REACTIVIDAD DE ESPECIES Ni(I)/Ni(0) EN LA ACTIVACIÓN DE HALUROS DE ARILO

Natali Tolaba Paco,[1] Carina Gaviglio,[2] Leonardo Slep[1], Juan Pellegrino[1]

[1]INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad Universitaria, Pabellón II, Intendente Güiraldes 2160, Ciudad Universitaria, CABA

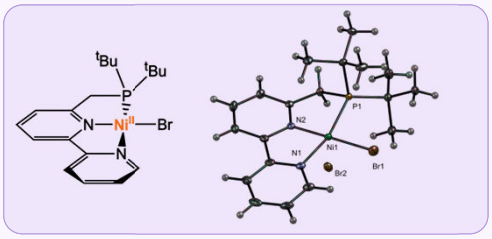
[2]Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

Contacto: natalitolaba.413@gmail.com

INTRODUCCIÓN

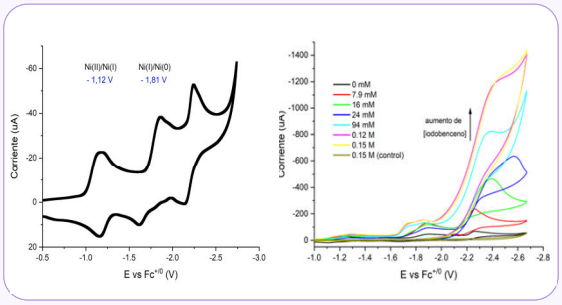
Los complejos de Ni de baja valencia desempeñan un papel central en la activación de enlaces C–X y en reacciones de formación de enlaces C–C. Si bien tradicionalmente se ha propuesto a Ni(0) como especie clave en procesos de adición oxidativa, estudios recientes muestran que especies Ni(I) también pueden activar haluros de arilo mediante mecanismos alternativos.

En este contexto, resulta de interés determinar qué estados de oxidación del Ni participan en la activación de Ar–X mediada por un complejo con ligando pinza PNN, preparado por nuestro grupo de investigación.



EVIDENCIA ELECTROQUÍMICA

El complejo presenta tres reducciones sucesivas y una onda catalítica tras la reducción Ni(I)/Ni(0) luego de la adición de iodobenceno.



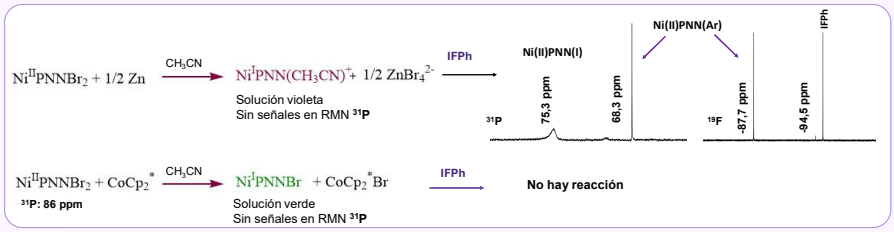
La aparición de una onda catalítica luego de la reducción Ni(I)/Ni(0) sugiere la participación de una especia de baja valencia en la activación del haluro de arilo

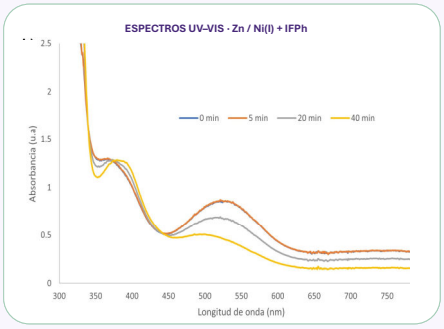
OBJETIVOS

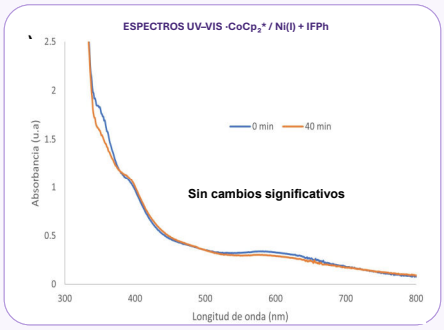
- Estudiar la reactividad de Ni (I) y Ni (0) frente a haluros de arilo.
- Analizar el efecto del agente reductor en la especiación y reactividad del Ni.
- Proponer un modelo mecanístico que integre los resultados espectroscópicos y teóricos.

REACTIVIDAD DE NI(I)

GENERACIÓN QUÍMICA DE Ni(I) Y ENSAYOS ESTEQUIOMETRICOS CON 2-IODOFLUOROBENCENO



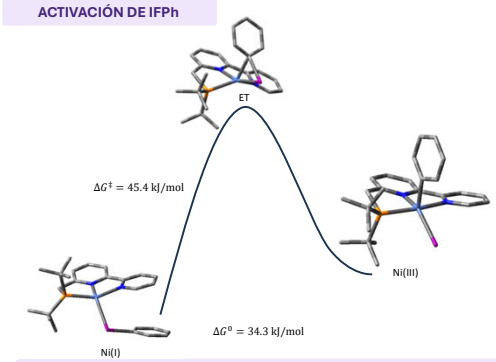




El agente reductor modifica la especiación y la reactividad del sistema. Los resultados sugieren que las distintas vías de generación conducen a especies de Ni(I) con diferente entorno de coordinación. Se propone que el Zn, además de reducir el centro metálico, favorece la abstracción de Br^-, dando lugar a una especie catiónica de Ni(I) coordinada por el solvente, potencialmente más reactiva frente a Ar–X. En cambio, la reducción con $CoCp_2^*$ podría generar una especie neutra Ni(I)–Br, cuya reactividad frente al sustrato sería diferente.

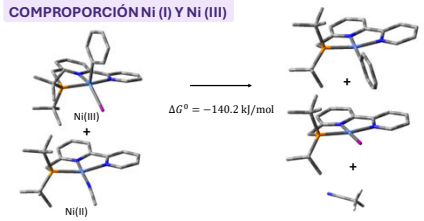
CALCULOS DFT

ACTIVACIÓN DE IFPh



Se evaluaron dos posibles vías de activación del haluro de arilo. La adición oxidativa convencional para formar Ni(III) resulta levemente desfavorable termodinámicamente. Sin embargo, la comproporción con Ni (I) es muy favorable. Por su parte, aun no fue posible determinar la barrera de activación de la vía de abstracción de halógeno habitual en este tipo de reactividad. Aunque los estudios preliminares mostraron que no resulta favorable para este sistema.

COMPROPORCIÓN Ni (I) Y Ni (III)

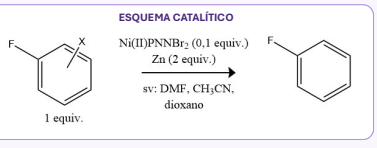


La comproporción de Ni(I) y Ni(III) a Ni(II)PNN(Ar) y Ni(II)PNN(I) resulta exergónica. Esto es consistente ya que los productos de reacción son los que se observan mediante RMN

REACTIVIDAD CATALÍTICA

El complejo $NiPNNBr_2$ es un catalizador de la hidrodehalogenación de haluros de arilo.

ESQUEMA CATALÍTICO



Se llegó a obtener hasta un 88% del producto de dehidrohalogenacion con 2-iodoflurobenceno en DMF. Interesantemente la reacción ocurre sólo si la reducción del complejo es con Zn, lo cual es consistente con los ensayos estequiométricos.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

1. Se intentará determinar si es efectivamente el agua lo que produce fluorobenceno en la hidrodehalogenacion, mediante ensayos estequiométricos con el complejo de arilo formado.
2. Se intentará estudiar mediante cálculos DFT la barrera de abstracción de halógeno para analizar si puede ser competitivo al de AdOx.
3. La adición oxidativa para formar Ni(III), seguida de una comproporción con Ni(I), ha sido propuesta previamente en la literatura, aunque esta secuencia mecanística aún no ha sido estudiada mediante DFT. Se continuará profundizando en el análisis teórico de estas etapas, con especial énfasis en el cálculo del estado de transición (ET) correspondiente a la reacción de comproporción.

REFERENCIAS

- Ting, S. I.; Williams, W. L; Doyle, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 5575-5582.
- Su, Z. M; Deng, R.; Stahl, S. *S. Nat. Chem.* 2024, 16, 2036-2043.
- Raab, T. J.; Doyle, A.G. *J. Am.Chem. Soc.* 2025, 147, 33991-34000.
- Tasker, S. Z.; Standley, E. A.; Jamison, T. F. *Nature* 2014, 509, 299–309.
- Tang, T.; Hazra, A.; Doyle, A. G.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 8689–8699.