

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN
DE 2-METIL-3-BUTENONITRILO CON COMPLEJOS
DEL TIPO [(P-P)NI(η^2 -NITRILO)]”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

PRESENTA

ARELI FLORES GASPAR

México, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Martha Eva de los Angeles Rodríguez Perez
Vocal	Prof. Graciela Edith Müller Carrera
Secretario	Prof. Juventino García Alejandre
1er. Suplente	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
2º. Suplente	Prof. David Morales Morales

Sitio donde se desarrollo el tema:

**Laboratorio 304, 3er. Piso. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
Facultad de Química.**

Asesor: Juventino García Alejandre

Sustentante: Areli Flores Gaspar

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar agradeciendo a mis padres Rafael y Juanita por el apoyo que me han brindado para que haya podido completar mi carrera, por que siempre me han apoyado en todo momento, espero que este triunfo lo sientan tan suyo como mió. A mi hermano Rafael, por que espero ser un buen ejemplo para él.

Agradezco al Dr. Juventino García Alejandre por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo y por el apoyo que siempre me ha dado, a mis compañeros del laboratorio 304: Beto Acosta, Jorge T., Carmela, Betochí, Marco Gianni, Paulina Pinedo, Alma y Ana.

A mis amigos Carmen, Laura, Alejandra, Ángel y Jannú, les agradezco su apoyo y paciencia durante la carrera, por el buen equipo que formamos y que nos permitió salir adelante y además por que el estar con ustedes, los días de escuela se hicieron mejores.

También, comparto este triunfo con mis amigos Jorge Cruz, Adiana Leticia, Eric, Paul Eduardo, Lalo, Norma, Oscar, Beto (laboratorista), Maria Eugenia, Isela, Ofelia, Paola por estar conmigo en todo momento.

Finalmente, agradezco a todas aquellas personas que de algún modo, han contribuido para que este momento llegara, incluyéndome, ya que he puesto mucha dedicación y empeño para completar esta meta.

*A mis padres Rafael Flores Navarro,
Juanita Gaspar Llandez
y a mi hermano Rafael Flores Gaspar.*

Índice

Abreviaturas

1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1 Activación del enlace C-CN con Ni.....	4
2.2 Activación del enlace C-CN e isomerización en cianoolefinas	7
2.3 Proceso de obtención de AdN.....	10
2.4 Mecanismo de hidrocianación de butadieno	12
2.5 Mecanismo de isomerización de 2M3BN a 3PN.	14
2.6 Complejos de Ni con ligantes donadores por fósforo empleados en la reacción de isomerización de 2M3BN.....	16
2.6.1 Fosfinas	17
2.6.2 Fosfonitos	22
2.6.3 Fosfitos	23
2.7 Isomerización de 2M3BN en medio acuoso y líquidos iónicos.....	24
2.8 Uso de ácidos de Lewis en la activación del enlace C-CN y en la isomerización de cianoolefinas.....	27
3. Objetivo general y particular	28
4. Hipótesis.....	29
5. Parte experimental	
5.1 Metodología e instrumentación.	30
5.2 Síntesis de [(P-P)NiCl ₂]	33
5.3 Síntesis de [(P-P)Ni(μ-H) ₂]	33
5.4 Síntesis de [(P-P)Ni(η ² -C,C-4PN)]	34
5.5 Reacción de isomerización de 2M3BN.....	34

6. Resultados y Discusión	
6.1 Síntesis y caracterización de precursores del tipo [(P-P)Ni(4PN)]	37
6.2 Reacción de isomerización de 2M3BN.....	46
6.2.1 Condiciones estequiométricas	47
6.2.2 Condiciones catalíticas	48
6.2.3 Efecto del disolvente y la temperatura	50
6.2.4 Efecto del “sembrado” de un nitrilo lineal	52
6.2.4.1 “Sembrado” de 4PN	52
6.2.4.2 “Sembrado” de 3PN	53
6.2.5 Efecto de ácidos de Lewis	55
6.2.5.1 Ácidos de Lewis con boro	55
6.2.5.2 Ácidos de Lewis halogenados.....	58
7. Conclusiones	60
8. Referencias bibliográficas.....	62

ABREVIATURAS

AdN	Adiponitrilo
(+)-BDPMCH	Bis(difenilfosfino)-[(1R,2R)-1,2-ciclohexano-diil(metileno)]
BEt ₃	Trietilborano
bpy	Bipiridina
B(t-secBu) ₃	Trisecbutil-borano
t-Bu	Tertbutilo
°C	Grados Celsius
(+)-CBD	[(+)-1S, 2S]- <i>trans</i> -bis(difenilfosfinometil)-1,2-ciclobutano
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CG	Cromatografía de gases
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
COD	1-4-ciclooctadieno
dcype	Bis-diciclohexilfosfinoetano
dippe	Bis-diisopropilfosfinoetano
dtbpe	Bis-diterbutilfosfinobutano
dppb	Bis-difenilfosfinobutano
DPPX	α,α' -difenilfosfino-o-xileno
ESN	Etilsuccinonitrilo
Et	Etilo
HCN	Ácido cianhídrico
Hz	Hertz
ⁿ J _{X-Y}	Constante de acoplamiento a n enlaces entre los núcleos X-Y
η	hapticidad
2M3BN	2-metil-3-butenonitrilo
E-2M2BN	E-2-metil-2-butenonitrilo
Z-2M2BN	Z-2-metil-2-butenonitrilo
mmol	milimol
Me	metilo

MGN	2-Metilglutaronitrilo
Neat	reactivo es a su vez disolvente
n-Pr	n-propilo
i-Pr	isopropilo
2PN	2-pentenitrilo
3PN	3-pentenitrilo
4PN	4-pentenitrilo
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TFSI	Bis(trifluorometilsulfonil)imida
THF- <i>d</i> ₈	Tetrahidrofurano deutereado
Tol- <i>d</i> ₈	Tolueno deutereado
TPPMSNa	(<i>m</i> -sufofenil)fosfina de sodio

1. INTRODUCCIÓN.

La activación y funcionalización de enlaces relativamente inertes es un campo muy amplio de investigación que tiene como fin facilitar la obtención de productos que, por métodos convencionales tienen una difícil preparación. El presente trabajo de tesis, trata el estudio de la activación del enlace C-CN en cianoolefinas basándose en el trabajo previo del grupo de investigación.

Los compuestos orgánicos que contienen el grupo nitrilo (-CN) son comercialmente importantes por que pueden ser convertidos en una gran variedad de grupos funcionales, tales como, ácidos carboxílicos, aminas y amidas.

Por ejemplo, la hidrogenación de dinitrilos a amidas provee importantes intermediarios como las poliamidas $(-\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{NHCO}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2-)$, que se definen como una cadena larga que tiene grupos amidos recurrentes como partes integrantes de la cadena principal del polímero y que puede recibir la forma de un filamento¹.

Una de las poliamidas más importantes a nivel industrial dado sus extraordinarias propiedades mecánicas (tenacidad, flexibilidad, elasticidad y resistencia), es el nylon 6,6 el cual se obtiene por una reacción de condensación entre el ácido adípico y la 1,6-hexanodiamina, ésta última obtenida por la hidrogenación de AdN.

Figura 1.

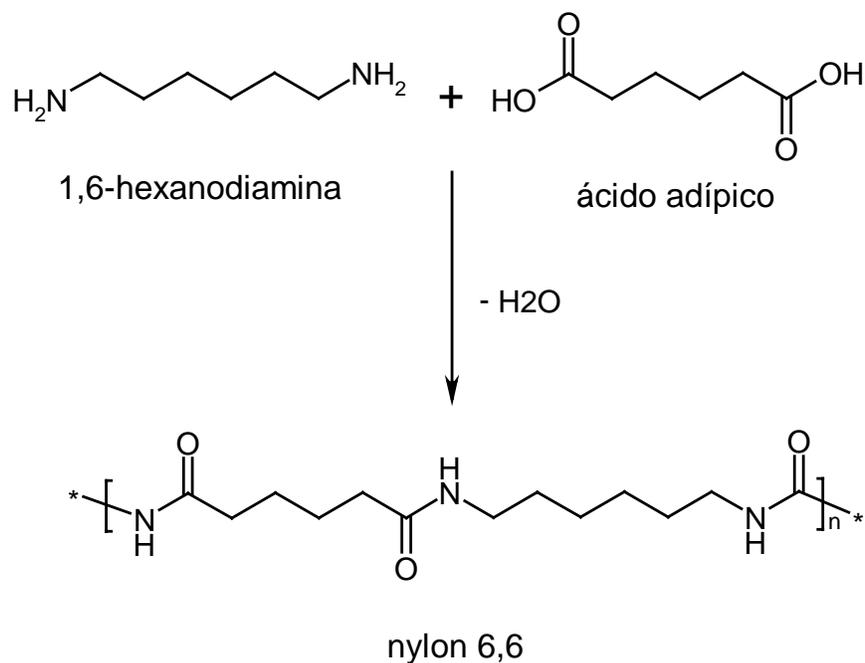


Figura 1. Síntesis de nylon 6,6.

El proceso anterior fue desarrollado durante 1930 por Dupont y desde entonces la obtención de AdN ha sido considerada industrialmente importante. De este proceso se han realizado estudios químicos y mecanísticos², los cuales han contribuido al avance de la química organometálica del níquel y de otros metales de transición en el campo de la catálisis homogénea.

Como se explica mas adelante, el proceso de obtención de AdN se lleva a cabo siguiendo la ruta mostrada en la Figura 2 donde se observa que la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN es un paso clave en el proceso y debido a eso su estudio ha sido de gran interés.

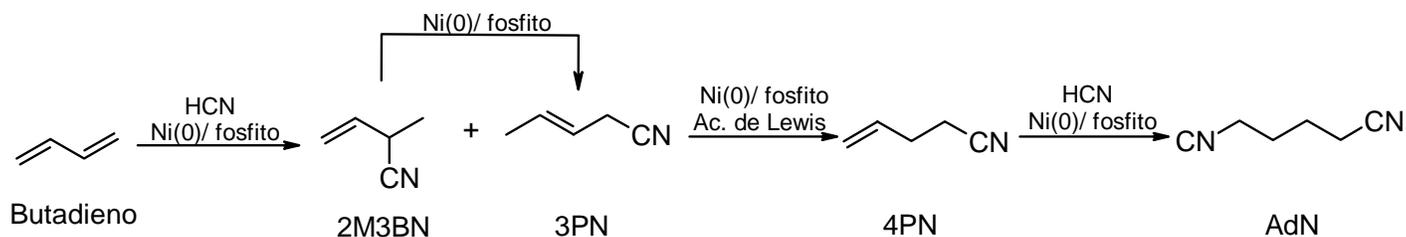


Figura 2. Preparación industrial de AdN

Con el propósito de contribuir al estudio de la reacción de isomerización del nitrilo ramificado 2M3BN al nitrilo lineal 3PN o 4PN, en este trabajo de tesis se presenta un panorama general de la activación de enlaces C-CN con Ni y los estudios relacionados con la isomerización de 2M3BN.

Además se presenta la síntesis y caracterización de tres nuevos precursores del tipo [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)], donde (P-P)= Bis-diciclohexilfosfinoetano (dcype), Bis-ditertbutilfosfinoetano (dtbpe) y Bis-diisopropilfosfinoetano (dippe), los cuales fueron evaluados en dicha reacción de isomerización, bajo condiciones catalíticas y estequiométricas.

Posteriormente se evaluó el efecto de la temperatura, el disolvente, el “sembrado” de un nitrilo lineal y ácidos de Lewis en la reacción de isomerización de 2M3BN.

2. ANTECEDENTES

2.1 ACTIVACION DEL ENLACE C-CN CON Ni.

El término activación ha sido empleado para describir la condición en la cual un enlace estable es roto o funcionalizado. La activación de enlaces fuertes y poco reactivos como C-H, C-C, C-O, C-F, C-Cl, C-Si, Si-Si e incluso N-N, ha sido estudiada y se ha observado que puede ser lograda mediante el uso de metales de transición³.

Un ejemplo de lo anterior es el dímero [Ni(dippe)H]₂, el cual es capaz de activar el enlace C-S en tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos⁴, el enlace C-C en bifenilenos⁵, acetilenos⁶ y el enlace C-CN en arilnitrilos⁷, alquilnitrilos⁸ y nitrilos heterociclicos⁹.

En el caso específico de la activación del enlace C-CN, Figura 3, el dímero de níquel que es una fuente de Ni(0), actúa inicialmente coordinándose η^2 al triple enlace C \equiv N por el fragmento “[Ni(dippe)]”, y después, ya sea bajo condiciones térmicas o fotoquímicas da los productos de adición oxidativa de Ni(II). Cuando el enlace C-CN se encuentra en arilnitrilos, el proceso de adición oxidativa puede llegar a ser reversible⁷.

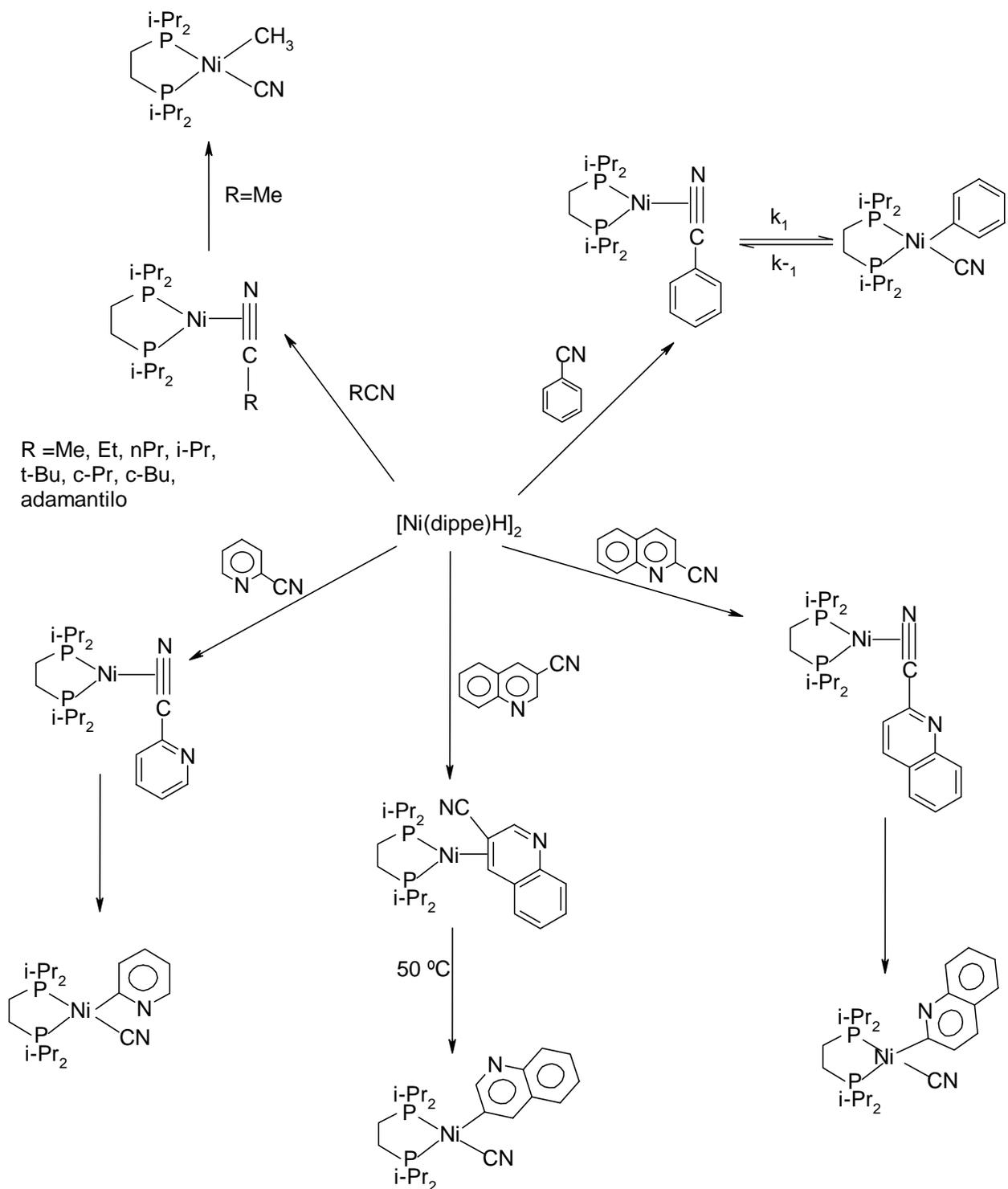


Figura 3. Activación del enlace C-CN en arilnitrilos, alquilynitrilos y nitrilos heterocíclicos empleado el catalizador $[\text{Ni(dippe)}(\mu\text{-H})_2]^{7,8,9}$.

Otro complejo de Ni(0) empleado en la activación del enlace C-CN en arilnitrilos (*o*-dicianobenceno y *p*-dicianobenceno) es el $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{COD})]^{10}$. Este complejo, al igual que el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$, da los productos de adición oxidativa, pero en este caso la reacción no es reversible. Para promover la eliminación reductiva, se necesitó de la coordinación de una molécula electrodonadora como el acrilonitrilo y de un ácido protónico como el HCl¹¹, Figura 4.

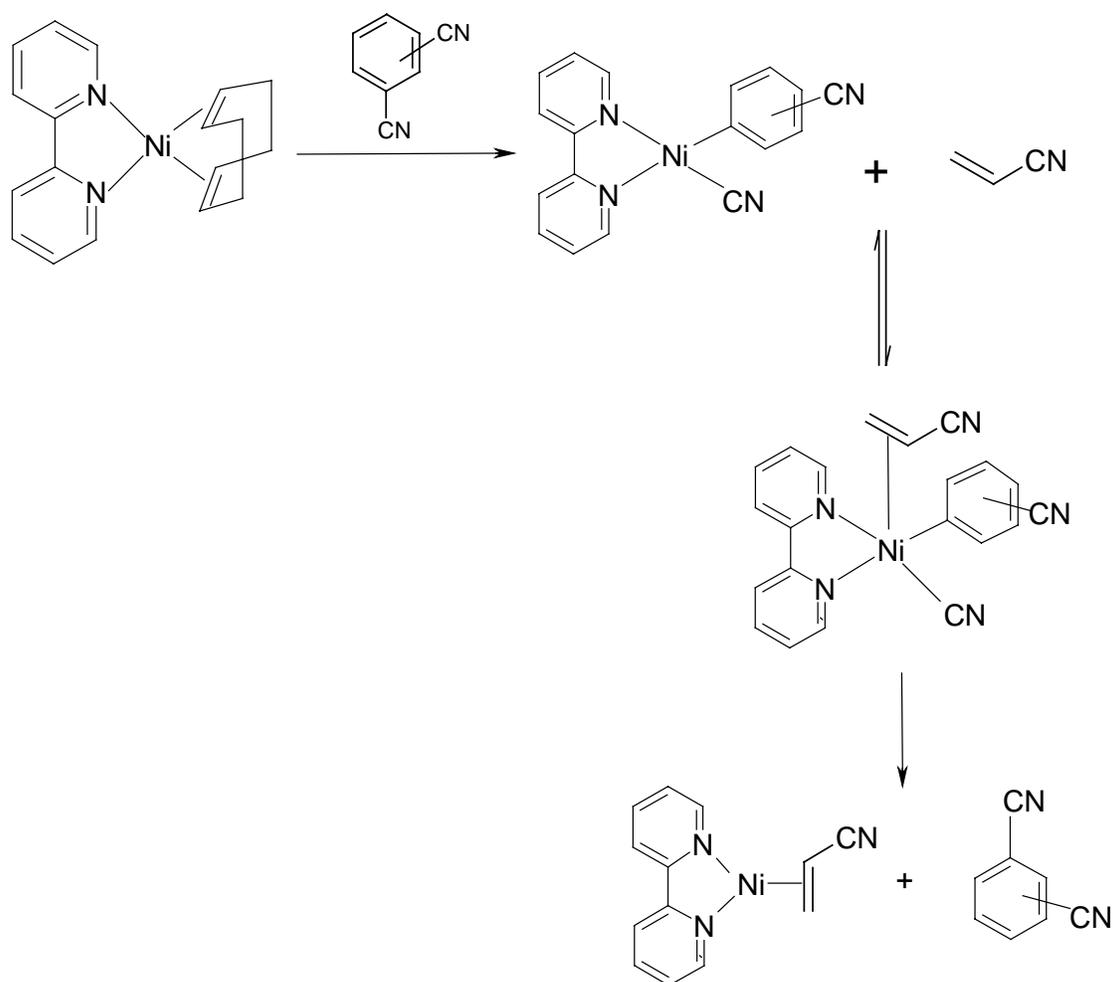


Figura 4. Activación del enlace C-CN en arilnitrilos empleado $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{COD})]^{10, 11}$.

2.2 ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-CN E ISOMERIZACIÓN EN CIANOOLEFINAS

La activación del enlace C-CN en cianoolefinas también ha sido estudiada¹², un ejemplo es que empleando el dímero $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$, en presencia de cianuro de alilo, da como resultado la formación del complejo $\eta^2\text{-C,C}$ (A). Una vez unido el metal al enlace C=C se presenta una activación competitiva de los enlaces C-H y C-C, Figura 5¹³.

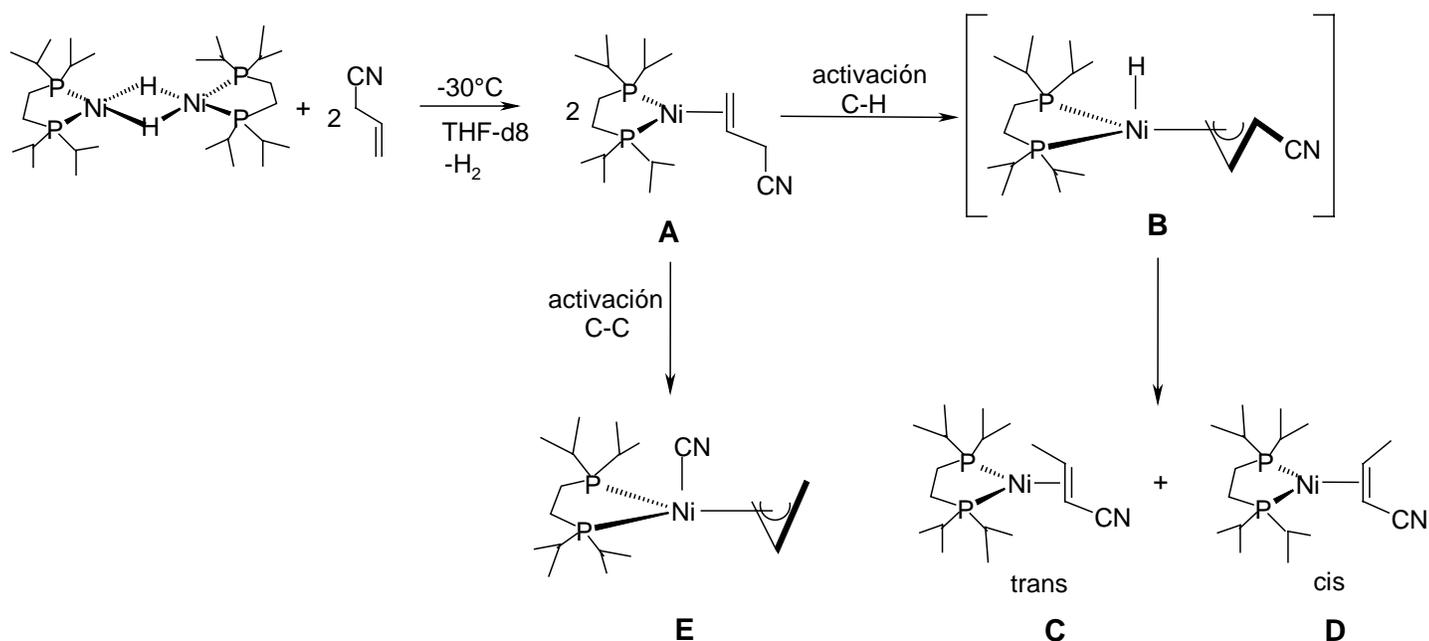


Figura 5. Activación competitiva del enlace C-H y C-CN en cianoolefinas.

En disolución de THF-d_8 y a 20°C , el complejo $\eta^2\text{-C,C}$ (A), da lugar a la formación de dos nuevas especies que son los isómeros $\eta^2\text{-C,C}$ *trans* (C) y *cis* (D) del crotonitrilo, éstas son obtenidas a partir del intermediario (B), el cual sigue un proceso de isomerización vía especies alilo, donde el doble enlace se encuentra

en posición conjugada con el grupo ciano, las especies C y D, son termodinámicamente más estables que el cianuro de alilo (B) por 4-5 kcal/mol, debido a la conjugación de los enlaces C=C y C≡N. Esta isomerización es propuesta vía la activación del enlace C-H, en la que interviene el intermediario de hidruro de Ni(II).

Una especie adicional (E), es observada por RMN, mostrando la existencia de un complejo π -alilo que fue señalado como el producto de la activación C-CN [(dippe)Ni(π -alilo)CN] (C), la cual fue caracterizada por difracción de rayos X de monocristal, ver Figura 6, revelando que es una estructura piramidal donde el grupo ciano ocupa la posición apical. Aunque el compuesto es estable en atmósfera inerte, al encontrarse en disolución de THF- d_8 , éste se convierte totalmente en los isómeros *trans* y *cis* del acrilonitrilo, lo cual implica que la ruptura del enlace C-CN sea reversible.

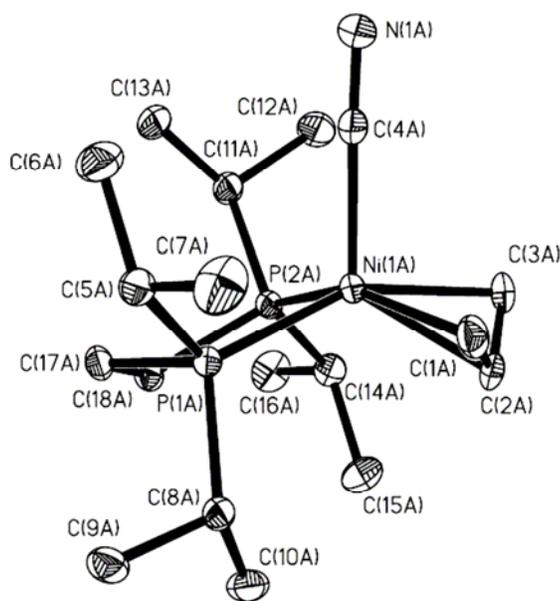


Figura 6. Estructura de Rayos X del complejo [(dippe)Ni(π -alilo)CN]

Se evaluaron los valores de las constantes de reacción definidas en la Figura 7, mostrando que a temperatura ambiente la activación del enlace C-CN ocurre mas lentamente que la activación del enlace C-H, favoreciéndose así, la formación de los isómeros *trans* y *cis* del crotonitrilo. Conforme se aumenta la temperatura, el producto de la activación del enlace C-CN se forma con mayor rapidez, sin embargo éste desaparece completamente después de 3 horas a 50 °C. De acuerdo a lo anterior se puede decir que, la activación del enlace C-C es termodinámicamente menos favorable que la activación del enlace C-H, sin embargo es cinéticamente competitivo al aumentar la temperatura.

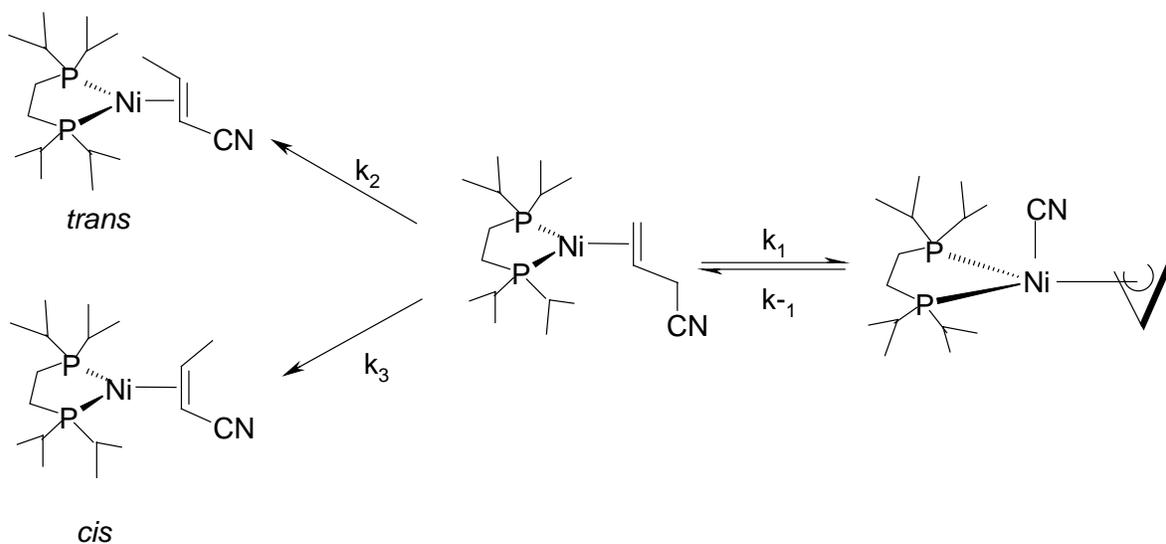


Figura 7. Efecto de la temperatura en la activación del enlace C-H y C-CN

2.3 PROCESO DE OBTENCIÓN DE ADIPONITRILO

El proceso de hidrocianación se define como la adición de HCN a sustratos insaturados, este método no es el único existente para producir compuestos organonitrilo, pero es el más fácil y económico.

La adición de HCN a aldehídos y cetonas es lograda por medio de catálisis básica, así como la adición de HCN a alquenos activados, por medio de una adición de Michael. Sin embargo, la adición de HCN a alquenos y dienos no activados es lograda de una mejor manera con el uso de catalizadores que contengan metales de transición.

Industrialmente, la síntesis de AdN se realiza a partir de una doble hidrocianación de butadieno en la que se utilizan complejos de Ni(0)/fosfito ($[\text{Ni}(\text{P}(\text{OAr})_3)_4]$) como catalizador y se realiza en fase homogénea, Figura 8.

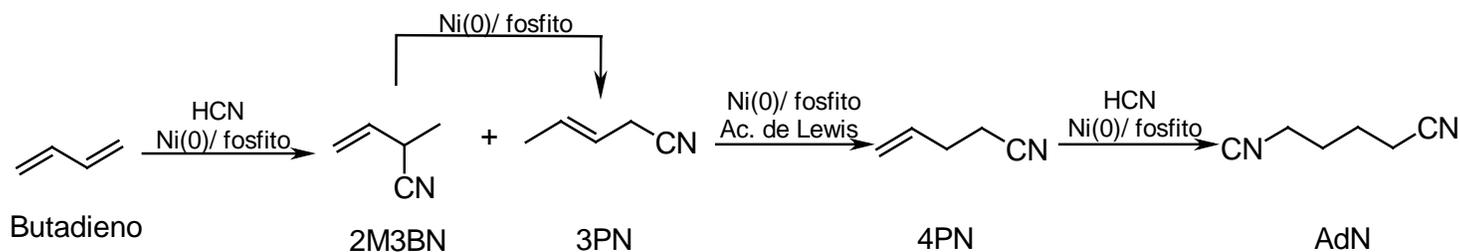


Figura 8. Preparación industrial de AdN

Una primer molécula de HCN es adicionada al butadieno en presencia del catalizador de Ni(0)/fosfito a una temperatura de 70 °C, para dar una mezcla en proporción 2:1 del isómero lineal 3PN (producto de adición Markonikov) y del isómero ramificado 2M3BN (producto de adición anti-Markonikov), respectivamente.

El nitrilo ramificado 2M3BN necesita o puede ser isomerizado posteriormente al nitrilo lineal 3PN empleando el catalizador de Ni(0)/fosfito. El nitrilo lineal 3PN a su vez se isomeriza a la cianoolefina terminal 4PN, utilizando el mismo catalizador de Ni(0)/fosfito y ácidos de Lewis, para efectuar la isomerización del doble enlace, (Figura 8).

Finalmente, la adición selectiva de una segunda molécula de HCN al 4PN, a una temperatura de 20 °C, da origen al producto de adición anti-Markonikov 1,4- dicianobutano (AdN) y los siguientes subproductos: MGN (1), ESN (2) y 2PN (3), Figura 9.

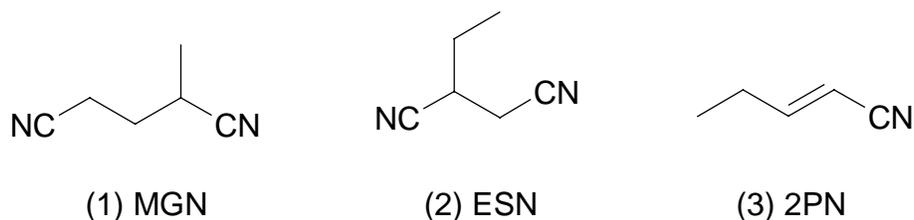


Figura 9. Subproductos de la adición de HCN a 4PN

El desarrollo del proceso de obtención de adiponitrilo ha tenido un considerable impacto en la generación de nuevos conocimientos en la química organometálica, el descubrimiento de que, ciertos complejos de Ni(0) catalizan la reacción de hidrocianación de butadieno, da pie al extenso campo de estudio de este proceso.

En particular, el estudio del comportamiento de complejos de níquel donde los ligantes son fosfinas terciarias o fosfitos sustituidos, ha sido desarrollado recientemente, demostrando que los ligantes de fósforo tienen la habilidad de estabilizar compuestos de Ni(0) debido a los importantes efectos estéricos que estos pueden presentar.

Debido a que la formación de 2M3BN durante el proceso es indeseable, por que su directa hidrocianación no da el producto deseado (AdN), se han desarrollado estudios para lograr su isomerización a 3PN, mediante la activación del enlace C-CN.

2.4 MECANISMO DE HIDROCIANACION DE BUTADIENO.

Como se mencionó anteriormente, al realizar la primera reacción de hidrocianación del butadieno se obtienen dos productos, 2M3BN y 3PN. El producto deseable es el isómero lineal ya que a partir de éste se obtiene el 4PN, que por una segunda reacción de hidrocianación, proporciona el AdN, contrario a lo que ocurre con el 2M3BN.

ligante del complejo hidruro-níquel-ciano da origen a una especie de 16 electrones altamente reactiva (3), que en presencia de butadieno da el complejo π -alilo (4). El acoplamiento del -CN al carbono 3 del complejo 1-metilalilo forma el compuesto tricoordinado $[L_2Ni(\eta^2-C,C-3PN)]$ (5), posteriormente la adición de un ligante al compuesto anterior da origen al compuesto tetracoordinado $[L_3Ni(\eta^2-C,C-3PN)]$ (7) y finalmente por una reacción de eliminación se libera el 3PN regenerando la especie catalíticamente activa (1).

Por otro lado, si el acoplamiento del -CN se da en el carbono 1 del 1-metilalilo se forma el compuesto $[L_2Ni(\eta^2-C,C-2M3BN)]$ (6), el cual al adicionar un molécula de ligante da origen al compuesto $[L_3Ni(\eta^2-C,C-2M3BN)]$ (8), que finalmente por eliminación se libera el 2M3BN y regenera la especie catalíticamente activa (1).

2.5 MECANISMO DE ISOMERIZACION DE 2M3BN A 3PN

Una vez que se obtiene el isómero 2M3BN, éste necesita ser isomerizado a 3PN, el mecanismo propuesto para este proceso, en base a cálculos teóricos¹⁵, es el mostrado en la Figura 11, el cual ocurre a través de los siguientes pasos:

- 1) Coordinación del centro metálico a la doble ligadura del η^2-C,C del 2M3BN,
- 2) Ruptura del enlace C-CN y la formación de la especie σ -alilo, en este paso, la doble ligadura migra y hay una adición oxidativa del grupo -CN al centro metálico.

- 3) Formación del complejo π -alilo,
- 4) Formación de otra especie σ -alilo
- 5) Acoplamiento del C-CN, mediante eliminación reductiva, para formar el complejo de coordinación η^2 -C,C del 3PN y
- 6) Eliminación de 3PN.

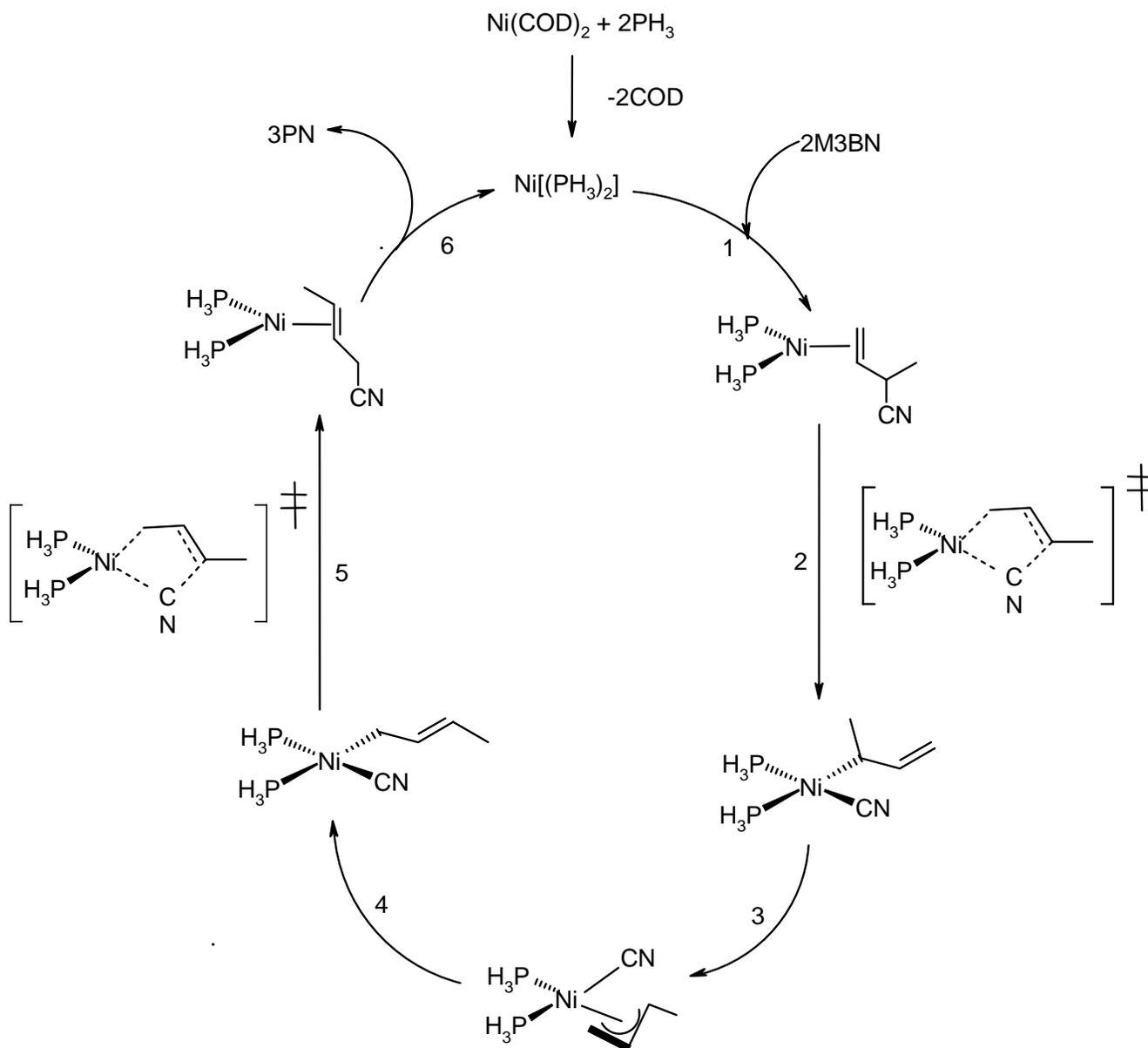


Figura 11. Mecanismo de isomerización de 2M3BN a 3PN.

2.6 COMPLEJOS DE Ni CON LIGANTES DONADORES POR FOSFORO EMPLEADOS EN LA REACCION DE ISOMERIZACION DE 2M3BN A 3PN.

Una de las razones para emplear ligantes fosforados es su capacidad para estabilizar compuestos metálicos con estado de oxidación bajo, debido a los efectos electrónicos (σ y π) y estéricos de los ligantes fosforados, ver Figura 12, ambos vinculados con el tipo de sustituyentes que presente el fósforo (donador o aceptor), además presentan la gran ventaja de poder ser estudiados por monitoreo de ^{31}P -RMN.

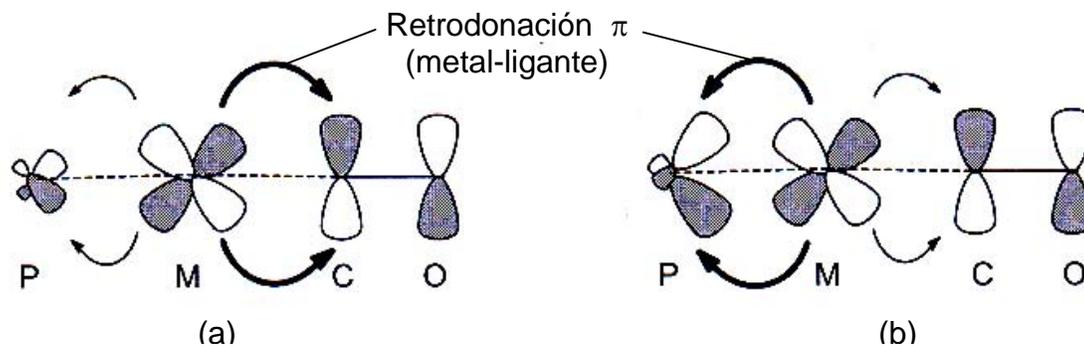


Figura 12. Efectos electrónicos de los ligantes σ -donador (a) y π -aceptor (b).

Por ejemplo, al medir las frecuencias de enlace en complejos $\text{NiL}(\text{CO})_3$, donde L= ligante fosforado, se ha visto que cuando se trata de un ligante σ -donador, éste proporciona una gran cantidad de densidad electrónica que el metal puede emplear para coordinarse al CO vía retrodonación (observando en IR una frecuencia baja en el enlace CO); si el ligante que se une al metal es π -aceptor entonces éste competirá en retrodonación con el CO (observándose en IR valores altos de frecuencia en el enlace CO).

2.6.1 FOSFINAS

Para lograr la isomerización de 2M3BN a 3PN se han empleado diferentes catalizadores utilizando fosfinas (PPh_3 y dppb) como ligantes auxiliares¹⁵. En el caso de la PPh_3 , se ha informado que la reacción es llevada a cabo adicionando $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (1 equivalente) a una mezcla de 2M3BN (110 equivalentes) y PPh_3 (10 equivalentes), la mezcla se agitó a 100 °C durante 3 horas, observando por CG un 96% de conversión del sustrato y la formación de 81% de 3PN, Figura 13.

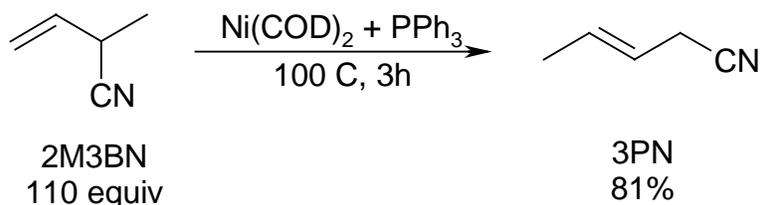


Figura 13. Reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN empleando PPh_3 ¹⁵.

El mismo experimento se realizó empleando tolueno- d_8 como disolvente, observando que la conversión del sustrato disminuye a 85%. Los productos orgánicos son claramente identificables por ^1H -RMN, mientras que el espectro de RMN- ^{31}P muestra un par de dobletes en 32.6 y 23.9 ppm con $J_{\text{P-P}}=103$ Hz que se asignaron a la presencia del complejo alil-cianuro $[\text{Ni}(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$, Figura 14.

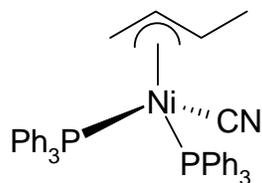


Figura 14. Complejo alil-cianuro $[\text{Ni}(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$

Los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción en las siguientes condiciones: $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/2\text{M3BN}/\text{dppb}$ en proporción 1/110/1.3 respectivamente, da como resultado una conversión de 2M3BN de 96% y la formación de 3PN en un 90%, observando también la formación del intermediario π -alilo, el cual pudo ser aislado al emplear la dppb, Figura 15.

La estructura del intermediario π -alilo obtenida por rayos X de monocristal muestra una pirámide trigonal alrededor del centro metálico que confirma la ruptura del enlace C-CN del sustrato 2M2BN y la formación del enlace Ni-CN análogo al observado en los arilnitrilos⁷.

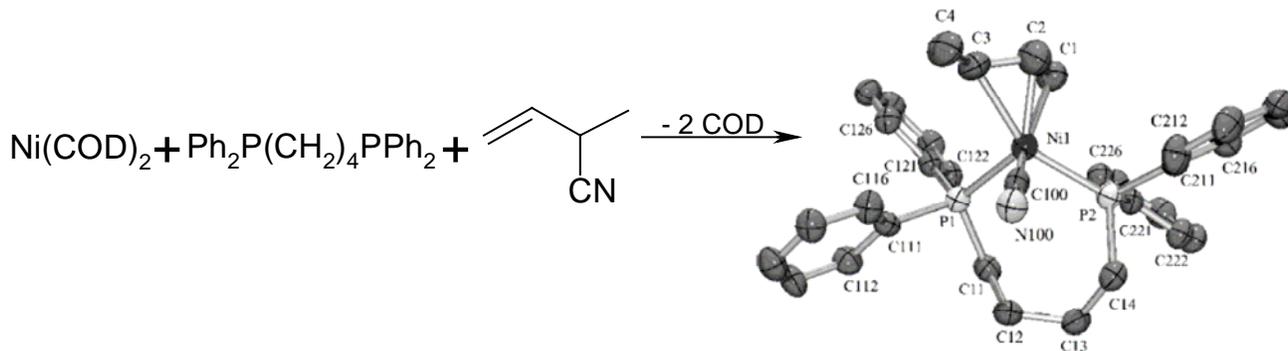


Figura 15. Intermediario $[\text{Ni}(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})(\text{dppb})]^{15}$.

El intermediario $[\text{Ni}(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})(\text{dppb})]$ se probó como catalizador, sin adicionar fosfina alguna, bajo las mismas condiciones de reacción (3 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$) y en los resultados se observa que la selectividad hacia el 3PN es de 83% con un 97% de conversión del sustrato.

Otras fosfinas empleadas son las DPPX, (+)-BDPMCH y (+)-CBD¹⁶, Figura 16, con las que se obtienen valores de conversión mayores al 90% y una obtención superior al 80% de isómeros lineales (3PN y 4PN).

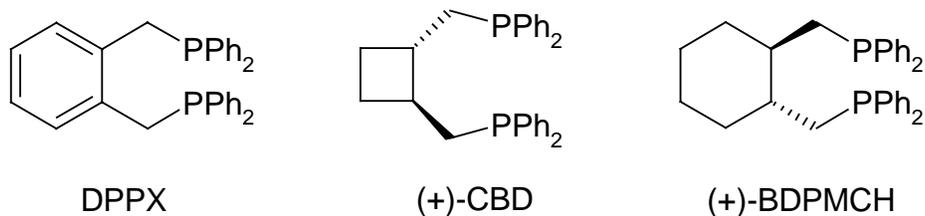


Figura 16. Fosfinas empleadas en la reacción de isomerización de 2M3BN

También se ha explorado la capacidad de isomerización de algunos complejos de níquel con ligantes difosfina como Xantphos, DBP-Xantphos, t-Bu-Xantphos, POP-Xantphos¹⁷ y DPE-phos¹⁸, Figuras 17 y 18.

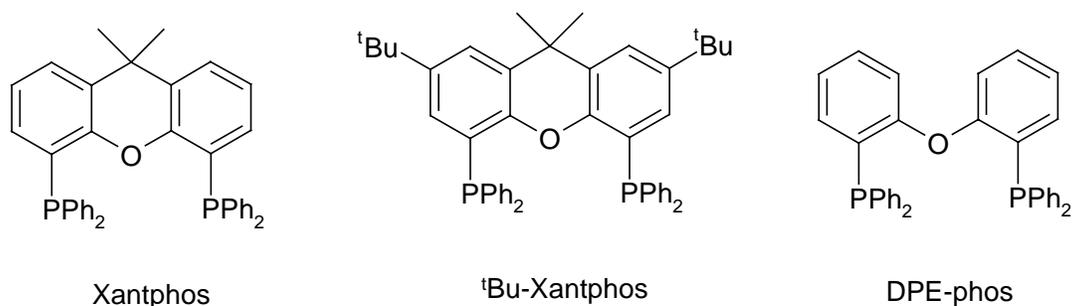


Figura 17. Difosfinas empleadas en la reacción de isomerización de 2M3BN.

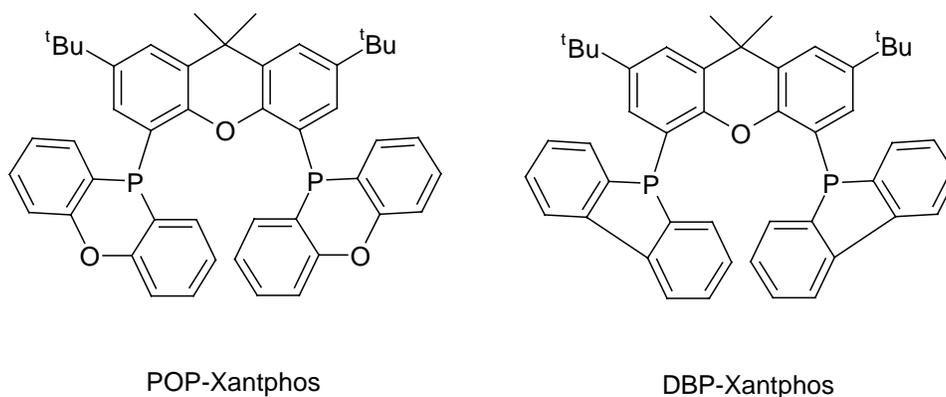


Figura 18. Difosfinas empleadas en la reacción de isomerización de 2M3BN.

En todos los casos, las reacciones se llevaron a cabo empleando $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ como precursor catalítico obteniendo los resultados listados en la Tabla 1. El hecho de modificar el esqueleto del ligante Xantphos produce que el valor de conversión de sustrato mas alto (97.9%) se obtenga con el ligante más flexible (t-Bu-Xantphos), mientras que el valor mas bajo (31%) se obtiene con el ligante más rígido (DBP-Xantphos), sin embargo, la mejor selectividad hacia el producto lineal 3PN (71%) es obtenida con la POP-Xantphos.

Tabla 1. Isomerización de 2M3BN empleando ligantes difosfina.

Ligante	Conversión (%)	Rendimiento 3PN (%)	Selectividad 3PN (%)	Selectividad 2M2BN (%)	Selectividad 2PN (%)
Xantphos ^a	97.5	73.1	75.0	7.9	19.9
DBP-Xantphos ^b	30.6	9.9	32.5	7.9	59.6
t-Bu-Xantphos ^b	97.9	63.3	64.7	7.9	27.6
POP-Xantphos ^b	89.0	63.5	71.4	3.6	25.1

^a $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{ligante}/2\text{M3BN}$, 1/1.5/40, 90 min, 90 C, 1 mL tolueno.

^b $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{ligante}/2\text{M3BN}$, 1/0.5/40, 1 hr, 90 C, 1 mL tolueno.

El uso de la DPE-phos y ZnCl_2 , permite que el intermediario π -alilo pueda ser aislado, como en el caso de la dppb, Figura 19, los rayos X de monocristal de este compuesto muestran una estructura descrita como pseudo-tetraédrico, confirmando la formación del enlace Ni-CN proveniente de la ruptura del enlace C-CN del sustrato ramificado 2M3BN¹⁸.

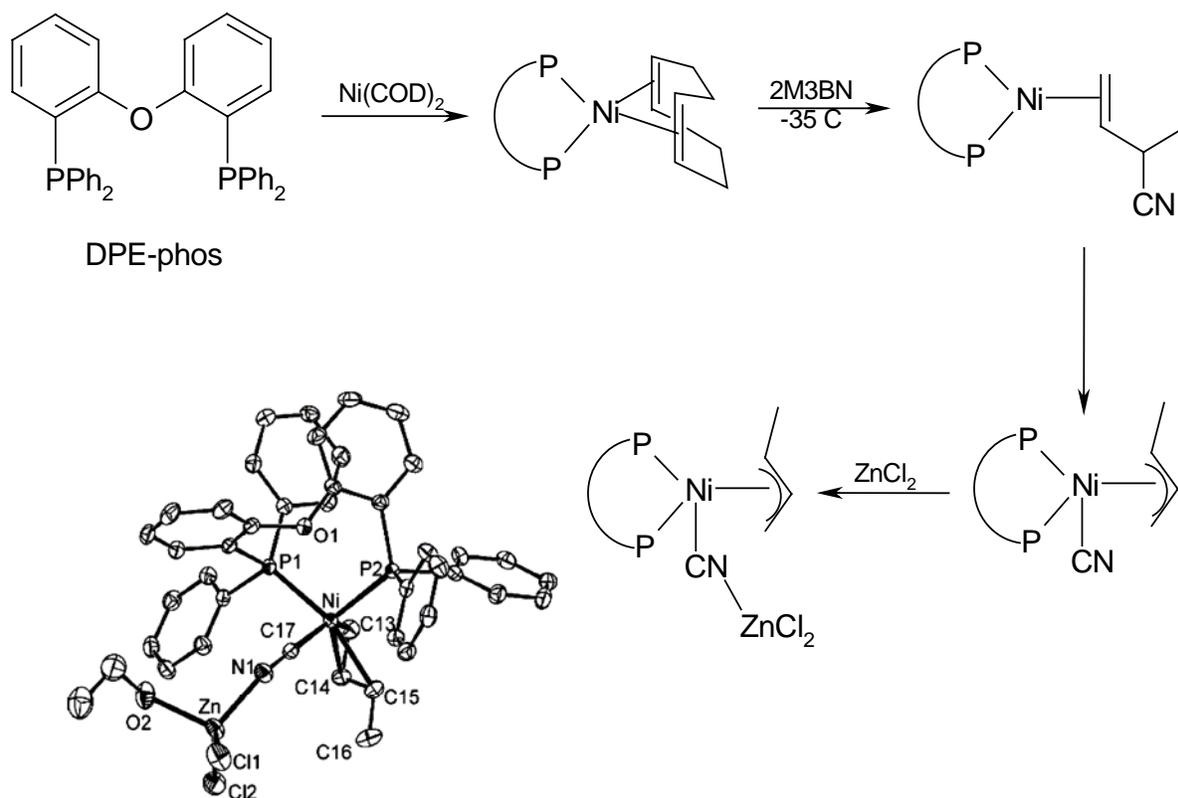


Figura 19. Intermediario π -alilo empleando dppb y ZnCl_2 ¹⁸.

Otra difosfina empleada en la reacción de isomerización 2M3BN es la dppf (bis-difenilfosfinaferroceno)¹⁹, con la que se ha visto un 100% de conversión de sustrato (110 equivalentes) y una selectividad del 83% hacia el 3PN, empleando $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ como precursor catalítico y llevando a cabo la reacción a 100°C

durante 2.5 horas. Al adicionar un ácido de Lewis a la reacción anterior se observa una disminución en la conversión del sustrato y se logra aislar el complejo π -alilo, obteniéndose la estructura de rayos X de monocristal, la cual describe una pirámide cuadrada alrededor del centro metálico con el ligante CN en la posición apical, Figura 20.

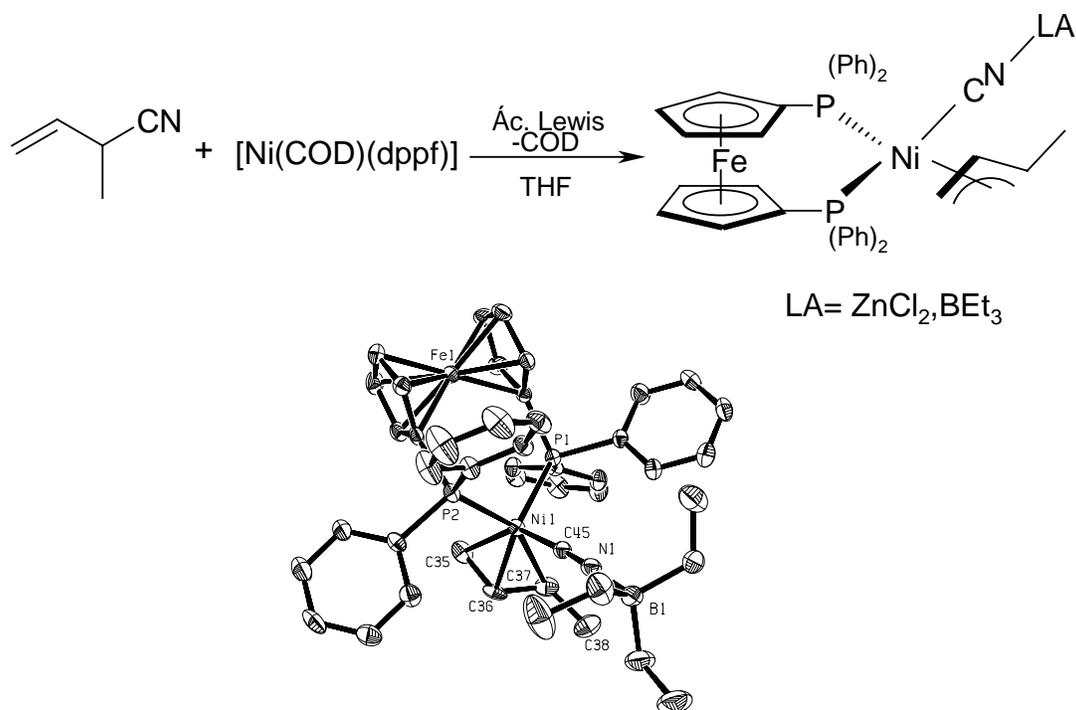


Figura 20. Uso de ácidos de Lewis para aislar el complejo π -alilo¹⁹.

2.6.2 FOSFONITOS

Para catalizar la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN se han empleado complejos de níquel con ligantes fosfonitos con gran impedimento estérico¹⁷. El uso de estos ligantes se debe a que presentan un amplio ángulo de mordida, un número limitado de modos de coordinación y la potencial interacción del oxígeno con el centro metálico, vía el fósforo, favorece la retrodonación.

El mejor resultado de isomerización se obtuvo al utilizar el ligante mostrado en la Figura 21; la reacción se lleva a cabo adicionando el ligante difosfito (1 equivalente) al precursor catalítico $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (1 equivalente) y después de 1 hora se adiciona el sustrato 2M3BN (40 equivalentes) y se calienta 1 hr a $90\text{ }^\circ\text{C}$ empleando tolueno como disolvente. Los resultados informados son 97% de conversión del sustrato con una selectividad del 74% hacia el 3PN.

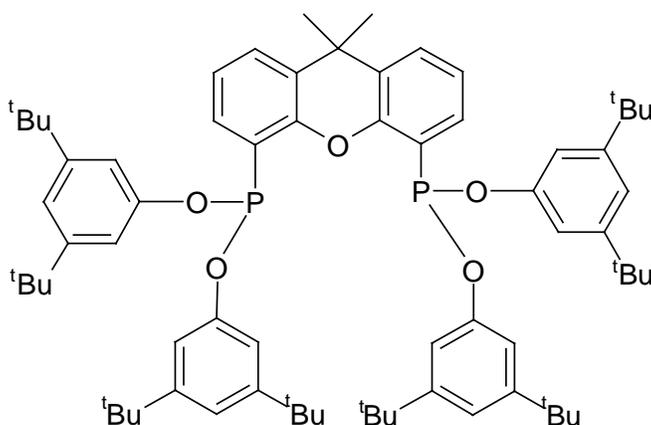


Figura 21. Ligante fosfonito empleado en la reacción de isomerización de 2M3BN

2.6.3 FOSFITOS

Otros ligantes fosforados utilizados como catalizadores en la reacción de isomerización de 2M3BN son los fosfitos²⁰, uno de ellos se ilustra en la Figura 22, obteniéndose un 95% de conversión del sustrato y un rendimiento de 85% de 3PN, llevando a cabo la reacción bajo las siguientes condiciones: $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ /ligante/2M3BN en proporción 1/3/465 respectivamente, 180 minutos a $115\text{ }^\circ\text{C}$.

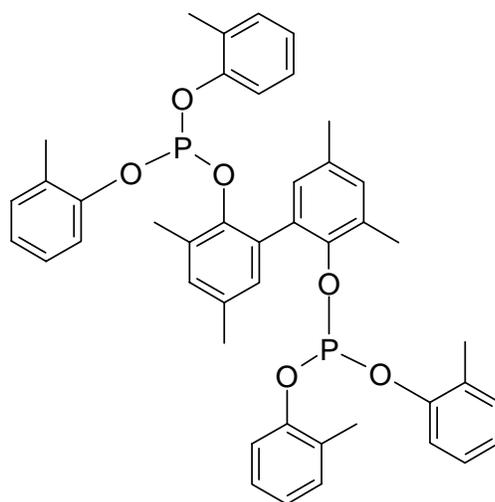


Figura 22. Ligante fosfito empleado en la reacción de isomerización de 2M3BN

2.7 ISOMERIZACIÓN DE 2M3BN EN MEDIO ACUOSO Y LIQUIDOS IONICOS.

La isomerización de 2M3BN a 3PN también ha sido estudiada en medio acuoso utilizando furilfosfinas hidrosolubles²¹. El mejor resultado es obtenido al emplear como ligante el 2,2'-fenilfosfino-bis(furil-5-fosfonato de sodio), Figura 23, obteniendo 87% de conversión del sustrato con un rendimiento de 3PN de 92 %, con una concentración de ligante de 800 mmol/Kg.

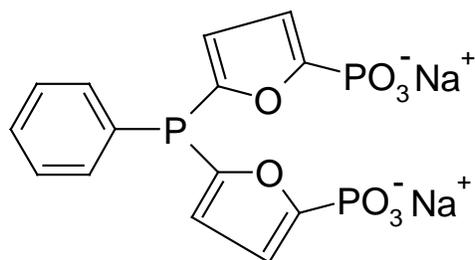


Figura 23. Ligante empleado en la isomerización de 2M3BN en medio acuoso

Una nueva modalidad empleada en catálisis homogénea es la catálisis bifásica, en este tipo de catálisis, se emplea un sistema líquido iónico/disolvente orgánico modificando los ligantes de tal manera que sean solubles en el disolvente iónico, para que se facilite la separación del catalizador y los productos al término de la reacción²².

Cuando la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN fue llevada a cabo en condiciones bifásicas, el mejor resultado fue obtenido con el sistema: $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ como precursor catalítico (1 equivalente), $[\text{TPPMSNa}]$ como fosfina aniónica (5 equivalentes) y $[\text{BMMI}][\text{TFSI}]$ /heptano como sistema de disolventes, con un 96% de conversión del sustrato y una selectividad hacia el 3PN de 82%.

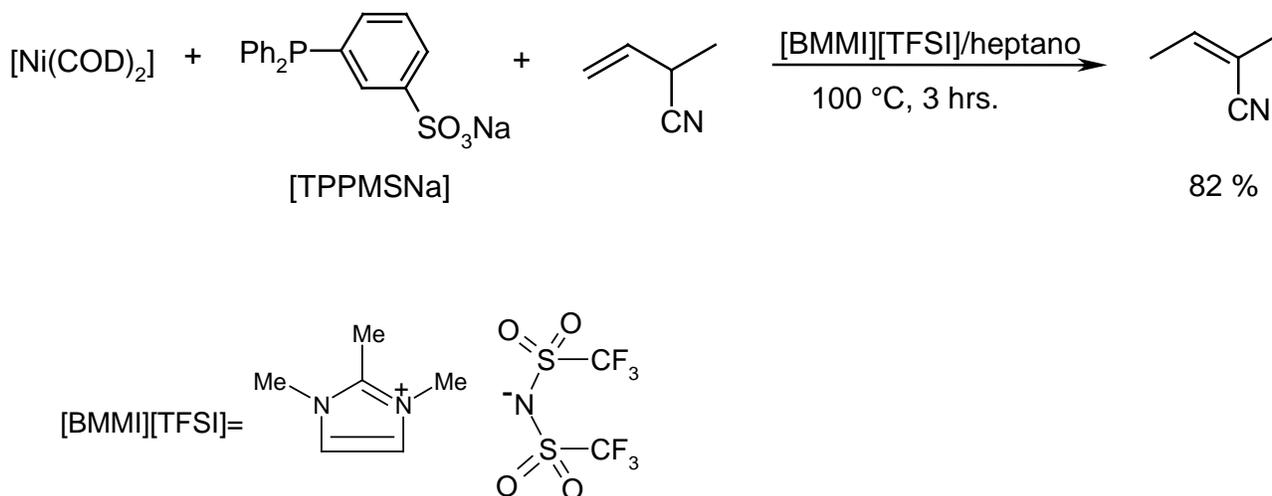


Figura 24. Isomerización de 2M3BN empleando complejos de cobalto

Muy recientemente también se ha informado la reacción de isomerización de 2M3BN en líquidos iónicos empleando complejos de cobalto, en donde se ha observado que independientemente de la naturaleza de éstos complejos y de las condiciones experimentales (presencia de $[P(OPh)_3]$ o piridina], y/o ácido de Lewis $[ZnCl_2, AlCl_3]$, disolvente orgánico o líquido iónico), solo es obtenido el isómero termodinámicamente más estable (2M2BN)²³.

Por ejemplo, el uso del complejo $NaCo(CO)_4$ y en presencia del ligante $P(OPh)_3$ proporciona una conversión del sustrato 2M3BN del 100% con una selectividad del 100% hacia el isómero 2M2BN empleado el sistema $[BMMIm][NTf_2]$ como disolventes, a una temperatura de $150^\circ C$ durante 3 horas, Figura 25.

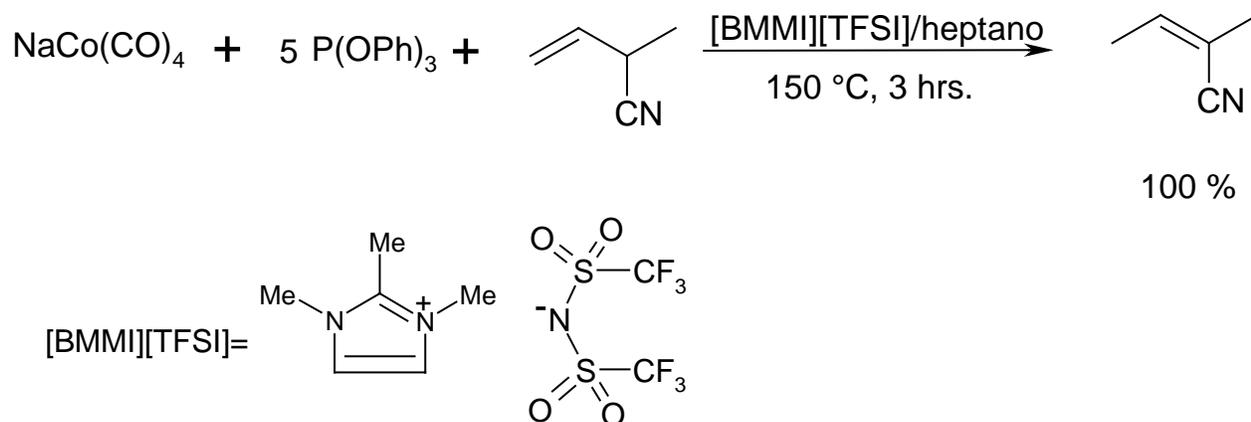


Figura 25. Isomerización de 2M3BN empleando complejos de cobalto²³.

2.8 USO DE ACIDOS DE LEWIS EN LA ACTIVACION DEL ENLACE C-CN Y EN LA ISOMERIZACION DE CIANOOLEFINAS.

Se ha informado que el uso de ácidos de Lewis en la isomerización de 2M3BN a 3PN tiene las siguientes consecuencias:

- 1) Favorecer la ruptura del enlace C-CN. Aunque previamente se mencionó que el aumento en la temperatura favorece la activación del enlace C-CN sobre la activación del enlace C-H, otra estrategia a seguir para que lo anterior sea posible es la adición de un ácido de Lewis para polarizar el enlace C-CN, vía la formación de los aductos con CN¹³, observándose que la reacción de formación del intermediario π -alilo se lleva a cabo con mayor rapidez comparado con la reacción realizada en ausencia de ácido de Lewis¹³.
- 2) Estabilización de los intermediarios π -alilo con la consecuente desactivación del catalizador. Una vez que se forma el intermediario π -alilo durante la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN, la unión del ácido de Lewis al grupo -CN puede impedir la migración de éste a la cadena hidrocarbonada inhibiendo la formación del producto deseado. Lo anterior se confirma al poder aislar los intermediarios π -alilo^{13, 18, 19}.
- 3) Promover la linearidad de los productos (obtención de mayores rendimientos de 3PN y 4PN)¹⁴.

3. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El presente proyecto busca utilizar la experiencia de nuestro grupo de investigación en el rubro de la activación de enlaces para extenderla a la activación acoplada de enlaces C-H y C-N, contribuyendo a la activación de moléculas relativamente inertes. Las aplicaciones de este tipo de reacciones en el corto y mediano plazo, son de tipo básico a nivel laboratorio o de interés académico, donde se prevé su uso en la síntesis y funcionalización de moléculas orgánicas de difícil preparación por métodos convencionales. Es importante mencionar que, a muy largo plazo, y como resultado de la potencial activación de enlaces C-H y C-CN, este tipo de reacciones pueden tener un impacto importante en procesos de obtención de materias primas mejoradas para la industria textil y de fibras, tales como en la síntesis de adiponitrilo (materia prima del nylon), pero la presente propuesta no busca una aplicación industrial en el corto plazo.

OBJETIVO PARTICULAR

Este trabajo de tesis pretende la activación de enlaces C-CN presentes en el compuesto 2-Metil-3-Butenonitrilo, mediante el uso de complejos de metales de transición en bajos estados de oxidación.

Para dicha isomerización se tratará de establecer las condiciones óptimas de reacción, enfocándose principalmente en el uso de níquel como centro metálico y ligantes auxiliares donadores de densidad electrónica por fósforo como las difosfinas alquílicas (dcype, dtbpe y dippe), mediante el uso de compuestos o precursores catalíticos del tipo [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)].

4. HIPÓTESIS

Sí se utiliza un precursor catalítico de Ni(0) con ligantes donadores de densidad electrónica como las fosfinas, entonces se favorecerá la activación del enlace C-CN y por tanto la isomerización de 2M3BN.

5. SECCION EXPERIMENTAL

5.1 METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN

Los disolventes grado reactivo adquiridos en Aldrich, fueron secados empleando sodio/benzofenona y destilados bajo flujo de argón antes de su uso. Todas las reacciones de síntesis de materias primas se realizaron utilizando las técnicas estándar Schlenk bajo la línea doble vacío/argón o empleando una caja seca, esta última se encuentra en condiciones de oxígeno y humedad altamente controladas (<1ppm).

Las difosfinas como la dcype se encuentra de forma comercial en Aldrich y se usó como fué adquirida, la dtbpe²⁴ y dippe²⁵ se sintetizaron empleando la técnica reportada en la literatura.

Los nitrilos usados se adquirieron en aldrich y fueron secados con malla molecular, el substrato 2M3BN comercial, adquirido en TCI America, contiene: 86.4% de 2M3BN, 11.1% de Z-2M2BN y 2.5% de 2PN, determinado por CG-MS, Figura 26.

Para identificar los complejos sintetizados se utilizaron disolventes deuterados (tol-d₈, THF-d₈, CDCl₃), los cuales se secaron con malla molecular. Los espectros de RMN de ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} y ¹H se obtuvieron en un equipo Varian Unity (300 MHz).

Las reacciones de isomerización de 2M3BN se montaron en viales dentro de la caja seca antes descrita y en los casos donde el calentamiento fue necesario, las reacciones respectivas se realizaron en tubos de RMN para muestras sensibles con válvula Young, los cuales se colocaron en un baño de aceite a la temperatura indicada.

El análisis cuantitativo y cualitativo de los productos de la reacción de isomerización de 2M3BN se realizó por CG-MS, Varian Saturn 3, tomando una muestra de la mezcla de reacción diluyendo en THF, Figura 26. Cabe señalar que los resultados cuantitativos obtenidos por CG-MS se corroboraron empleando ^1H -RMN para identificar la identidad de los productos formados.

El método de CG-MS empleado es el siguiente: columna capilar de 30m DB-5MS con un diámetro interno de 0.32 mm, flujo de argón de 40mL/min, calentamiento isotérmico a 35°C durante 8 minutos, seguido por un calentamiento a 11.8 °C/min durante 6.35 minutos hasta llegar a 110 °C, manteniéndose estable a esta temperatura durante 3 minutos. Todos los nitrilos presentes en la muestra son detectados durante la parte isotérmica del método

Los ácidos de Lewis sólidos (AlCl_3 , $\text{NaB}(\text{Ph})_4$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) se secaron durante 12 horas en la línea doble de vacío/argón a 10^{-3} mmHg. Los ácidos de Lewis líquidos ($\text{B}(\text{Et})_3$ y $\text{B}(\text{t-secBu})_3$), se emplearon como fueron adquiridos.

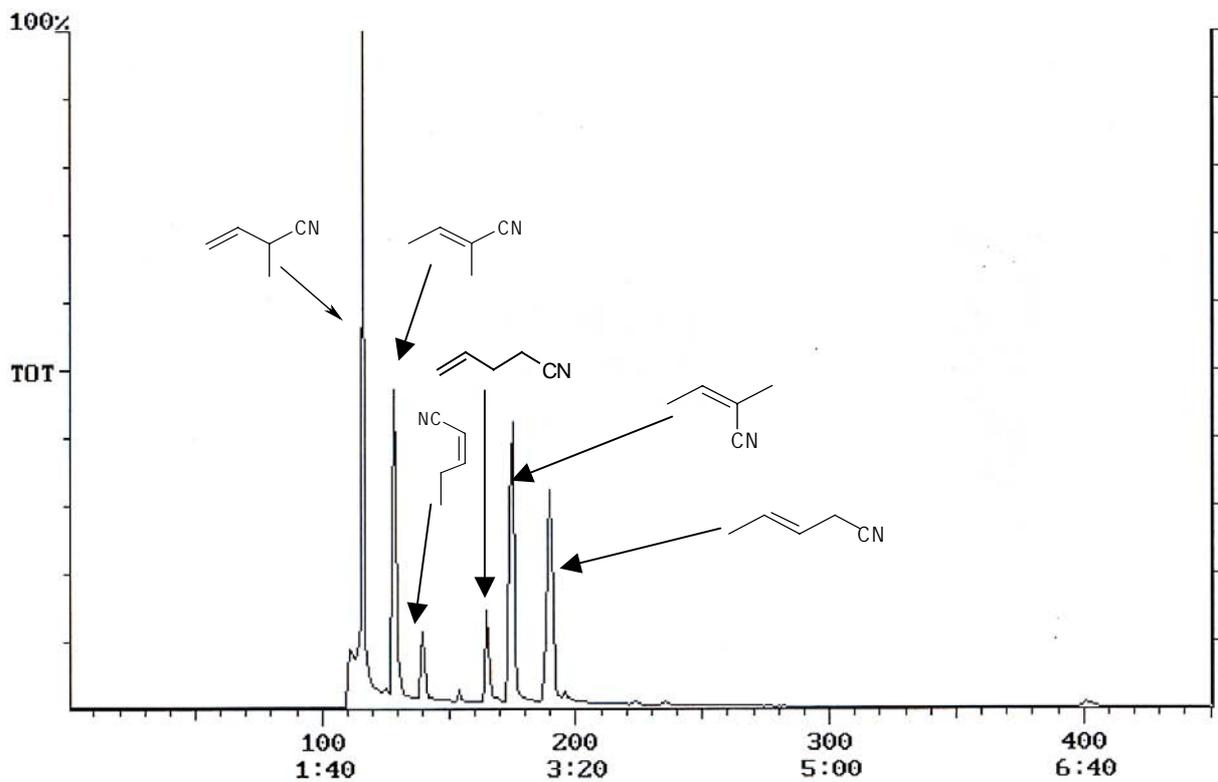
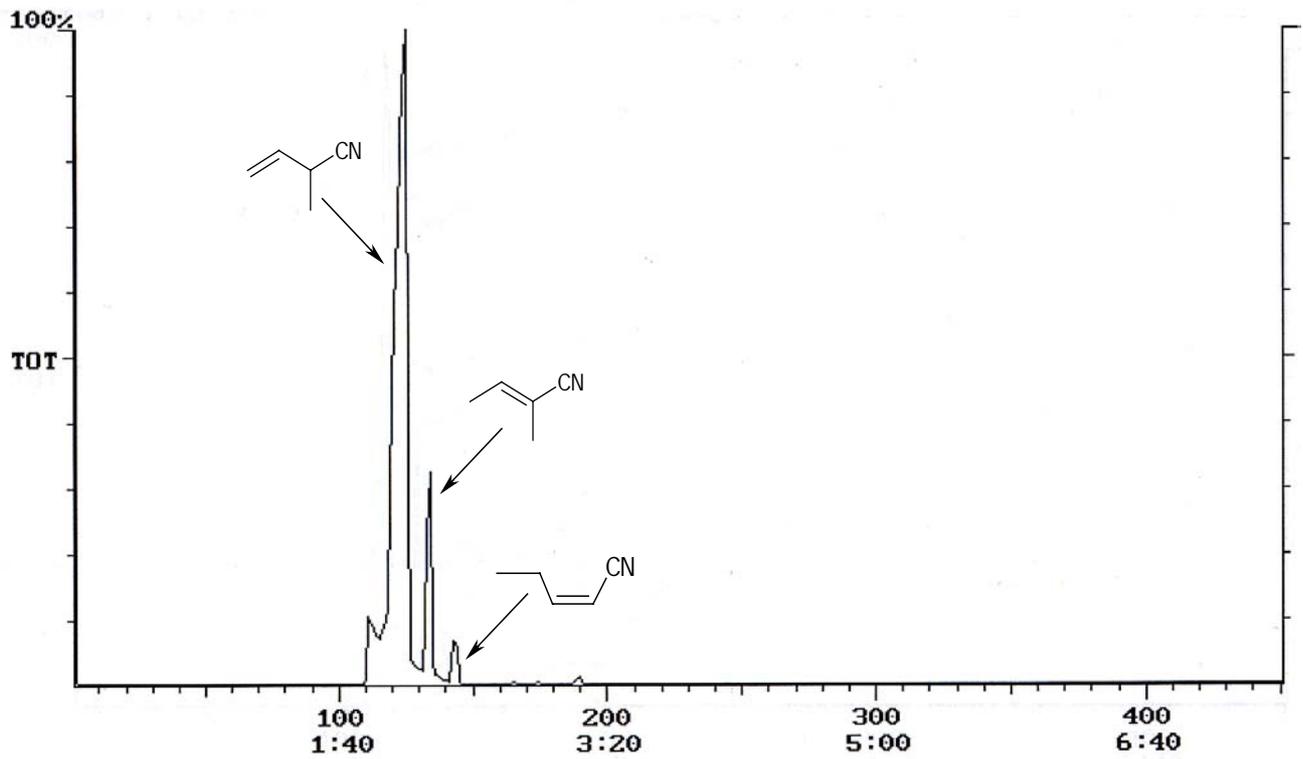
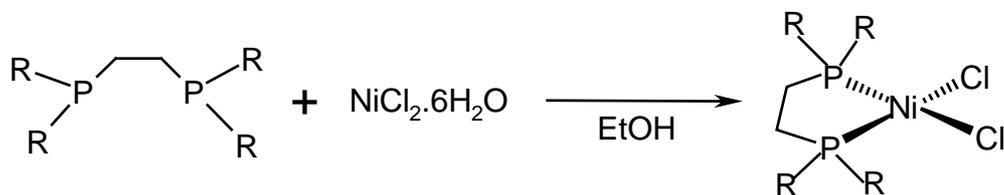


Figura 26. Determinación por CG-MS de 2M3BN comercial (arriba) y análisis de mezcla de reacción (arriba) (ver Tabla 3, reacción 5)

5.2 SINTESIS DE [(P-P)NiCl₂].

Reacción.

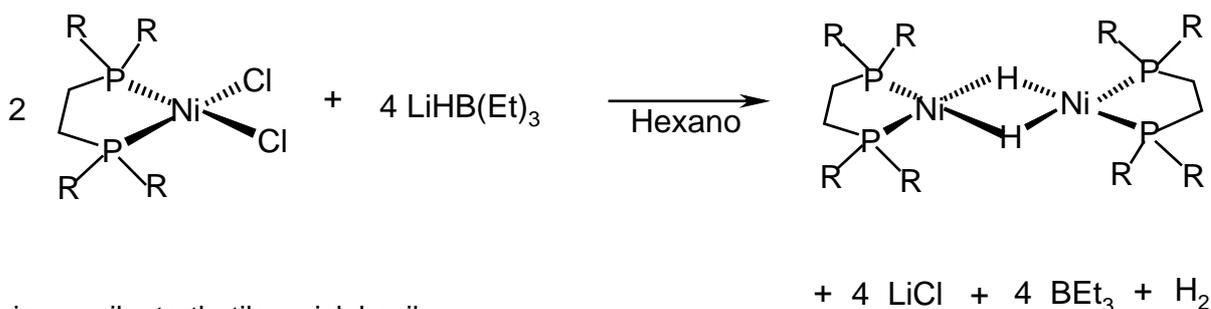


R= isopropilo, tertbutilo y ciclohexilo

La síntesis de los compuestos [(P-P)NiCl₂] se realizó tomando como referencia la técnica reportada en la literatura²⁶, los cuales fueron verificados en calidad y pureza vía RMN-³¹P{¹H} y RMN-¹H (CDCl₃).

5.3 SINTESIS DE [(P-P)Ni(μ-H)]

Reacción.

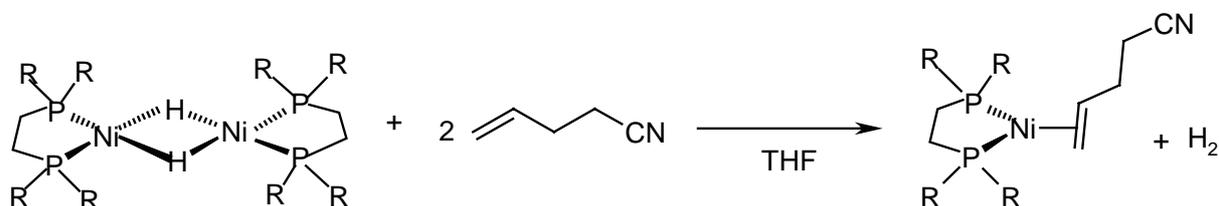


R= isopropilo, tertbutilo y ciclohexilo

La técnica utilizada en la síntesis de los complejos [(P-P)NiH]₂, se encuentra reportada en la literatura²⁷. Los complejos diméricos obtenidos se identificaron empleado RMN-³¹P{¹H} y RMN-¹H (THF-*d*₈).

5.4 SÍNTESIS DE [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)]

Reacción.

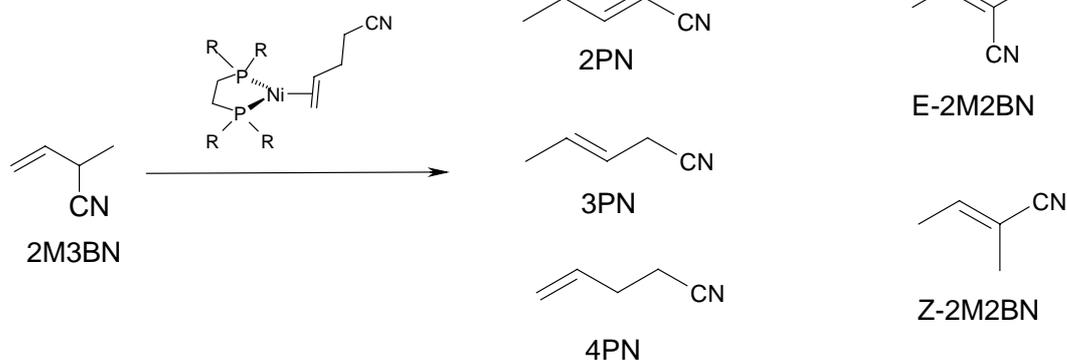


R= isopropilo, tertbutilo y ciclohexilo

Se coloca en un Schlenk 100 mg del correspondiente complejo de $[Ni(P-P)\mu-H]_2$ disueltos en 10 mL de THF y se agregan los moles correspondientes de 4PN (0.21 mmol para el complejo con dcype, 0.26 mmol para el complejo con dtbpe y 0.31 mmol para el complejo con dippe), se deja agitar 20 minutos, se evapora el disolvente y se deja secar a vacío por tres horas. Los complejos obtenidos se caracterizan por RMN de 1H , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ (tolueno- d_8).

5.5 REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE 2M3BN Y CONSIDERACIONES GENERALES.

Reacción general



R= isopropilo, tertbutilo y ciclohexilo

La reacción de isomerización de 2M3BN, se llevo a cabo evaluado:

- a) Condiciones estequiométricas: se colocan 0.05 mmol (2 equivalentes) de 2M3BN y se adicionan 0.01 mmol (1 equivalente) de precursor [(P-P)Ni(η^2 -C-C, 4PN)] , empleando como disolvente THF.
- b) Condiciones catalíticas: se emplean 0.018 mmol (1 equivalente) de [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)], a los cuales se adiciona 1.98 mmol (110 equivalentes) de 2M3BN.
- c) Efecto de la temperatura y del disolvente: se realiza en condiciones catalíticas, adicionando 1mL del disolvente según se indique y el calentamiento se realiza en un baño de aceite a la temperatura indicada.
- d) Efecto del sembrado de un nitrilo lineal (3PN ó 4PN): se emplean condiciones catalíticas adicionando diferentes equivalentes del correspondiente nitrilo lineal, 1.98 mmol (110 equivalentes), 0.99 mmol (55 equivalentes) y 0.018 mmol (1 equivalente).
- e) Efecto de acidos de Lewis: se realiza en condiciones catalíticas adicionando 0.018 mmol (1 equivalente) y 0.18 (10 equivalentes) de los diferentes ácidos de Lewis.

En todos los casos, si la reacción se lleva a cabo en condiciones “neat”, es decir donde el sustrato actúa como reactivo y disolvente. De lo contrario se emplea 1 mL del disolvente que se indique.

La mezcla de reacción se deja agitar y se toman muestras, diluyendo en THF, a diferentes tiempos de reacción para analizarlas inmediatamente por CG-MS.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES DEL TIPO [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)].

La reacción de obtención de los complejos del tipo [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)] es inmediata ya que conforme se adiciona la cianoolefina terminal (4PN) a la disolución de la correspondiente difosfina se observa el desprendimiento de H₂ y un cambio de coloración que va de rojo-vino a verde oscuro.

El fragmento difosfino-níquel se puede coordinar a dos posibles sitios en la cianoolefina terminal 4PN, uno de ellos es en triple enlace C \equiv N y el otro puede ocurrir en el doble enlace C=C, de acuerdo a lo reportado en la literatura¹³, cuando en una misma molécula se encuentran estos dos posibles sitios de unión, el metal prefiere unirse al doble enlace de la olefina debido a que la densidad electrónica de ésta se encuentra mas disponible para formar el enlace, es decir, en el enlace C \equiv N la mayor parte de la densidad electrónica se encuentra en el N al ser el elemento mas electronegativo, contrario a lo que ocurre en el doble enlace donde la densidad electrónica se encuentra repartida de forma mas uniforme.

Lo anterior se corroboró empleando RMN-¹H, RMN-³¹P{¹H} y RMN-¹³C{¹H} como técnica de análisis para la identificación de los complejos sintetizados. En los tres casos se observa que los valores de ²J_{P-P}=64.7 Hz en RMN-³¹P{¹H} son consistentes con la propuesta de complejos de Ni(0)^{9, 13}.

En RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ los desplazamientos de la olefina libre aparecen en 114.4 ppm (s) y 135.2 ppm (s), y al coordinarse al centro metálico cambian, ocurriendo un desplazamiento a alto campo, observándose dos dobletes por el acoplamiento de cada carbono de la olefina a los fósforos de la difosfina. Con lo anterior se puede decir que el metal se une a la doble ligadura y no al $\text{C}\equiv\text{N}$ ya que la señal de éste no sufre cambio en desplazamiento químico, apareciendo en 118-120 ppm (s).

Los detalles de la caracterización de los compuestos sintetizados se describen a continuación:

- $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C-C,4PN})]$, dado que los fósforos en éste complejo no son equivalentes, en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan dos dobletes en 62.0 y 57.5 ppm con una $^2J_{\text{P-P}}=65.5\text{ Hz}$, Figura 27.

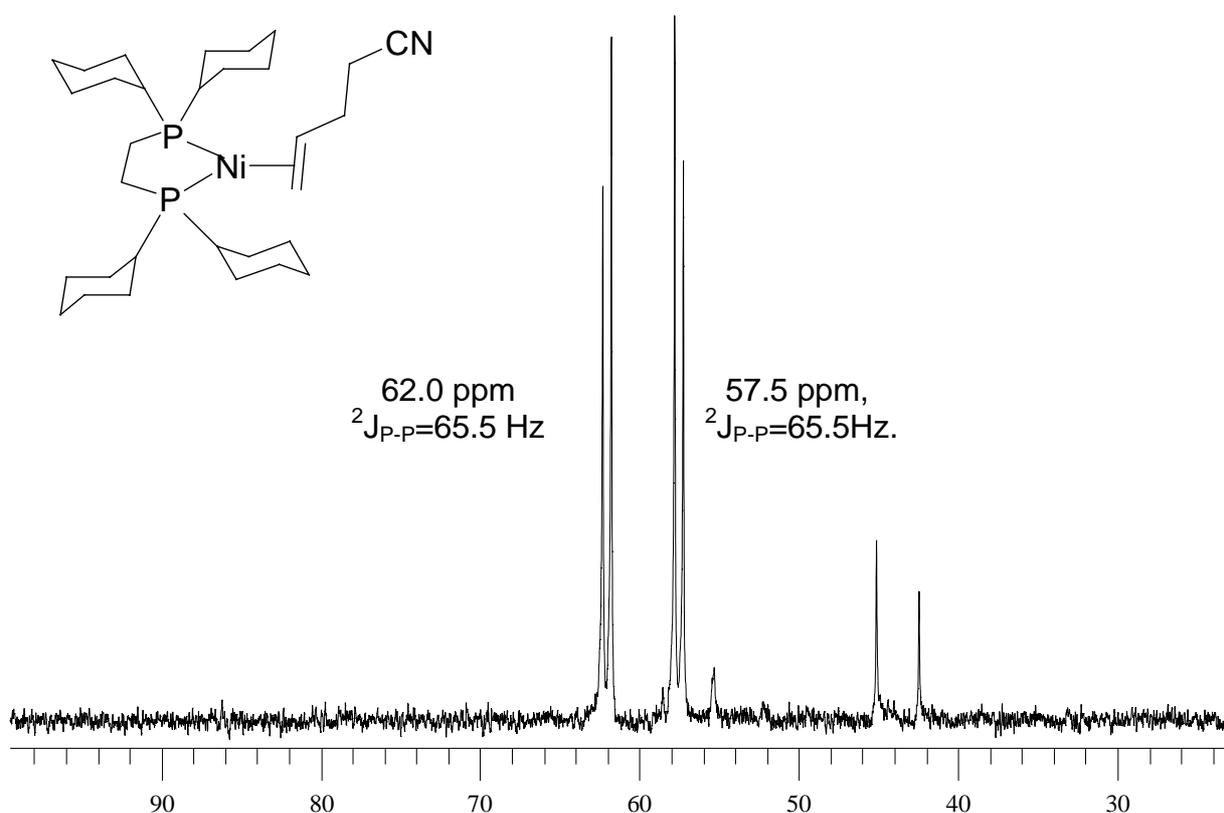


Figura 27. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ (tol- d_8)

Las señales más significativas que se observan en RMN- ^{13}C son dos dobletes correspondientes a los carbonos de la olefina (C1 y C2) en 35.1 ppm $^2J_{\text{C-P}}=18.5$ Hz y 47.7 ppm con $^2J_{\text{C-P}}=21.2$ Hz y un singulete en 120.9 ppm correspondiente al carbono del $\text{C}\equiv\text{N}$ (C5), indicando que la coordinación del metal ocurrió en el enlace $\text{C}=\text{C}$ y no al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, Figura 28.

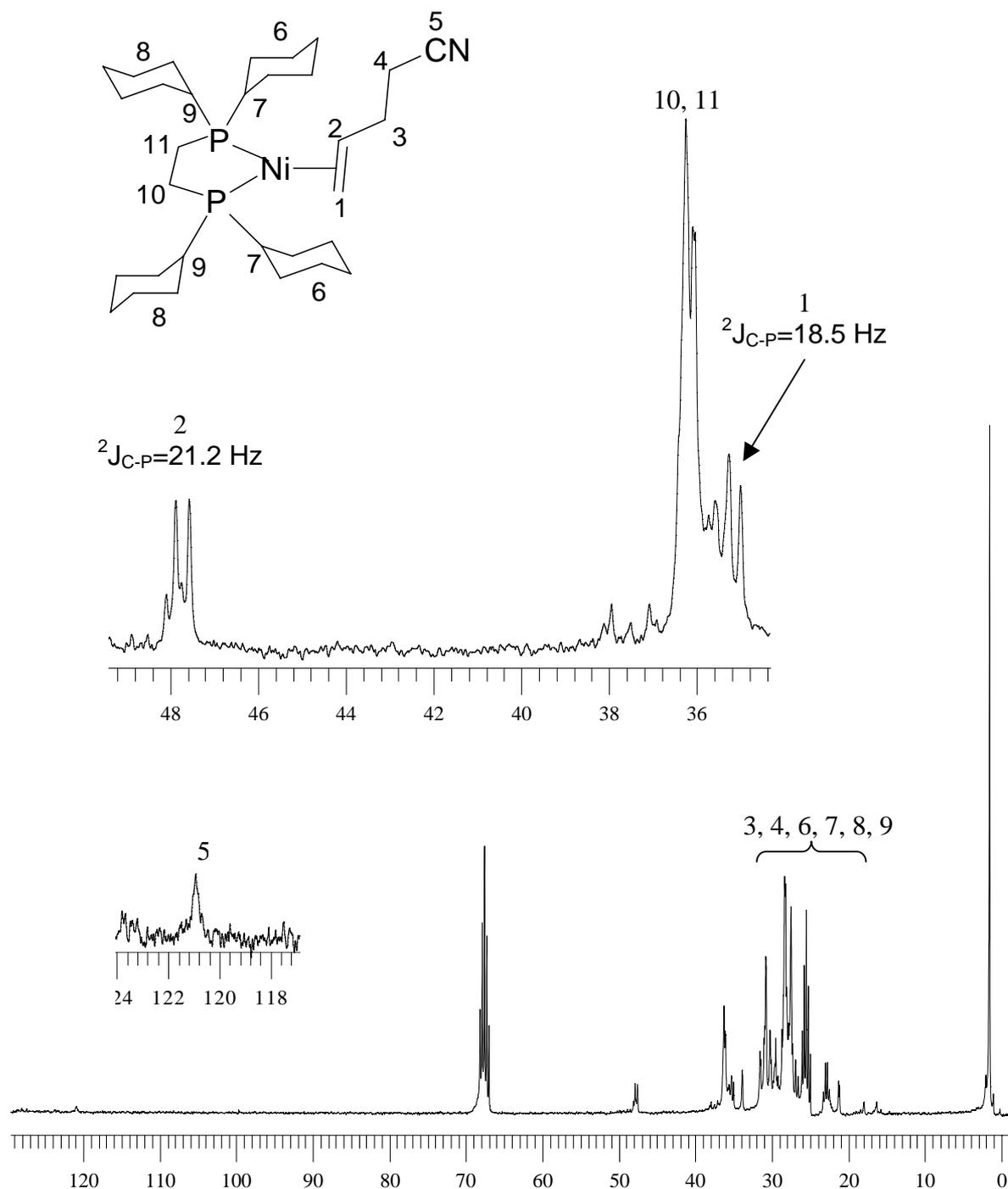


Figura 28. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ y expansión. $(\text{THF-}d_8)$

El 4PN no coordinado al metal, muestra en RMN-¹H las señales correspondientes a los -CH₃, -CH₂ y -CH en la zona de 2-6 ppm, al coordinarse al metal éstas señales se desplazan a alto campo en una zona de 0-3 ppm, Figura 29.

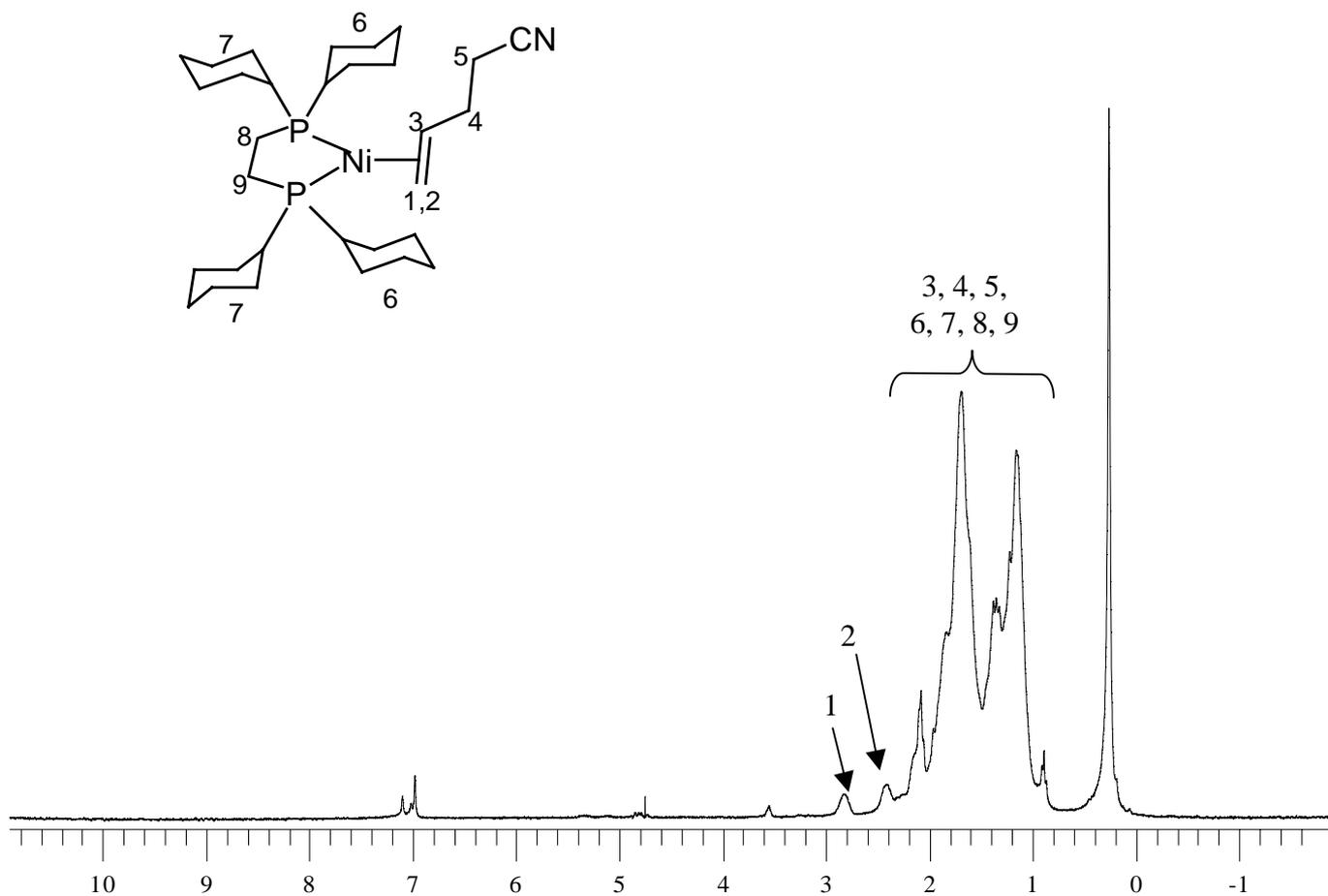


Figura 29. Espectro de RMN -¹H de [(dcype)(η²-C,C-4PN)] (tol-d₈)

- $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$, muestra en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos dobletes en 94.2 ppm y 91.5 ppm, ambos con $^2J_{\text{P-P}}=68.6$ Hz, correspondientes a los fósforos no equivalentes del complejo, Figura 30.

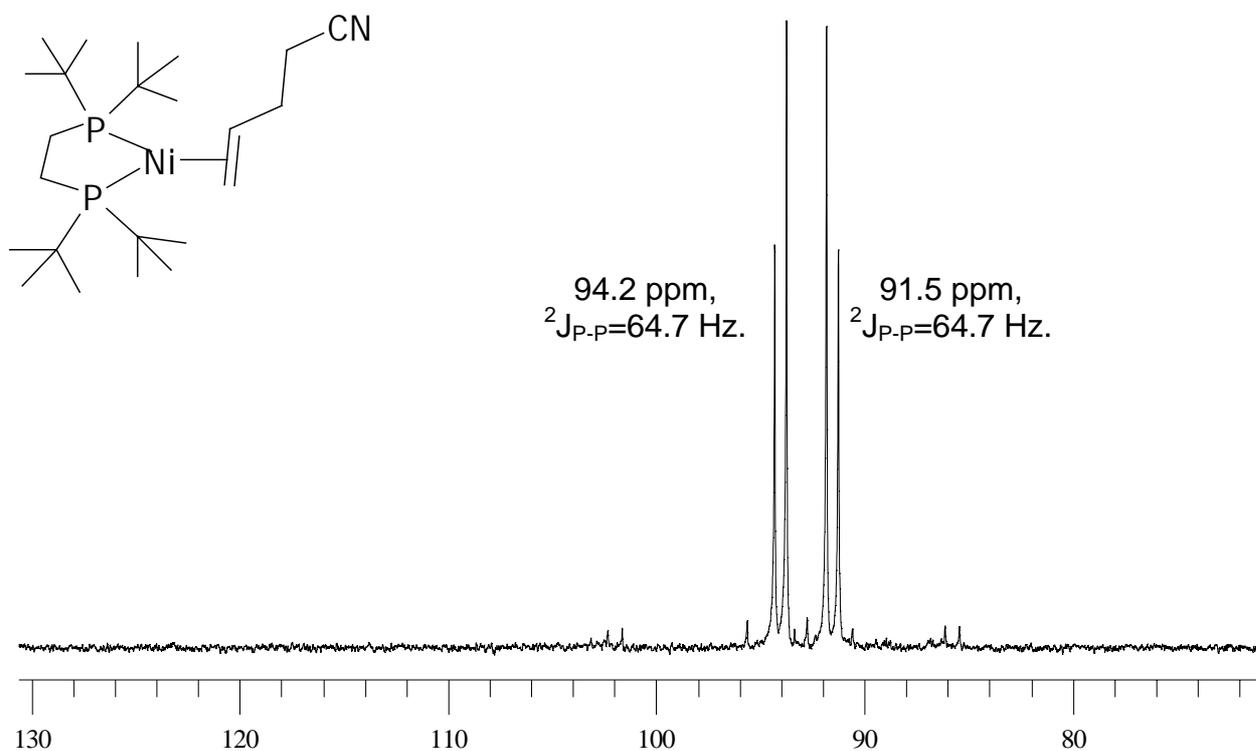


Figura 30. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ ($\text{THF-}d_8$)

La coordinación del metal al enlace $\text{C}=\text{C}$ se ve confirmada por RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, donde se observan dos dobletes correspondientes a los carbonos (C1 y C2) de la olefina en 47.3 ppm $^2J_{\text{C-P}}=24.2$ Hz y 37.8 ppm con $^2J_{\text{C-P}}=23.2$ Hz y un singulete en 120.7 ppm correspondiente al carbono del grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ (C5), Figura 31.

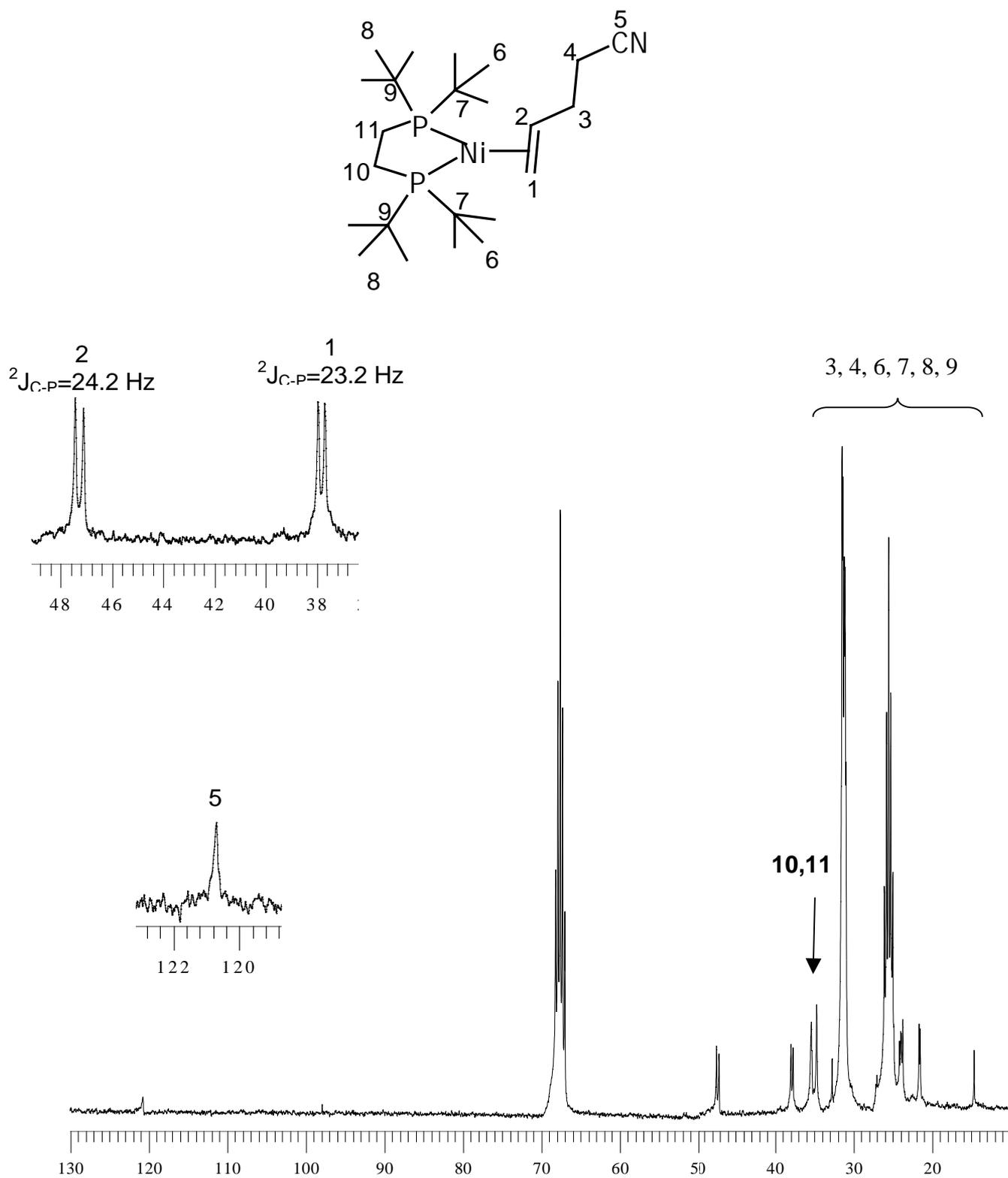


Figura 31. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ y expansiones (THF- d_8)

En RMN-¹H se observan las señales correspondientes a los -CH₃ y -CH₂ en la zona de 0-3 ppm, indicando que el metal se unió a la cianoolefina terminal, desplazando las señales a alto campo, Figura 30.

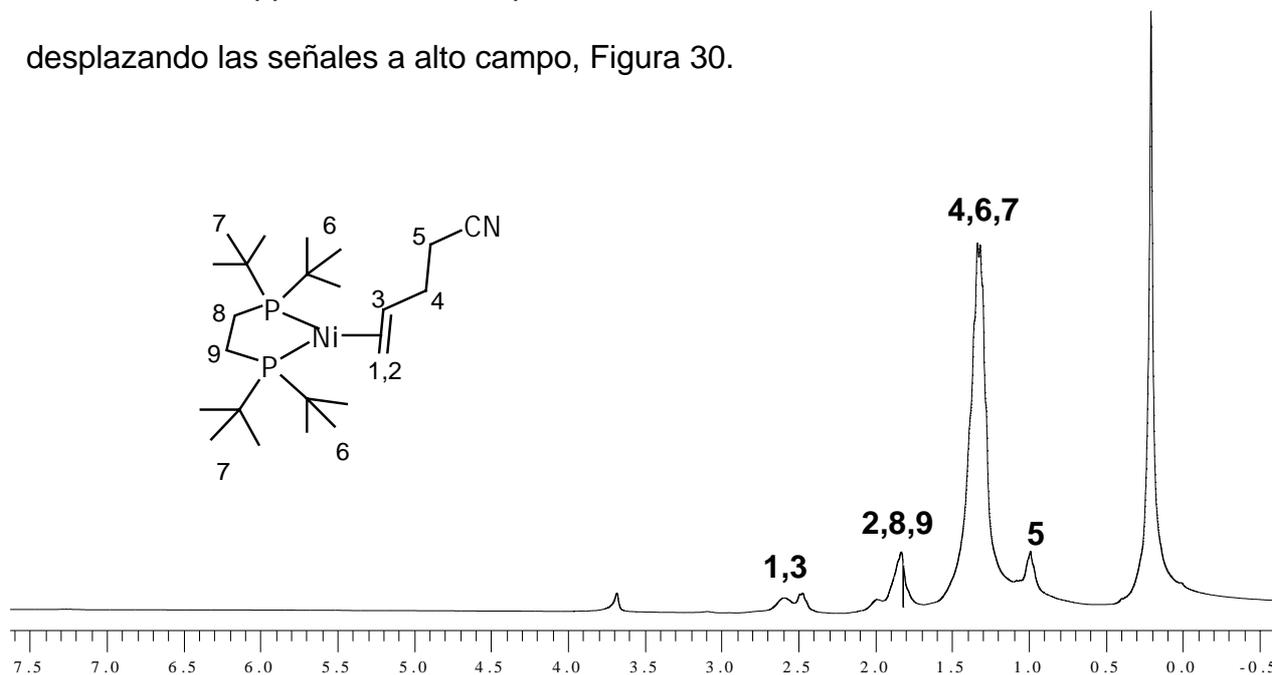


Figura 30. Espectro de RMN-³¹P{¹H} de [(dtbpe)(η²-C-C,4PN)] (THF-*d*₈)

- Para el complejo [Ni(dippe)(η²-C-C,4PN)], en RMN-³¹P{¹H} se observan dos dobletes en 70.5 ppm y 74.9 ppm, ambos con ²J_{P-P}=64.7 Hz, correspondientes a los fósforos no equivalentes. Figura 31.

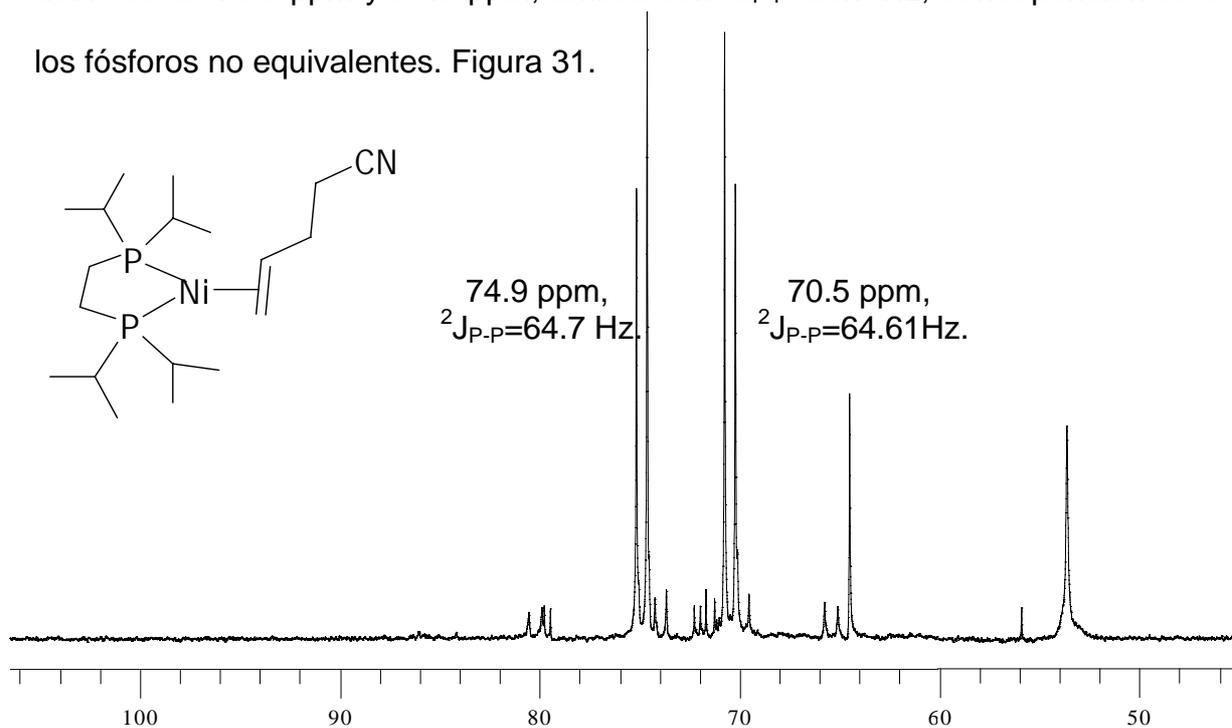


Figura 31. Espectro de RMN-³¹P{¹H} de [(dippe)(η²-C-C,4PN)] (THF-*d*₈)

En RMN- ^{13}C se muestran dos dobletes asignados a los carbonos de la olefina (C1 y C2) en 33.1 ppm $^2J_{\text{C-P}}=17.5$ Hz y 45.5 ppm $^2J_{\text{C-P}}=20.8$ Hz y un singulete en 118.9 ppm correspondiente al carbono del $\text{C}\equiv\text{N}$ (C5), Figura 32.

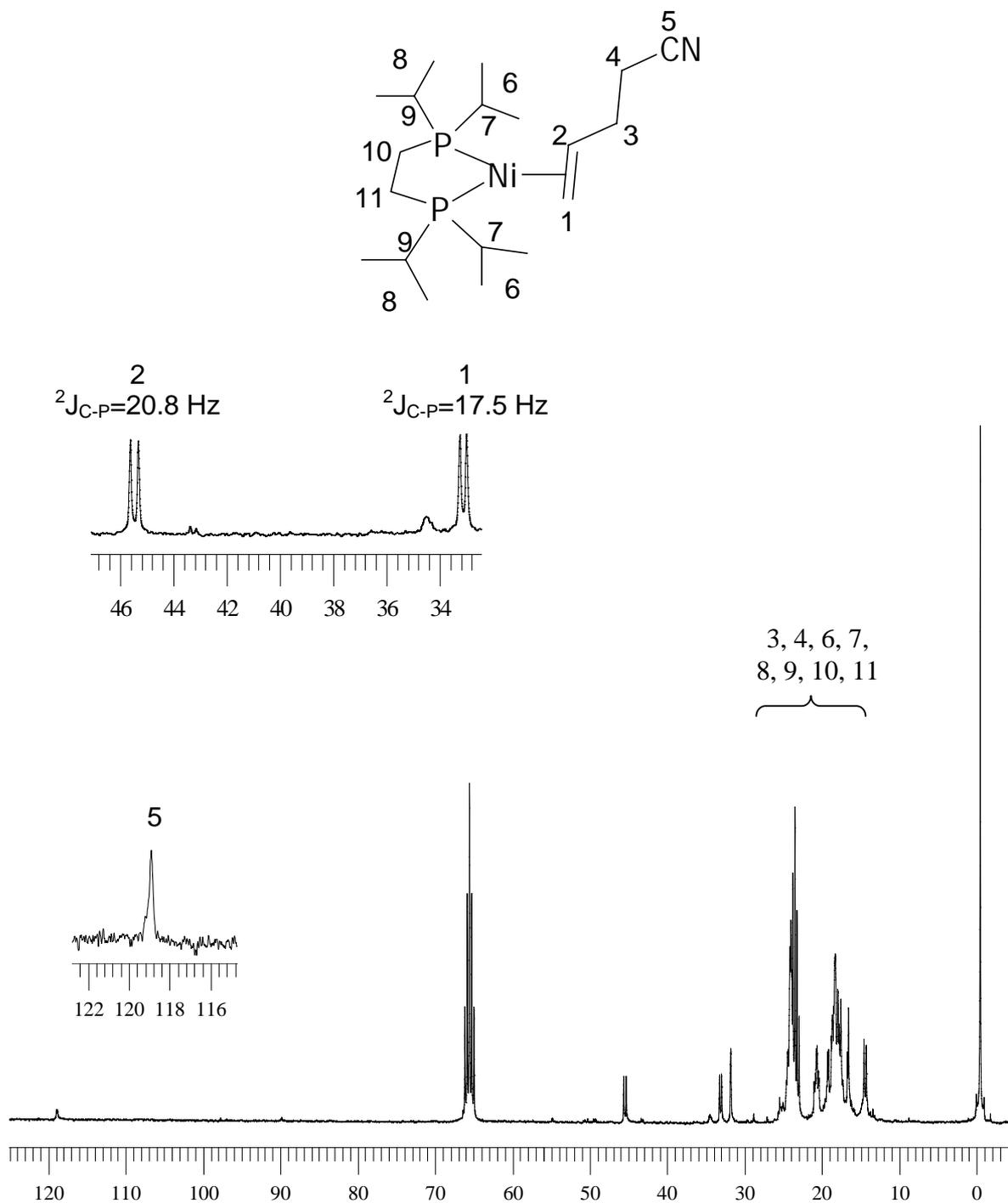


Figura 32. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ y expansiones (THF- d_8)

Como se menciona en el caso de los dos precursores anteriores, en RMN-¹H se observa que las señales del nitrilo libre aparecen desplazadas a alto campo debido a la coordinación del metal al enlace C=C de la cianoolefina terminal mostrando las señales correspondientes a los -CH₃, -CH₂ y -CH en la zona de 0-3 ppm, Figura 33.

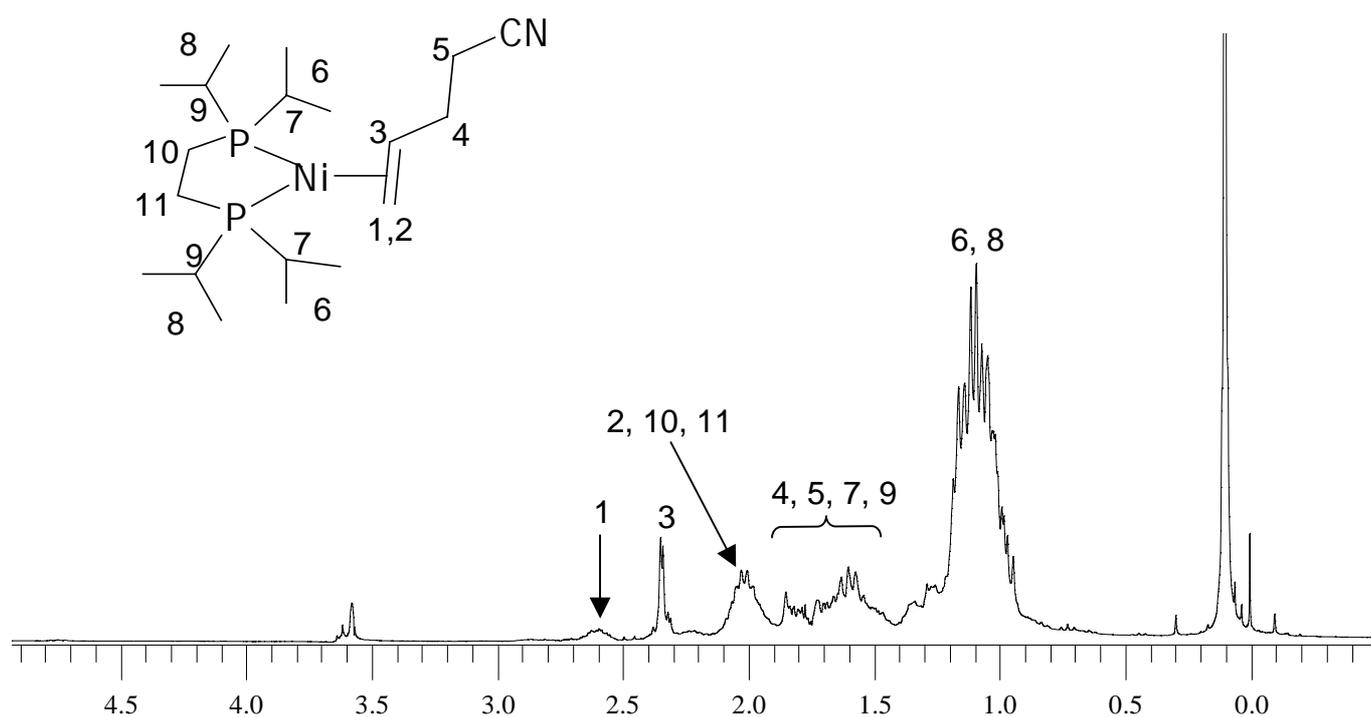


Figura 33. Espectro de RMN-¹H de [(dippe)(η²-C,C-4PN)] (THF-*d*₈)

6.2 REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE 2M3BN.

La Figura 34 muestra los posibles productos de isomerización del 2M3BN, puede ocurrir un rearreglo de la molécula (1), por la activación del enlace C-CN; o una migración del doble enlace para formar el isómero (E o Z)-2M2BN (2) mediante la activación del enlace C-H. El 3PN puede isomerizarse al 2PN el cual sería el compuesto termodinámicamente más estable o al 4PN el cual es el producto deseado ya que a partir de éste se obtiene el AdN.

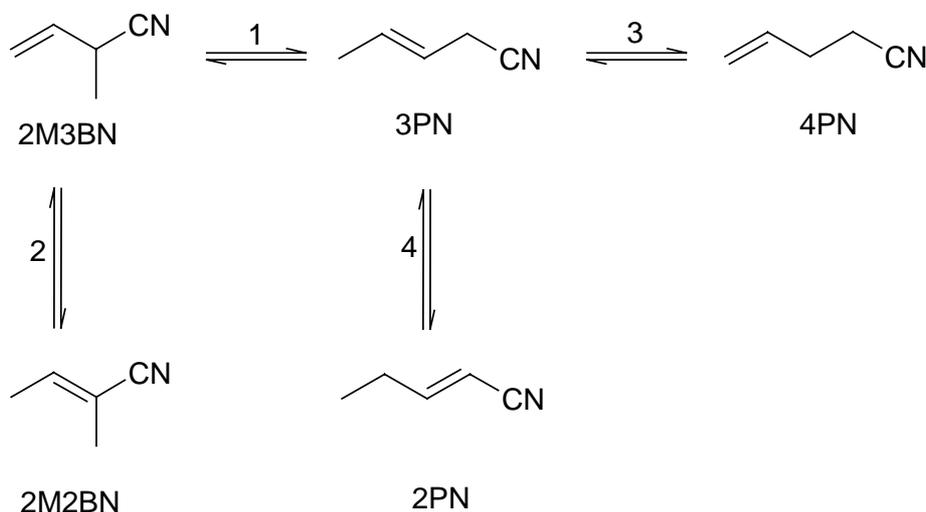


Figura 34. Isomerización de 2M3BN

En este trabajo de tesis se tomó como modelo la reacción de isomerización del 2M3BN al 3PN (1), Figura 34, evaluando diferentes efectos que pudieran favorecer la obtención del isómero 3PN o el 4PN.

6.2.1 ISOMERIZACIÓN DE 2M3BN BAJO CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS.

Los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción de isomerización de 2M3BN en condiciones estequiométricas se muestran en la Tabla 2, debido a que el sustrato no se encuentra puro (86.4% de 2M3BN, 11.1% de cis-2M2BN y 2.5% de 2PN) los cálculos se realizaron tomando el 86.4% de 2M3BN determinado por CG-MS como el 100%, es decir, las cantidades reportadas en las tablas son valores ponderados respecto a dicha composición.

Se observa que para el mismo tiempo de reacción (192 horas), el precursor [Ni(dcybe)(η^2 -C,C-4PN)] da una conversión total del sustrato (100%), de la cual existe un 60.4% de selectividad hacia los productos lineales 3PN y 4PN.

Tabla 2. Isomerización de 2M3BN en condiciones estequiométricas empleando precursores del tipo [Ni(P-P)(η^2 -C,C-4PN)]

No. De reacción	Precursor ^a	4PN (%) ^b	<i>E</i> -2M2BN (%) ^b	3PN (%) ^b	Otros isómeros (%) ^b	Conversión de 2M3BN ^c (%) ^b	Tiempo reacción (hrs)
1	[Ni(dcybe)4PN]	21.7	35.66	38.71	3.93	100	192
2	[Ni(dtbp)4PN]	31.0	50.44	----	18.56	67.5	192
3	[Ni(dippe)4PN]	10.3	42.08	37.87	9.75	59.4	192

^aProporción 2M3BN: [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)], 2:1, temperatura ambiente, neat (el sustrato actúa como disolvente y como reactivo)

^bValores ponderados.

^c 2PN y Z-2M2BN

Para el precursor [Ni(dtbpe)4PN] el porcentaje de conversión disminuye a 67.5%, respecto al anterior siendo el producto principal el *E*-2M2BN y sin la producción de 3PN, pero si con un moderado rendimiento de 4PN.

Con el uso de [Ni(dippe)(η^2 -C,C-4PN)] como precursor se obtiene una selectividad de 48.17% hacia los nitrilos lineales (3PN y 4PN), sin embargo el porcentaje de conversión es el mas bajo con respecto a los otros dos complejos antes descritos.

6.2.2 ISOMERIZACIÓN DE 2M3BN BAJO CONDICIONES CATALÍTICAS.

Una vez evaluada la reacción de isomerización de 2M3BN en condiciones estequiométricas, el siguiente paso fue evaluar la misma reacción en condiciones catalíticas, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3, en la cual se observa que el tiempo de reacción disminuye considerablemente con respecto a las condiciones estequiométricas.

Tabla 3. Isomerización de 2M3BN en condiciones catalíticas empleando precursores del tipo [Ni(P-P)(η^2 -C,C-4PN)]

No. de Reacción	Precursor ^a	4PN (%) ^b	<i>E</i> -2M2BN (%) ^b	3PN (%) ^b	Otros isómeros ^c (%) ^b	Conversión de 2M3BN (%) ^b	Tiempo reacción (hrs)
4	[Ni(dcype)4PN]	1.95	2.2	65.9	29.95	76.5	24
5	[Ni(dtbpe)4PN]	6.5	67.7	25.8	----	9.6	48
6	[Ni(dippe)4PN]	----	64.2	9.6	26.2	96	24

^a Proporción 2M3BN: [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)], 110:1, T ambiente, THF(1mL).

^b Valores ponderados

^c 2PN y Z-2M2BN

Al emplear $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ como precursor se observa una selectividad de 67.85% hacia los nitrilos lineales (3PN y 4PN) con un 76.5% de conversión de 2M3BN. El uso de $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ da un porcentaje de conversión muy bajo (9.6%) a un tiempo de reacción de 48 horas dando como producto principal de isomerización el compuesto ramificado *E*-2M2BN, y con el precursor $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ se obtiene el valor mas alto de conversión de 2M3BN sin embargo la selectividad hacia los productos lineales es baja (sólo hay formación de 3PN, 9.6%), favoreciendo la selectividad hacia el producto ramificado *E*-2M2BN no deseado.

En términos de tiempos de reacción, se puede decir que las reacciones realizadas en condiciones catalíticas se ven favorecidas ante las reacciones realizadas en condiciones estequiométricas por que el tiempo de reacción disminuye de 192 horas a 24 horas y de acuerdo a los resultados obtenidos tanto en condiciones estequiométricas y catalíticas.

De los tres precursores empleados el mejor resultado de isomerización de 2M3BN a 3PN se logra con $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C,4PN})]$ en condiciones catalíticas ya que se obtiene una selectividad de 65.9% a 3PN con 76.5% de conversión de 2M3BN y que el precursor que favorece la isomerización de 2M3BN a *E*-2M2BN es el $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$ en condiciones catalíticas con 64.2% de selectividad y 96% de conversión de 2M3BN. En base a que el mejor precursor es el $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$, se empleó éste para evaluar los otros efectos descritos mas adelante, ya que con él se obtienen valores altos de conversión y selectividad de 2M3BN hacia los productos lineales deseados (3PN y 4PN).

6.2.3 EFECTO DEL DISOLVENTE Y LA TEMPERATURA.

Se emplearon dos disolventes de diferente polaridad, THF (polar) y hexano (no polar), para evaluar el efecto de éstos en la reacción de isomerización de 2M3BN, así como el efecto del aumento en la temperatura en dicha reacción. Los resultados obtenidos se presentan la Tabla 4.

Tabla 4. Evaluación del efecto de la temperatura y la polaridad del disolvente en la reacción de isomerización de 2M3BN empleando [Ni(dcyte)4PN] como precursor.

No. De reacción	Condiciones ^a	4PN (%) ^b	<i>E</i> -2M2BN (%) ^b	3PN (%) ^b	Otros isómeros ^c (%) ^b	Conversión de 2M3BN (%) ^b
7	Neat, T amb., 24 hrs.	2.0	2.2	65.9	30.0	76.5
8	THF, 60°C, 120 hrs.	--	79.5	10.6	10.0	21.4
9	THF, 100°C, 48 hrs.	--	67.7	10.4	22.0	27.7
10	Hexano, 60°C, 120 hrs.	1.7	76.6	5.0	16.7	47.0
11	Hexano, 100°C, 48 hrs.	--	99.2	--	0.8	43.4

^a Proporción 2M3BN: [(dcypte)Ni(η^2 -C,C-4PN)], 110:1, disolvente (1mL).

^b Valores ponderados.

^c 2PN y Z-2M2BN

En el caso del THF como disolvente se observa que el porcentaje de conversión de 2M3BN disminuye considerablemente con respecto a la reacción donde el sustrato actúa como reactivo y como disolvente a temperatura ambiente. Contrario a lo esperado, la reacción a 120 horas y 60°C, no produce una conversión importante, teniéndose tan solo un 21.4% de conversión y a 48 horas y 100°C se produce un 27.7% de conversión, favoreciéndose la formación del producto ramificado *E*-2M2BN.

Al emplear como disolvente al hexano el porcentaje de conversión es un poco mayor, con respecto al THF a los mismos tiempos de reacción y temperatura, sin embargo siguen siendo menores a los observados cuando el sustrato funciona como disolvente y reactivo, neat. Al igual que en las reacciones anteriores el producto principal es el *E*-2M2BN, por ejemplo a 100°C la selectividad hacia este isómero ramificado es del 99.2% volviéndose prácticamente un producto único.

Al utilizar THF o hexano se registra una baja formación de los compuestos lineales ya que, en el caso del THF el valor mas alto de selectividad es de 10.6% a 60°C, y 120 horas de reacción y en el caso del hexano, se observa una minima e incluso nula formación de los dos isómeros lineales deseados.

6.2.4 EFECTO DEL “SEMBRADO” DE UN NITRILO LINEAL EN LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE 2M3BN

El concepto de “sembrado” empleado en este trabajo se refiere a la adición una cierta cantidad del producto que se desea obtener (nitrilos lineales 3PN y/o 4PN), ya sea en una proporción 1:1 ó 2:1 del sustrato y del nitrilo lineal, respectivamente. Esta adición del nitrilo lineal se realiza desde el inicio de la reacción, con lo que se pretende inducir la formación de una plantilla que sirva como referencia para indicar que producto se pretende obtener. De este modo la mezcla del nitrilo sembrado y el 2M3BN son ahora el sustrato y por lo tanto se puede observar el efecto que tiene la presencia del producto dentro del ciclo catalítico.

Los resultados mostrados en las Tablas 5 y 6 se analizaron de la siguiente forma: se obtiene un estándar de la mezcla de reacción inicial para determinar las cantidades iniciales de 2M3BN y 3PN ó 4PN y en base a esto conforme avanza la reacción se compara cuanto se ha producido y/o consumido de los nitrilos.

6.2.4.1 “SEMBRADO” DE 4PN.

Los resultados obtenidos al “sembrar” 4PN en la reacción de isomerización de 2M3BN se resumen en la Tabla 5 observándose dos efectos principalmente:

- a. Si las reacciones se llevan en condiciones “neat”, a temperatura ambiente (reacciones 12 y 14), no se observa formación de ninguno de los isómeros lineales y la mayor selectividad es hacia la formación del isómero *E*-2M2BN.

b. Al emplear hexano como disolvente (reacciones 13 y 15) hay mayor porcentaje de conversión de 2M3BN con respecto a las reacciones en condiciones neat a temperatura ambiente y en estos casos se observa que el “sembrado” de 4PN si funciona como plantilla para la obtención de este isómero.

Tabla 5. Isomerización de 2M3BN “sembrando” 4PN

No. de reacción	Condiciones ^a	4PN (%) ^b	<i>E</i> -2M2BN (%) ^b	3PN (%) ^b	Otros isómeros ^c (%) ^b	Conversión de 2M3BN (%) ^b
12	110:110:1, Neat, T amb,7 hrs.	---	91.2	---	8.8	59.3
13	110:110:1 hexano, T amb, 24 hrs.	11.4	77.6	---	11.0	100
14	110:55:1, Neat, T amb,13 hrs.	---	89.7	---	10.3	68.2
15	110:55:1, Hexano, T amb,24 hrs.	6.8	74.4	---	18.7	71.8

^a Proporción 2M3BN:4PN:[(dcype)Ni(η^2 -C,C-4PN)], temperatura ambiente.

^b Valores ponderados.

^c 2PN y *Z*-2M2BN

6.2.4.2 “SEMBRADO” DE 3PN.

Al analizar los resultados obtenidos cuando se “siembra” 3PN en la tabla 6, se observa de manera general, que no se ve favorecida la formación de los nitrilos lineales mientras que el isómero ramificado *E*-2M3BN tiene altos valores de selectividad.

Al llevar a cabo las reacciones en condiciones “neat” y a temperatura ambiente (reacciones 16 y 18), se obtienen los valores mas altos de conversión del substrato con respecto a lo obtenido cuando se emplea hexano como disolvente a temperatura ambiente (reacciones 17 y 19) donde la conversión es menor.

Tabla 6. Isomerización de 2M3BN, “sembrando” 3PN.

No. de reacción	Condiciones ^a	4PN (%) ^b	<i>E</i> -2M2BN (%) ^b	3PN (%) ^b	Otros isómeros ^c (%) ^b	Conversión de 2M3BN (%)
16	110:110:1, Neat, T amb, 7 hrs	---	89.9	---	10.1	90.7
17	110:110:1, hexano, T amb, 96 hrs.	---	77.7	---	22.3	31.4
18	110:55:1, Neat, T amb, 5 hrs.	---	86.4	6.2	7.4	98.2
19	110:55:1, Hexano, T amb, 96 hrs.	---	100	---	---	20.3

^a Proporción 2M3BN:3PN: [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)], temperatura ambiente.

^b Valores ponderados.

^c 2PN y *Z*-2M2BN

Se puede decir que al “sembrar” un nitrilo lineal (3PN ó 4PN), se logra la isomerización de 2M3BN, obteniéndose mayoritariamente el isómero *E*-2M2BN, sólo en las reacciones 13, 15 y 18 se observa la formación del nitrilo lineal deseado pero con valores relativamente pequeños de selectividad comparados con el isómero ramificado.

6.2.5 EFECTO DE ÁCIDOS DE LEWIS EN LA REACCION DE ISOMERIZACION DE 2M3BN

Se ha estudiado ampliamente que el uso de ácidos de Lewis puede favorecer la formación de los isómeros lineales en la reacción de isomerización de 2M3BN, por tal motivo, en este trabajo se emplearon diferentes ácidos de Lewis:

1. Ácidos de Lewis con boro (BEt_3 , $\text{B}(\text{t-secBu})_3$, $\text{NaB}(\text{Ph})_4$).
2. Ácidos de Lewis halogenados (AlCl_3 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

6.2.5.1 ÁCIDOS DE LEWIS CON BORO (BEt_3 , $\text{B}(\text{t-secBu})_3$, $\text{NaB}(\text{Ph})_4$).

De forma comercial el sustrato se encuentra como una mezcla de 2M3BN (86.4%), Z-2M2BN (11.1%) y de 2PN (2.5%), al emplear BEt_3 como ácido de Lewis en la reacción de isomerización de 2M3BN, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 7, en donde se observa que la adición de este ácido de Lewis favorece la isomerización del 2M3BN y 2PN hacia la formación del compuesto ramificado E-2M2BN.

La reacción llevada a cabo en condición "neat" a 100°C (reacción 21) se ve favorecida sobre la que misma reacción realizada a temperatura ambiente (reacción 20) ya que la conversión del sustrato es total. Al disminuir la cantidad de sustrato se observa 100% de conversión con 93% de selectividad al compuesto ramificado con la doble ligadura conjugada al -CN, y si en esa misma reacción se aumenta la cantidad de BEt_3 a 10 equivalentes entonces la formación de otros isómeros, en este

caso Z-2M2BN, se ve favorecida, existiendo en la mezcla de reacción los isómeros Z-2M2BN y E-2M2BN.

Tabla 7. Isomerización de 2M3BN empleando BEt₃.

No. de reacción	Condiciones ^a	4PN + 3PN (%) ^b	E-2M2BN (%) ^b	Z-2M2BN (%) ^b	Conversión de 2M3BN (%) ^b
20	110:1:1, neat T amb, 96 hrs.	---	82.4	17.6	20.5
21	110:1:1, neat 100°C, 72 hrs.	---	90.8	9.2	100
22	50:1:1 neat, T amb, 96 hrs.	---	93.4	6.6	100
23	50:1:10 neat, T amb.96 hrs.	---	66.7	33.3	100
24	50:1:10, neat 100°C, 24 hrs.	---	51.3	48.7	100

^a Proporción 2M3BN+2PN: [(dcype)Ni(η²-C,C-4PN)]: BEt₃.

^b Valores ponderados.

El uso de B(t-secBu)₃ como ácido de Lewis en la reacción de isomerización de 2M3BN da los resultados mostrados en la Tabla 8, los cuales son muy similares a los obtenidos con el uso de BEt₃, esto es, no hay formación de los isómeros lineales y se favorece la selectividad hacia los isómeros E-2M2BN y Z-2M2BN (en mayor cantidad hacia el E-2M2BN) obtenidos a partir de 2M3BN y 2PN, además se observan valores altos de conversión tanto a temperatura ambiente y 100 °C empleado 1 y 10 equivalentes de ácido de Lewis, respectivamente.

Tabla 8. Isomerización de 2M3BN utilizando B(t-secBu)₃

No. de reacción	Condiciones ^a	4PN + 3PN (%) ^b	<i>E</i> -2M2BN (%) ^b	<i>Z</i> -2M2BN (%) ^b	Conversión de 2M3BN (%)
25	50:1:1 neat, T amb, 4.5 hrs.	---	62.3	37.7	94.7
26	50:1:10, neat, 100°C, 23 hrs.	---	73.2	26.8	100

^a Proporción 2M3BN+2PN: [(dcype)Ni(η²-C,C-4PN)]: B(t-secBu)₃.

^b Valores ponderados.

Al emplear NaB(Ph)₄, Tabla 9, hay mayor selectividad hacia el isómero *Z*-2M2BN, contrario a lo observado en los dos casos anteriores donde la selectividad era mayor hacia el isómero *E*-2M2BN, obteniéndose también el isómero 2PN el cual al emplear BEt₃ y B(t-secBu)₃ no era producido sino que al contrario, éste se isomerizaba.

Tabla 9. Isomerización de 2M3BN utilizando NaB(Ph)₄

No. de reacción	Condiciones ^a	4PN + 3PN (%) ^b	2PN (%) ^b	<i>E</i> -2M2BN (%) ^b	<i>Z</i> -2M2BN (%) ^b	Conversión de 2M3BN (%) ^b
27	110:1:1, neat, T amb, 50 hrs.	1.1	8.6	25.9	64.4	100
28	50:1:1, neat, T amb, 17 hrs.	3.9	7.6	40.9	47.6	96.59

^a Proporción 2M3BN: [(dcype)Ni(η²-C,C-4PN)]: NaB(Ph)₄,

^b Valores ponderados.

Al utilizar ácidos de Lewis con boro en la reacción de isomerización de 2M3BN se obtienen altos valores de conversión del sustrato, sin embargo los isómeros producidos son fundamentalmente los ramificados (*Z*-2M2BN y *E*-2M2BN). Además se observa que al utilizar BEt_3 y $\text{B}(\text{t-secBu})_3$ se favorece no solo la isomerización del sustrato 2M3BN sino también la del isómero 2PN.

6.2.5.2 ÁCIDOS DE LEWIS HALOGENADOS (AlCl_3 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Y $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

En la Tabla 10, se muestran los resultados obtenidos en la reacción de isomerización de 2M3BN empleando ácidos de Lewis halogenados, en general se observa que el porcentaje de conversión es bajo con respecto a lo obtenido empleando ácidos de Lewis con boro. Al emplear $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la mayor conversión se da a las 77 hrs, a una temperatura de 100 °C, formándose mayoritariamente la mezcla de los isómeros *E*-2M2BN y *Z*-2M2BN y solo 11.72% de los isómeros lineales 3PN y 4PN.

El porcentaje de conversión aumenta al emplear $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obteniéndose también la mezcla de los isómeros *E*-2M2BN y *Z*-2M2BN y 7.7% de isómeros lineales 3PN y 4PN que es una cantidad menor a la obtenida con el SnCl_2 . El AlCl_3 da una isomerización de 6% solo hacia los productos ramificados *E*-2M2BN y *Z*-2M2BN, obteniéndose en mayor cantidad el *E*-2M2BN. Se utilizó también como ácido de Lewis al $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, éste no mostró que hubiera conversión alguna del sustrato a las mismas condiciones que las reacciones descritas en la Tabla 10.

Tabla 10. Isomerización de 2M3BN utilizando ácido de Lewis halogenados.

No. de reacción	Condiciones	4PN + 3PN (%) ^b	2PN (%) ^b	<i>E</i> -2M2BN (%) ^b	<i>Z</i> -2M2BN (%) ^b	Conversión de 2M3BN (%) ^b
Uso de SnCl ₂ ·2H ₂ O						
29	50:1:1, neat, T amb, 120 hrs.	10.2	34.13	4.26	51.45	2.68
30	50:1:1, neat, 100°C, 77 hrs.	11.73	10.07	37.43	40.77	14.1
Uso de MnCl ₂ ·4H ₂ O						
31	50:1:1, neat, 100°C, 47 hrs.	7.7	---	69.81	22.49	61.49
Uso de AlCl ₃						
32	50:1:1 neat, 100°C, 40 hrs.	---	---	64.56	36.44	6.07

^a Proporción 2M3BN: [(dcype)Ni(η^2 -C,C-4PN)]: ácido de Lewis.

^b Valores ponderados

Al emplear ácidos de Lewis halogenados, se observan en general bajos porcentajes de conversión de sustrato, indicando que posiblemente el intermediario alílico formado esta siendo estabilizado por el ácido de Lewis y por lo tanto inactivando al catalizador.

7. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis y caracterización de tres nuevos precursores catalíticos del tipo [(P-P)Ni(η^2 -C,C-4PN)], donde (P-P)= dcype, dtbpe y dippe. La caracterización de éstos complejos se realizó mediante RMN- 1 H, RMN- 31 P{ 1 H} y RMN- 13 C{ 1 H}, concluyendo que la unión del centro metálico se lleva a cabo sin lugar a dudas en el enlace C=C del 4PN.

Tomando como modelo la reacción de isomerización de 2M3BN hacia los isómeros 3PN o 4PN, se evaluó la actividad de los complejos sintetizados, observando que el mejor precursor es el [(dcype)(η^2 -C,C-4PN)], ya que tanto en condiciones estequiométricas (100% de conversión, 38.7% 3PN) como catalíticas (76.5% de conversión, 65.9% 3PN) se obtienen los mejores resultados de conversión y selectividad.

Se evaluó el efecto de la polaridad del disolvente y de la temperatura en la reacción de isomerización de 2M3BN, observando que los resultados al emplear un disolvente (ya sea hexano o THF) y al aumentar la temperatura (60 °C ó 100 °C) no son mejores a los previamente obtenidos en condiciones “neat” y temperatura ambiente.

Al “sembrar” un nitrilo lineal (3PN ó 4PN) en la reacción de isomerización de 2M3BN, se esperaba la producción de cualquiera de los dos isómeros lineales, sin embargo lo que se observa es que la formación del isómero E-2M2BN se ve altamente favorecida. Por tanto el efecto de “sembrado” es mínimo o nulo.

Al emplear ácidos de Lewis con boro en la reacción de isomerización de 2M3BN, se observa no solo la isomerización del sustrato 2M3BN si no también la del 2PN, formándose el isómero termodinámicamente mas estable *E*-2M2BN.

El uso de ácidos de Lewis halogenados inactiva al catalizador, disminuyendo la conversión del sustrato y favoreciendo también la formación de los isómeros *E*-2M3BN y *Z*-2M2BN.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Kirk R. E., Oyhmer D. F., Scott J. D., Standen A., Enciclopedia de tecnología química, Ed. Uteha, México, D.F., **1963**.
2. C.A. Tolman, R.J. McKinney, W. C. Seidel, J. D. Druliner, and W. R. Steves, *Adv. Catal.*, **1985**, 33, 1.
3. Topics in Organometallic Chemistry. Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis; Murai, S., Ed.; Springer-Verlag, **1999**, Belin.
4. a) Vicic, D. A., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10855.
b) Vicic, D. A.; Jones, W. D.; *Organometallics*, **1998**, 17, 3411.
c) Edelbach, B. L., Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D., *Organometallics*, **1998**, 17, 4784.
5. a) Edelbach, B. L.; Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D., *Organometallics*, **1998**, 17, 4784.
b) Edelbach, B. L.; Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones W. D. *Organometallics*, **1999**, 18, 4040.
6. Muller, C., Iverson, C., Lachiotte, R. J., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9718.
7. Garcia, J. J., Jones, W. D.; *Organometallics*, **2000**, 19, 5544.
8. Garcia, J. J., Arévalo, A., Brunkan, N. M., Jones, W. D.; *Organometallics*, **2004**, 23, 3997.
9. Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9547.
10. Abla, M., Yamamoto, T., *J. Organom. Chem.*, **1997**, 532, 267.
11. Yamamoto, T., Yamaguchi, I., Abla, M., *J. Organom. Chem.*, **2003**, 671, 179.
12. Brunkan, N. M.; Jones, W. D., *J. Organom. Chem.*, **2003**, 683, 77.
13. Brunkan, N. M., Bretensky, D. M., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3627.
14. R. Bruce King, University of Georgia, Enciclopedia of Inorganic Chemistry, Athens, GA, USA, John Wiley and Sons, **1994**.

15. Chaumonnot, A., Lamy, F., Sabo-Etienne, S., Donnadiou, B., Barthelat, J.C., Galland, J. C., *Organometallics*, **2004**, 23, 3363.
16. Chamard, A., Galland, J. C., Didillon, B., Method for transformig ethylenically unsaturated compounds into nitriles and brached nitriles into linear nitriles. PAT. WO 03/031392, **2002**.
17. Van der Vlugt, J. I., Hewat, A. C., Neto, S., Sablong, R., Mills, A. M., Lutz, M., Spek, A. L., Muller, C., Vogt, D., *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 993.
18. Wilting, J., Muller, C., Hewat, A. C., Ellis, D. D., Tooke, D. M., Spek A. L., Vogt, D., *Organometallics*, **2005**, 24, 13.
19. Acosta-Ramírez, A., Muñoz-Hernández M., Jones, W. D., Garcia, J. J., *Organometallics*, **2006**. en revisión.
20. Bartsch, M., Bauman, R., Kunsmann-Keietel, D. P., Haderlein, G., Jungkamp, T., Altmayer, M., Seigel, W. Catalyst system containing Ni(0) for hydrocyanation. US/2004 0176622, **2004**.
21. Mathey, F., Savignac, P., Ymery, F., Burattin, P., Nouvelles furylphosphines et complexes organometalliques les comprenat. PAT WO9960003, **1999**.
22. Vallé, C., Valério, C., Chauvin, Y., Niccolai, G. P., Basset, J.M., Sautini, C.C., Galland, J.C., Didillon, D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 214, 71.
23. Lecocq, V., Santini, C. C., Chauvin, Y., Basset, J., Galland, J., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 246, 242.
24. Pörschke, K. R., Pluta, C., Proft, B., Lutz., F., Krüger, C., *Z. Naturforsch B. Anorg. Chem. Org. Chem.* **1993**, 48, 608.
25. Cloke, F. G. N., Gibson, V. C., Green, M. L. H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 2227-229.
26. McAuliffe, C. A., Meek, D. W., *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8, 4, 904.
27. Vicic, D.A., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10855.