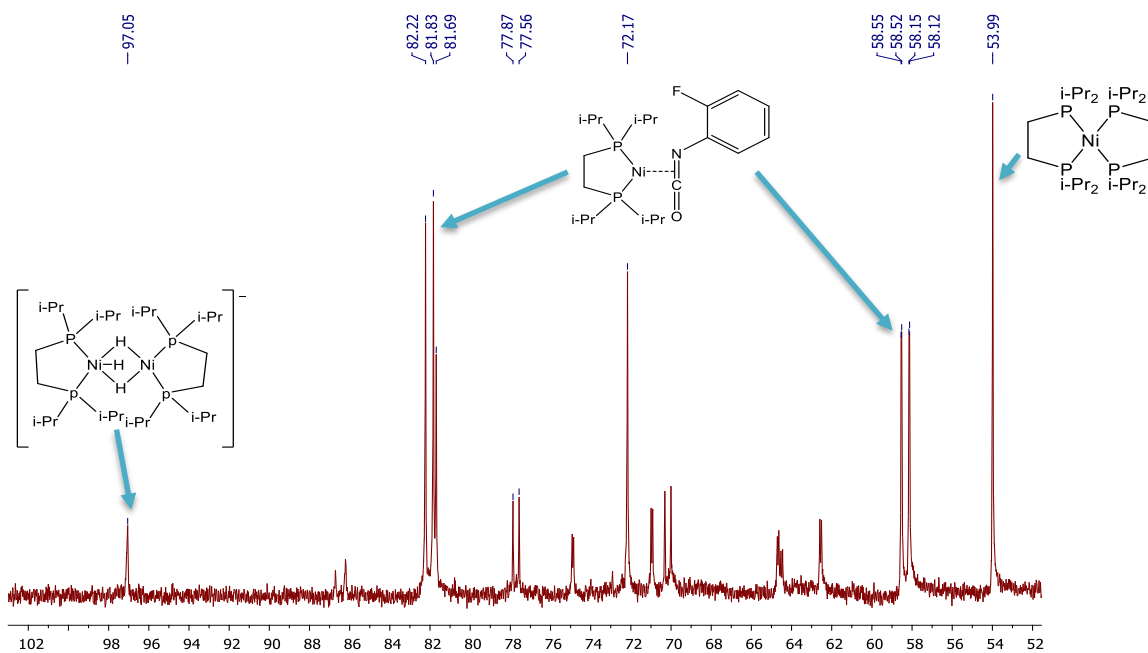
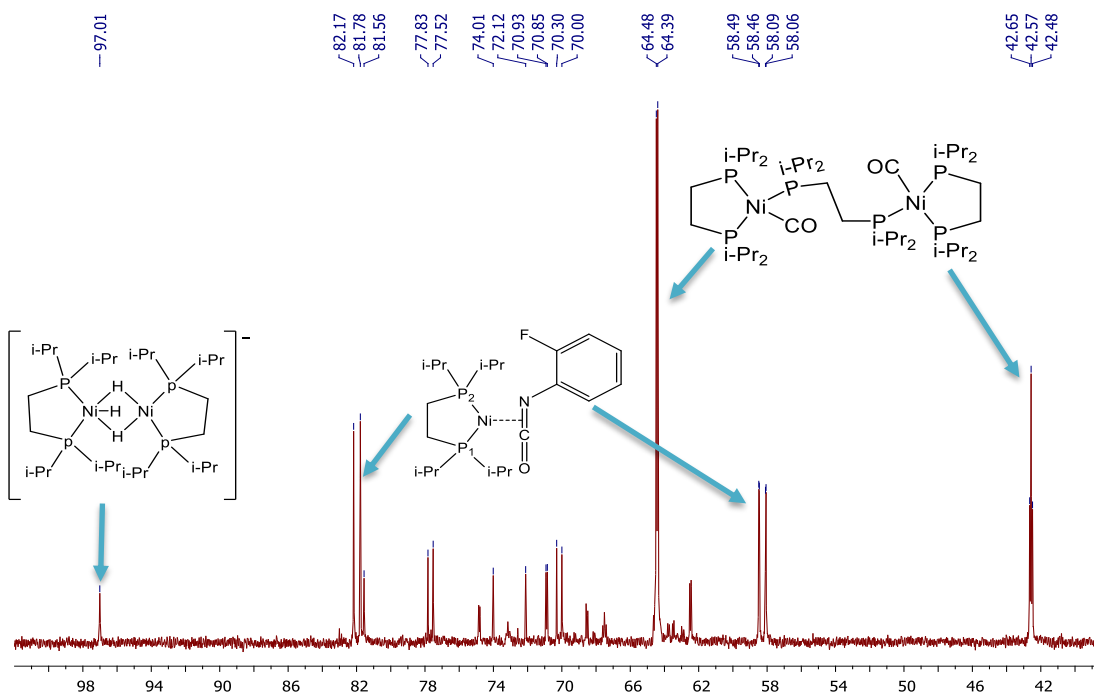
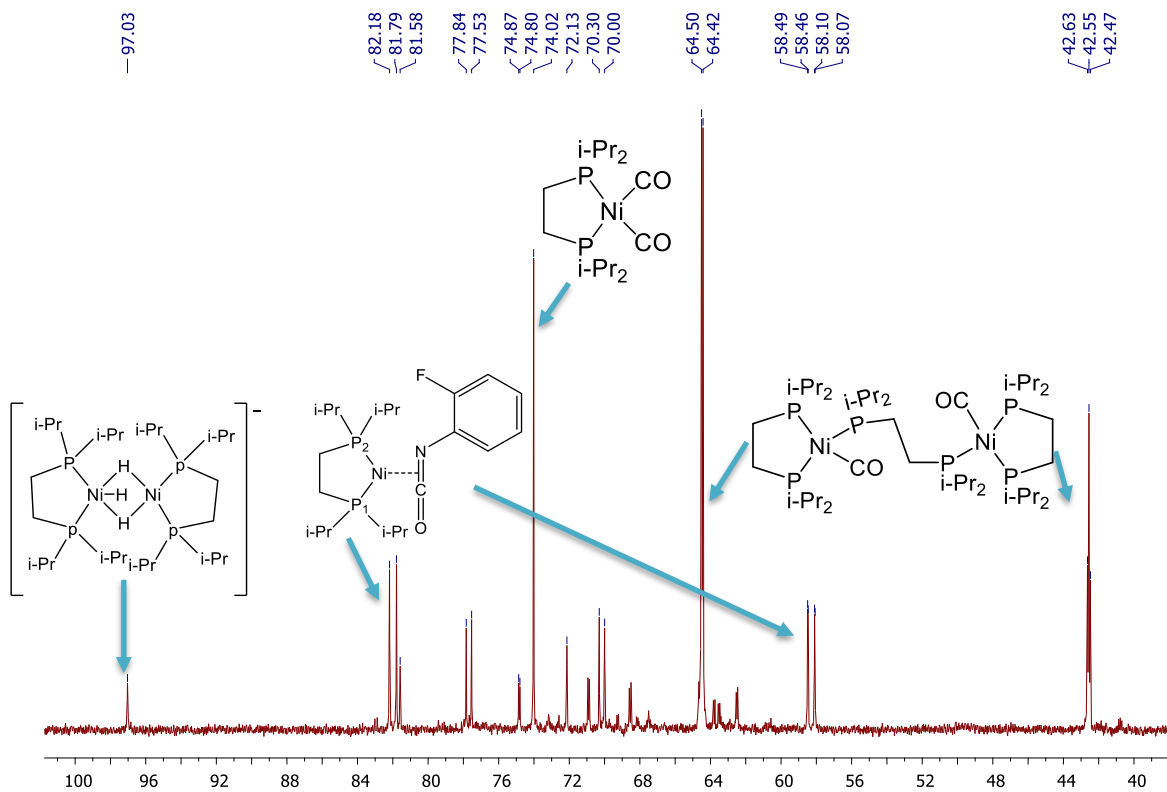


Figura 36.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-fluorofenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a T.A. Tiempo: minutos después de preparada la muestra



**Figura 37.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-fluorofenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a T.A. Tiempo: 7 días despues de preparada la muestra



**Figura 38.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-fluorofenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Tiempo: 2h

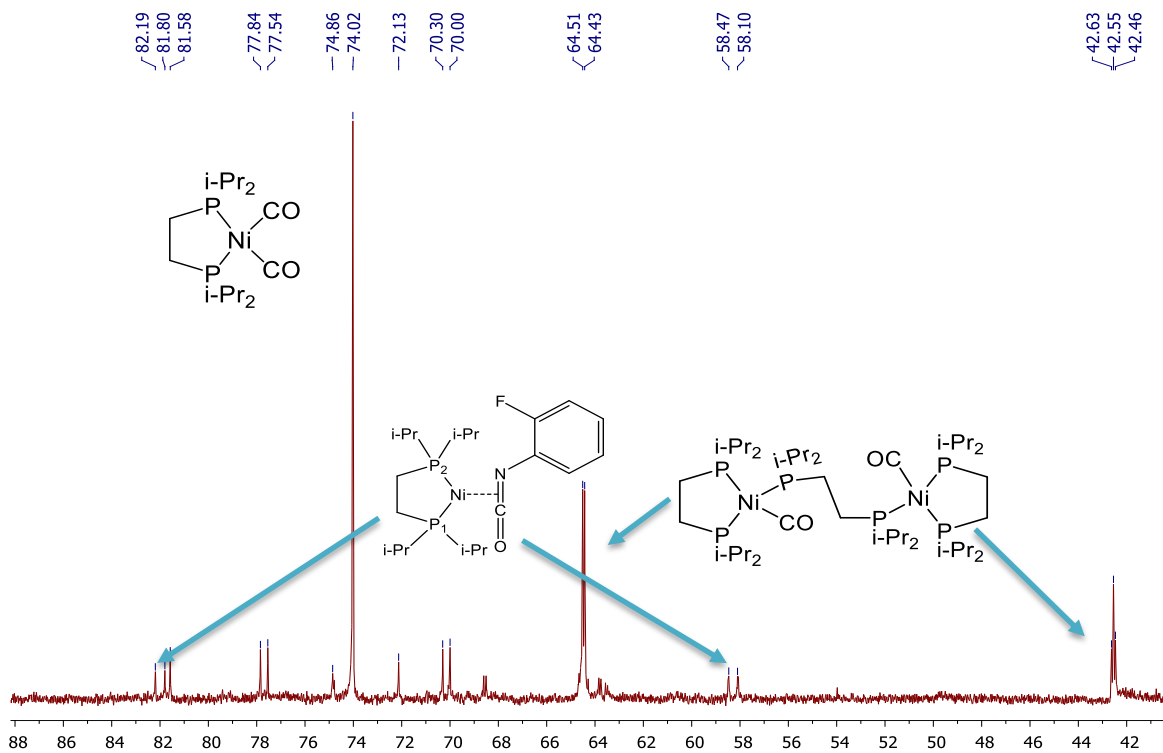


Figura 39.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de Fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Tiempo: 12 h

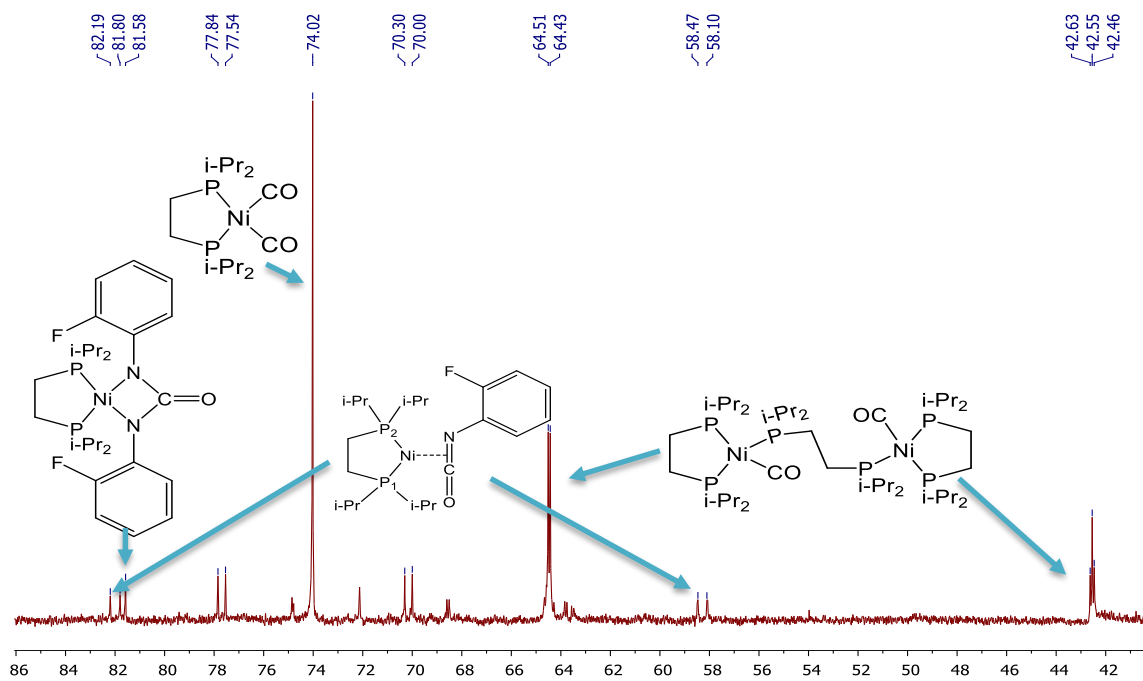


Figura 40.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de Fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Tiempo: 14h

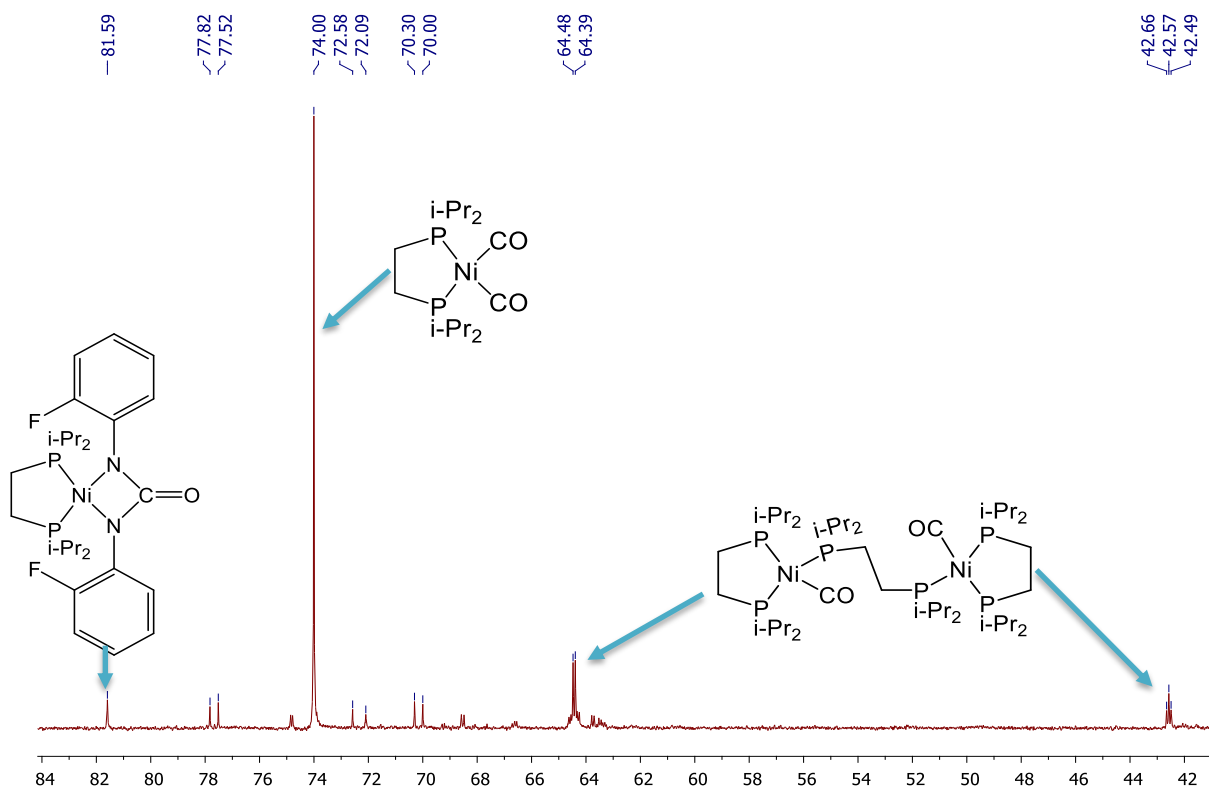


Figura 41.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de Fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $80^\circ\text{C}$ . Tiempo: 18h

**Tabla 3. Propiedades cristalográficas del complejo [Ni(dippe)(ArNC(O)NAr)]**

Fórmula Empírica	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ni O P <sub>2</sub>	
Peso Fórmula	567.26	
Temperatura	130(2) K	
Longitud de onda	1.54184 Å	
Sistema Cristalino	Ortorombico	
Grupo Espacial	P 21 21 21	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 9.0690(3) Å	α = 90°.
	b = 14.8325(4) Å	β = 90°.
	c = 20.1784(7) Å	γ = 90°.
Volumen	2714.32(15) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.388 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	2.449 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1200	
Tamaño del Cristal	0.520 x 0.430 x 0.100 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de θ para la colección de datos	3.698 to 73.575°.	
Reflecciones colectadas	29885	
Reflecciones Independientes	5357 [R(int) = 0.0688]	
Completez a θ = 25.242°	67.684°	
Método de Refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Datos / Restricciones/ Parámetros	5357 / 0 / 324	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.039	
Índices de R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1307	
Índices de R (datos totales)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1358	
Pico mayor de difracción y hoyo	1.045 and -0.557 e.Å <sup>-3</sup>	

### 8.3 Termólisis de 2-(trifluorometil)fenilisocianato

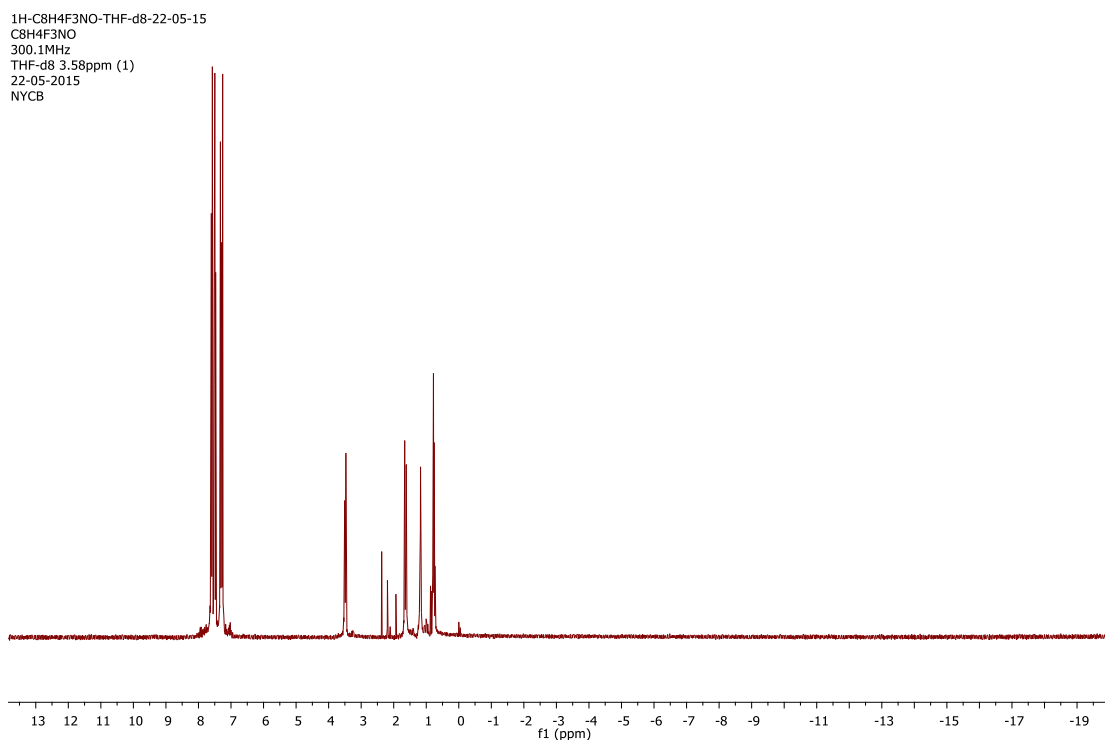


Figura 42.  $^1\text{H}$  RMN de 2-(trifluorometil)fenilisocianato en THF- $\text{d}_8$  a T.A.

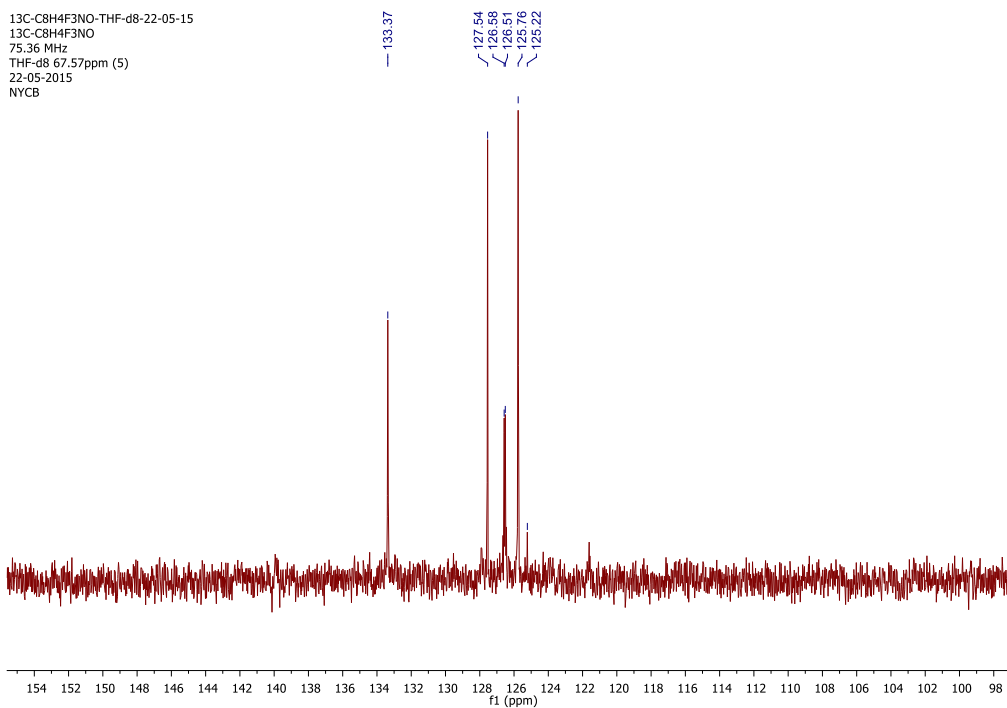


Figura 43.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de 2-(trifluorometil)fenilisocianato en THF- $\text{d}_8$  a T.A.



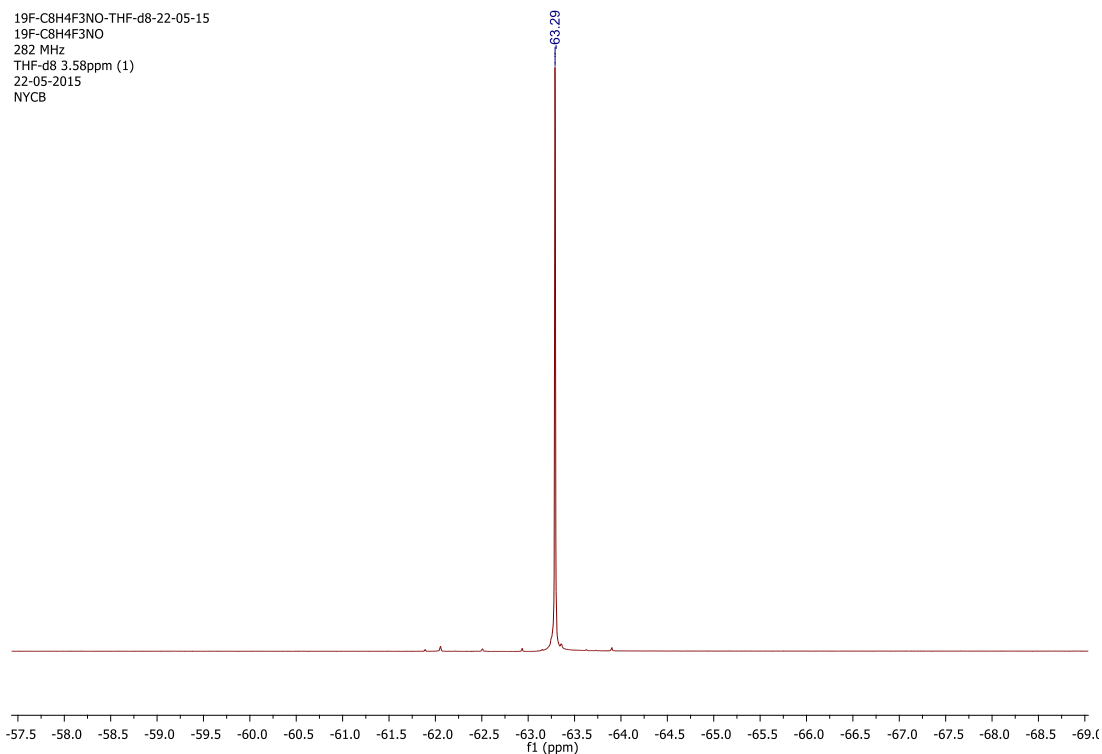


Figura 44.  $^{19}\text{F}$  RMN de 2-(trifluorometil)fenilisocianato en THF- $\text{d}_8$  a T.A.

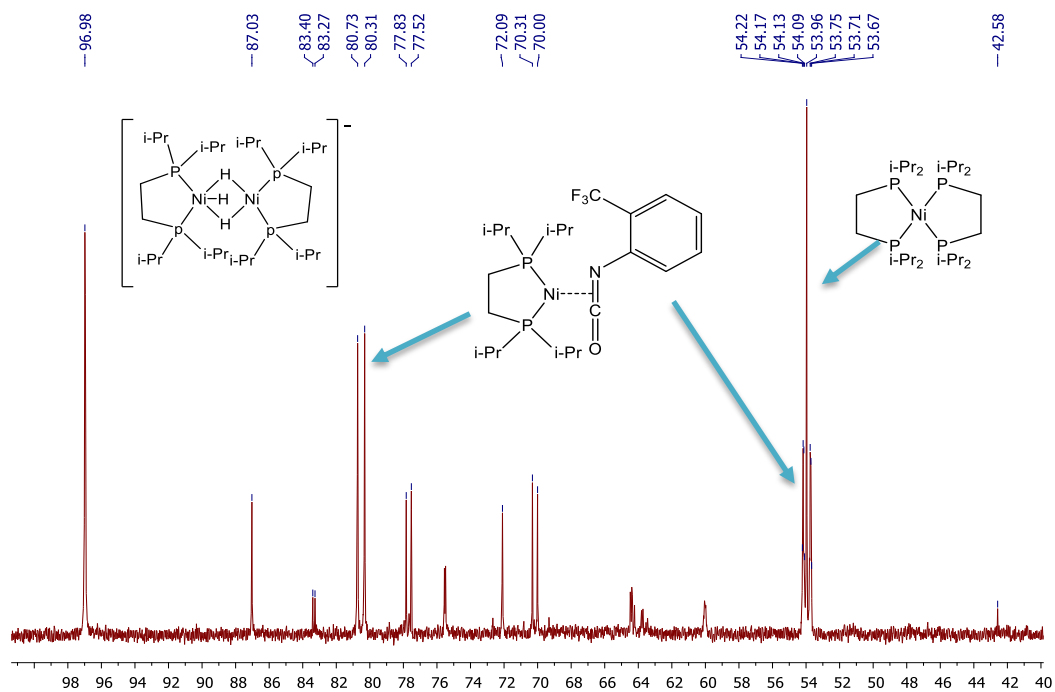


Figura 45.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-(trifluorometil)fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  en THF- $\text{d}_8$  a T.A. Tiempo: minutos despues de preparada la muestra

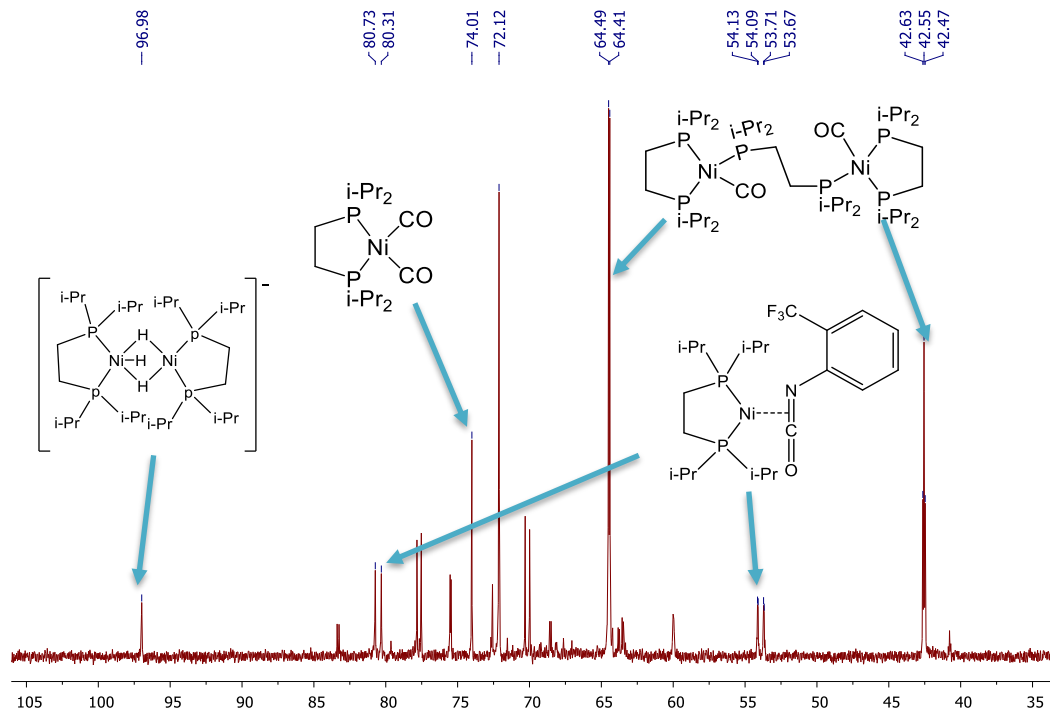


Figura 46.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-(trifluorometil)fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a T.A. Tiempo: 7 días después de preparada la muestra

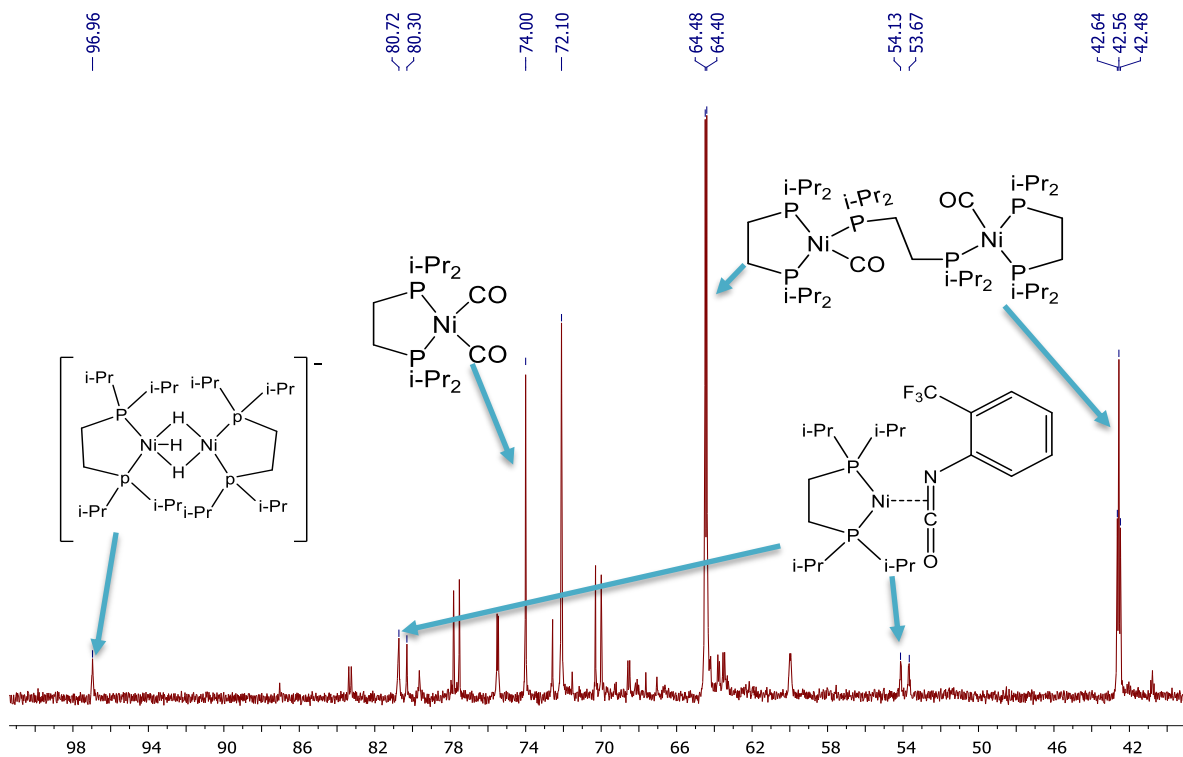


Figura 47.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-(trifluorometil)fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Tiempo: 2h.

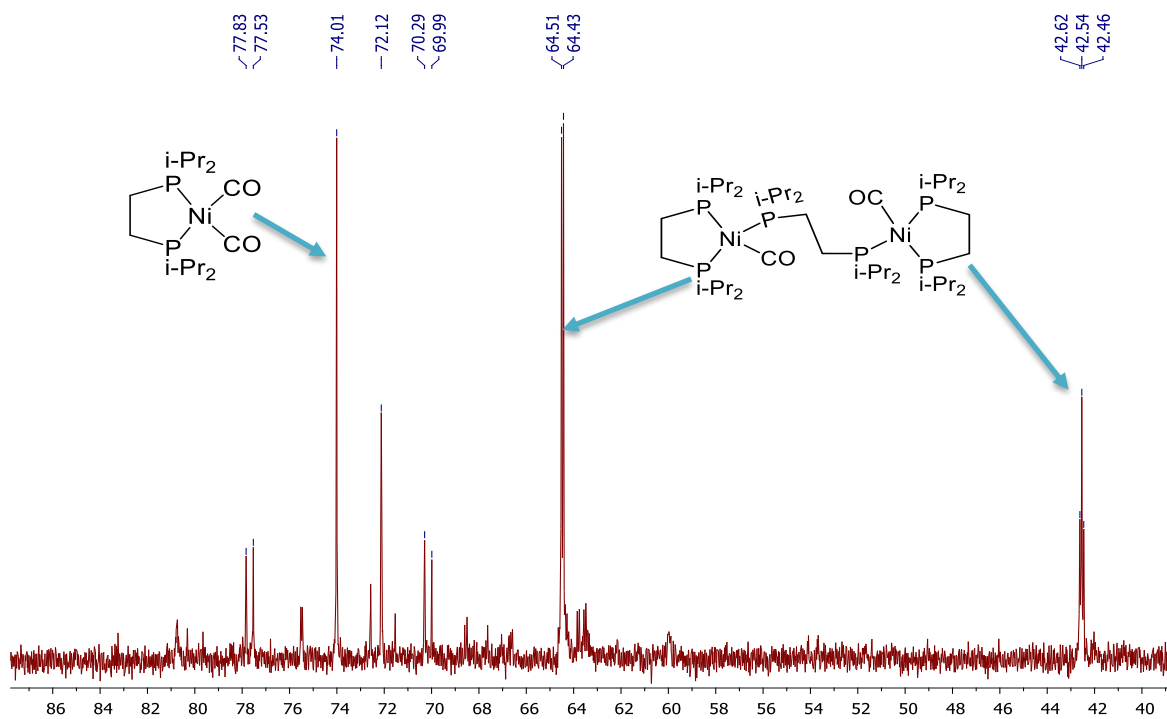


Figura 48.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-(trifluorometil)fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Tiempo: 14h

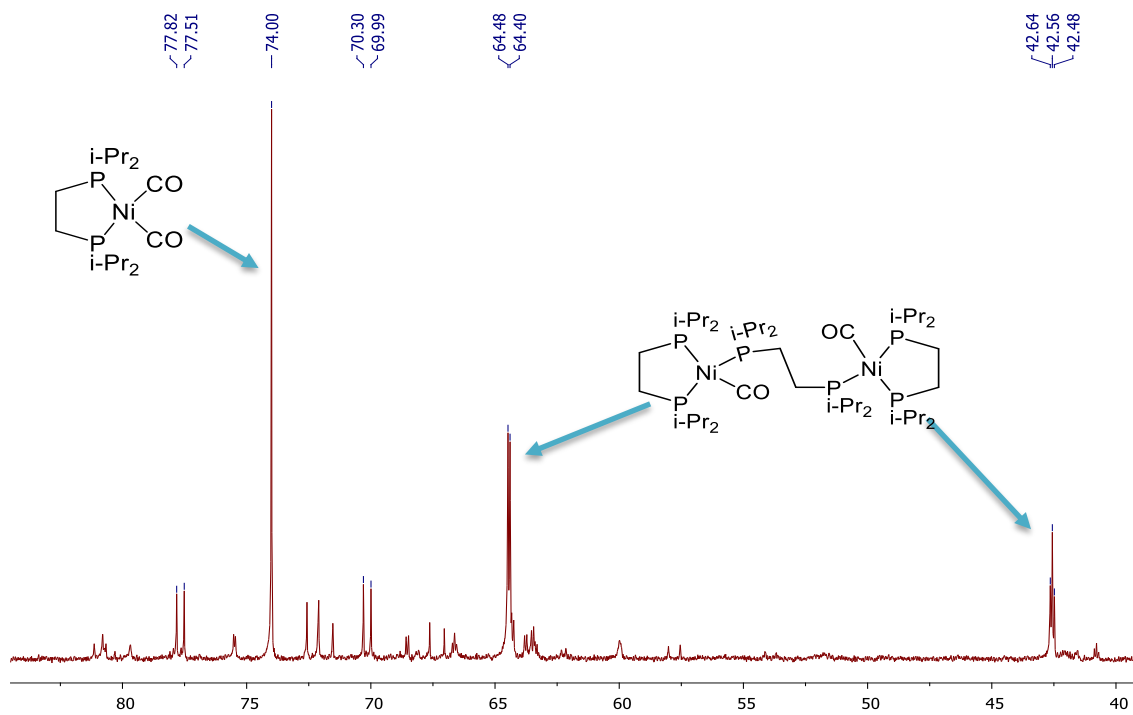


Figura 49.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-(trifluorometil)fenilisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  Tiempo: 16h

## 8.4 Termólisis de 2-toluenisocianato

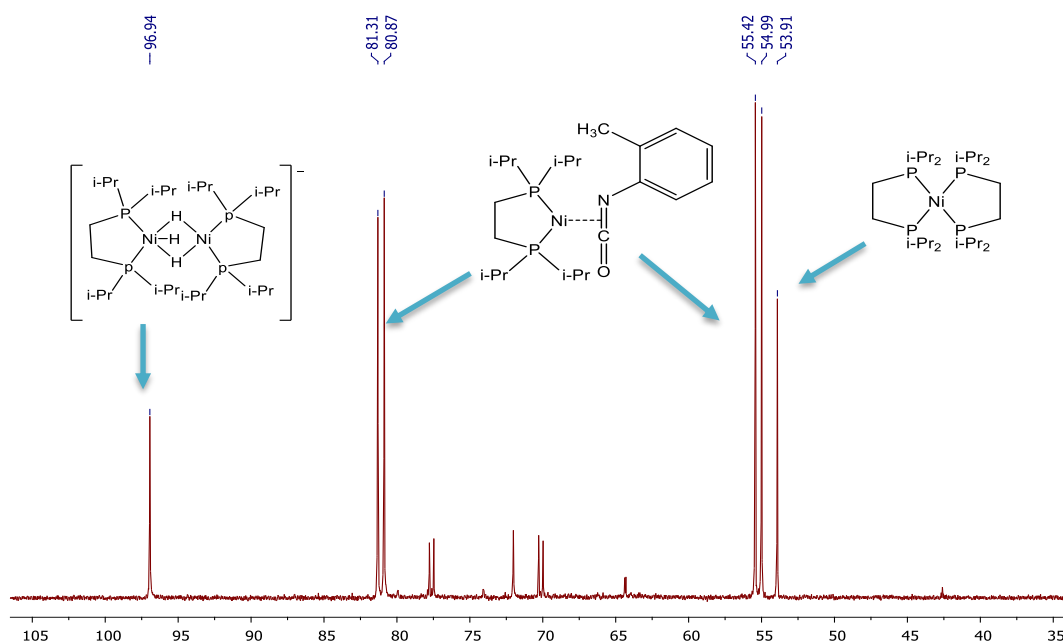


Figura 50.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-toluenisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a T.A. Tiempo: minutos después de preparada la muestra

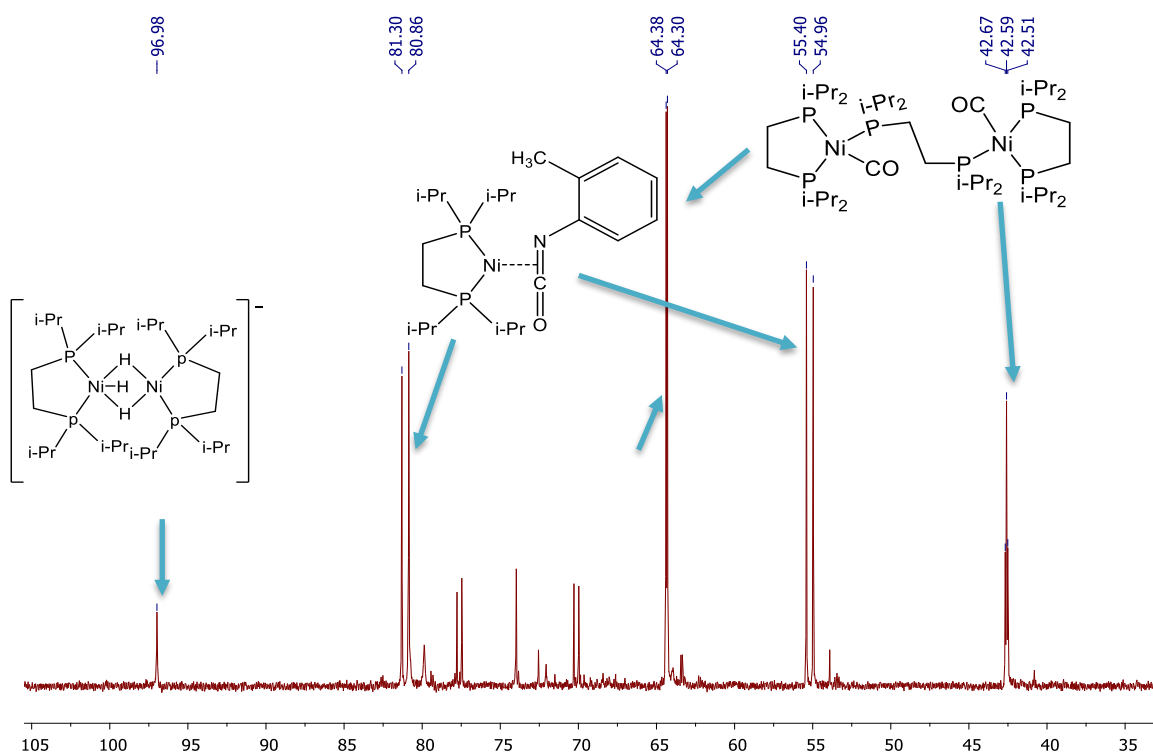


Figura 51.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-toluenisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a T.A. Tiempo: 7 días después de preparada la muestra.

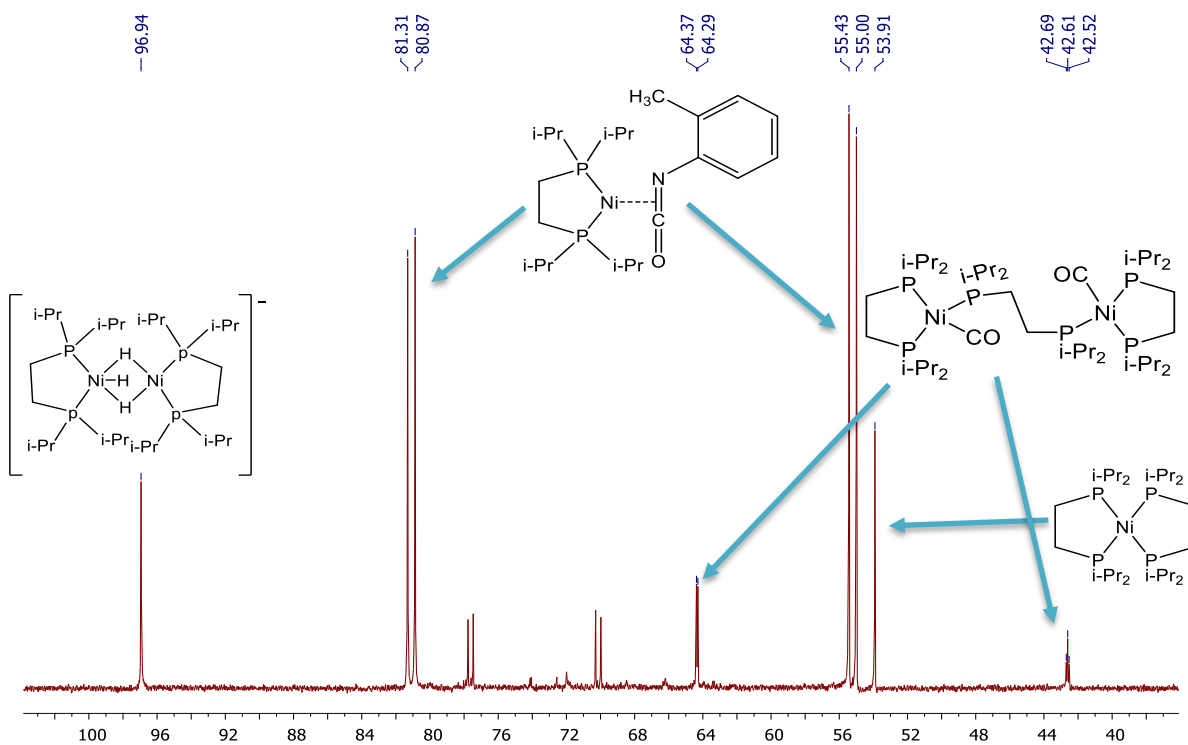


Figura 52.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-toluenisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Tiempo: 2h

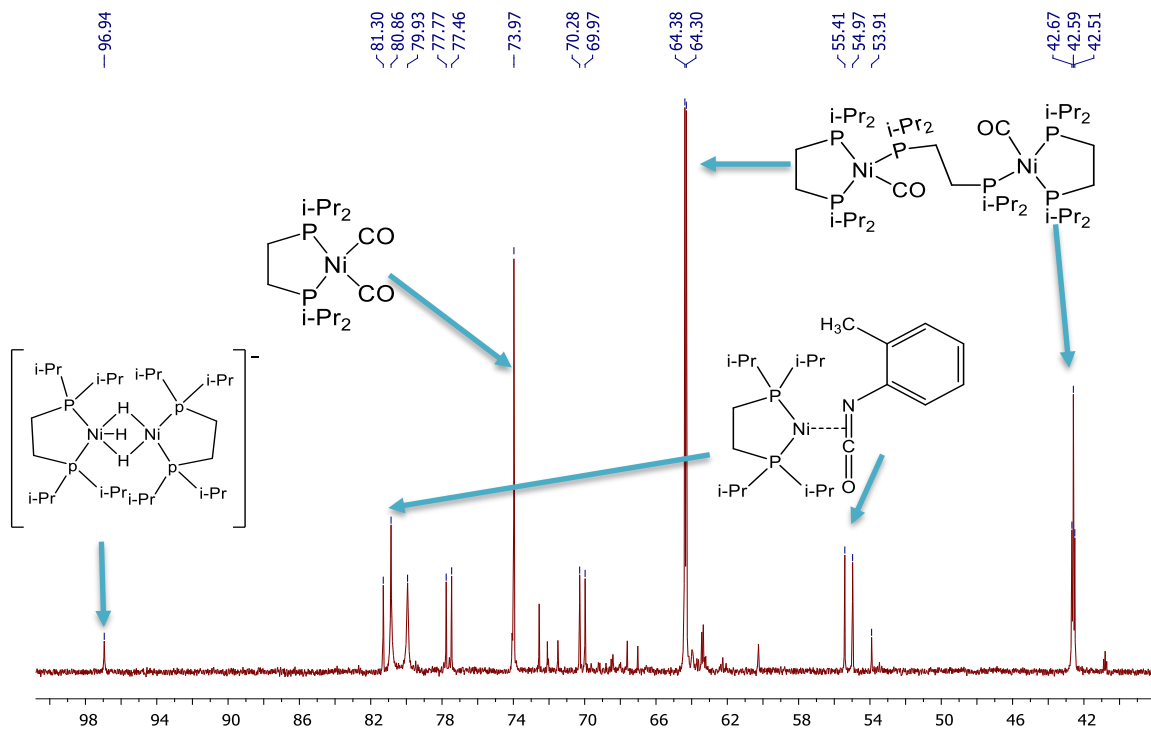


Figura 53.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-toluenisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  en  $\text{THF-d}_8$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Tiempo: 6h.

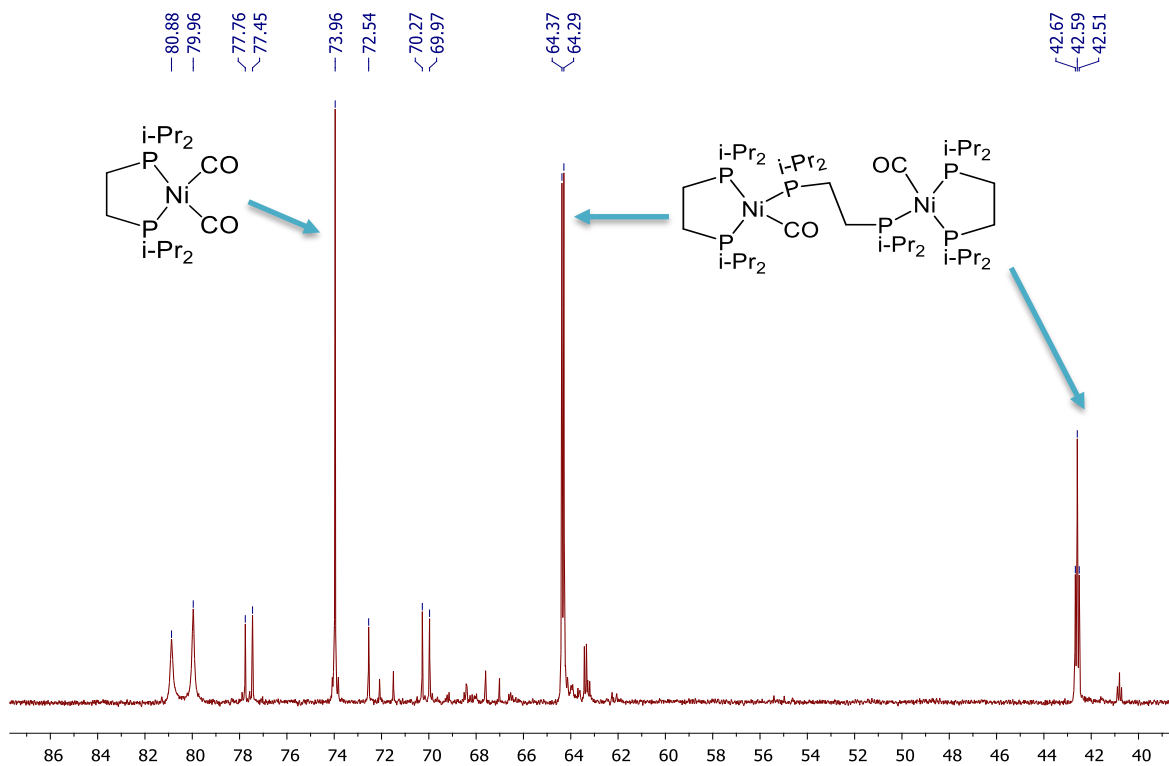


Figura 54.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN Reacción de 2-toluenisocianato con  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{m-H})]_2$  en  $\text{THF-d}_8$  80 °C. Tiempo: 22h

# 9. Referencias

## 9. Referencias

1. H.J. Twitchett; Chem. Soc. Rev., **1974**, 3, 209.
2. J. H. Saunders , R. J. Slocombe; Chem. Rev., **1948**, 43 (2), 203.
3. P. Braunstein, D. Nobel, Chem. Rev., **1989**, 89 (8), 1927.
4. X. Zhu, J. Fan, Y. Wu, Organometallics, **2009**, 28, 3882.
5. T. Miura, Y. Takahashi, M. Murakami, Org. Lett., **2008**, 10 (9), 1743.
6. T. Muraoka, I. Matsuda, K. Itoh, Organometallics, **2001**, 20, 4676.
7. S. E. Bouaoud; P. Braunstein; D. Grandjean; D. Matt; D. Nobel; Inorg. Chem. **1988**, 27, 2279.
8. A. Kumar, S. De , A. G. Samuelson, E.D. Jemmis; Organometallics, **2008**, 27 (5), pp 955.
9. W. Yi, J. Zhang, L. Hong, X. Chen, X. Zhou, Organometallics, **2011**, 30(21), 5809.
10. M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology, 1ª edición, Reino Unido, **2005**, pag 13-29
11. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley and Sons, 7ª Edición, **2012**, Volumen 20, pag 63-82.
12. a) P. Hamley, *Phosgene*, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. **2001**, John Wiley, New York. b) G. R Newcome, C. Weis, U. S. Patent, **1998**, 5773551.



13. M. W. Gittos, R.V. Davies, B. Iddon, H.J. Suschitzky, *Chem. Soc., Perkin Trans.* **1976**, 141.
14. D. C. D. Butler, H. Alper, *Chem. Commun.* **1998**, 2575.
15. T. E Waldman, W. D. J. McGhee, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 957.
16. F. J Weigert, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1316.
17. a) W. Lossen, *Ann. Chem.* **1872**, 161, 347. b) W. Lossen, *Ann. Chem.* **1874**, 175, 271. c) W. Lossen, *Ann. Chem.* **1874**, 175, 313.
18. a) T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1890, 3023. b) T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **1894**, 50, 275. c) L. Marinescu, J. Thinggard, I. B. Thomsen, M. Bols, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9453.
19. a) A. Hofmann, *W. Ber.* **1881**, 14, 2725. b) E. S. Wallis, J. F. Lane, *Org. React.*, **1946**, 3, 267.
20. J. W. Keillor, X. Huang, *Org. Synth.* **2004**, 10, 549.
21. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J.J. Verbanc; *J. Chem. Edu*; **1957**, 34, 4 , 158
22. R. Crabtree; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4a Edición, John Willey & Sons, Estados Unidos, **2005**, pág: 21-27.
23. J. G. Brennan, R. A. Andersen; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 514.
24. F. A. Cotton, E. S Shamsoum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107,4662.
25. S. Bhaduri H. Khwaja, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 194.
26. A. J. Deemin, Y. Fuchita, K. Hardcastle, , K. Henrick, M. McPartEn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**. 2259.

27. J. Chatt, , M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason. D. J. Yarrow, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 1033.
28. Y. Kuninobu, Y. Tokunaga, A. Kawata, K. Takai, J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128 (1), 202.
29. G. Owen, R. Vilar, A. White, D. Williams, Organometallics, **2003**, 22, 4511.
30. P. Frédéric, S. Moulin, O. Piechaczyk, P. Le Floch, J. Osborn, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 7294.
31. Y. Minami, M. Kanda, T. Hiyama, Chem. Lett., **2014**, 43, 1408.
32. S. Moulin, O. Pellerin, L. Toupet, F. Paul, C. R. Chimie, 17, **2014**, 521.
33. H.A. Duong, J. Louie; Journal of Organometallic Chemistry, 690, **2005**, 5098.
34. T. Miura, M. Morimoto, M. Murakami, J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132, 15836.
35. T. Miura, Y. Mikano, M. Murakami, Org. Lett., 13, 14, **2011**, 3560.
36. A. Arévalo, J. J. García, Eur. J. Inorg. Chem. **2010**, 4063.
37. A.L. Iglesias, J.J. García / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 298 (2009) 51.
38. L. González-Sebastián, M. Flores-Álamo, J. J. García, Dalton Trans., **2011**, 40, 9116.
39. L. Gonazález-Sebastián, M. Flores-Álamo, J. J. García, Organometallics **2013**, 32, 7186.
40. L. Gonazález-Sebastián, M. Flores-Álamo, J. J. García, Organometallics **2015**, 34, 763.

41. M. Crestani, M. Muñoz-Hernández, A. Arévalo, A. Acosta-Ramírez, J. J. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18066.
42. (a) J. J. Garcia, W. D. Jones, *Organometallics* **2000**, 19, 5544. (b) J. J. Garcia, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9547. (c) J. J. Garcia, A. Arevalo, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *Organometallics*, **2004**, 23, 3997.
43. D. Arnold, A. M. Cotton, J. Matonic, C. Murillo, *Polyhedron*, **1997**, 16, 1, 133.
44. G. Mavel, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **1973**, 5B, 1.
45. S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR Spektroskopie von Nichtmetallen*, **1993**, Vol. 3 31P-NMR Spektroskopie, Thieme, Stuttgart.
46. S. Perveen, A. Hai, R. Khan, M. Khan, N. Afza, T. Sarfaraz, *Synthetic Communications*, **2005**, 35:12, 1663.
47. F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 113.