



ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE NI (I) Y NI (0) CON HALUROS DE ARILO

Natali Tolaba Paco,¹ Carina Gaviglio,² Leonardo Slep¹, Juan Pellegrino¹

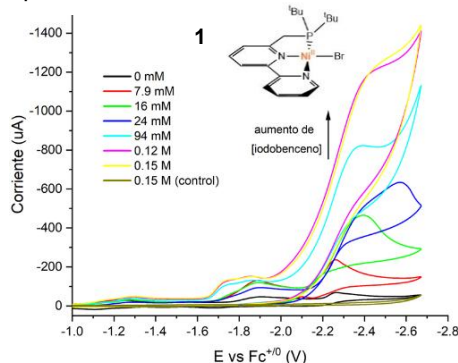
¹INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad Universitaria, Pabellón II, Intendente Güiraldes 2160, Ciudad Universitaria, CABA

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

Correo electrónico de contacto: ntolaba@qi.fcen.uba.ar

Las especies de níquel de baja valencia desempeñan un papel central en numerosas transformaciones catalíticas de formación de enlaces C–C. En particular, la participación de intermediarios Ni(I) y Ni(0) en la activación de haluros de arilo continúa siendo objeto de estudio, debido a la elevada reactividad y a la dificultad para caracterizar estas especies en las condiciones de reacción [1]. En este trabajo se estudia la reactividad de complejos de níquel con un ligando pinza PNN frente a haluros de arilo, con especial énfasis en discriminar la participación de especies Ni(I) y Ni(0).

Fig1. Voltamperometría cíclica de (1) en presencia de iodobenceno.



La voltamperometría cíclica de (1) presenta una primera reducción cuasi-reversible, centrada en $-1,25$ V vs $\text{Fc}^{+}/^0$, asignada al par Ni(II)/Ni(I) , seguida de una segunda reducción irreversible a $-1,90$ V, atribuida al proceso Ni(I)/Ni(0) . Se observa que la incorporación de haluros de arilo produce una onda catalítica asociada posterior a la reducción Ni(I)/Ni(0) , sugiriendo que una especie generada a partir de este proceso podría participar en la activación del sustrato. Esta observación motivó la búsqueda de una ruta

química para generar y caracterizar directamente la especie Ni(0) . La dificultad para acceder reversiblemente a la especie de Ni(0) sugiere una baja estabilidad de este estado de oxidación en la plataforma PNN. En este contexto, se evaluó la reactividad de la especie Ni(I) frente a iodobenceno mediante espectroscopía UV-Vis. La generación química de Ni(I) se exploró mediante dos estrategias independientes: reducción del complejo Ni(II) con Zn y con cobaltoceno. En presencia de iodobenceno, la especie generada con cobaltoceno permanece prácticamente inalterada a 23 °C, mientras que aquella obtenida con Zn evoluciona rápidamente hacia un espectro UV-Vis similar al del complejo Ni(II) de partida. Estos resultados muestran que la naturaleza del reductor modifica significativamente la especiación y reactividad del sistema.

REFERENCIAS

[1] Raab, T.J.; Doyle, A.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 33991–34000.