



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**HIDRATACIÓN CATALÍTICA DE NITRILOS ALQUÍLICOS Y AROMÁTICOS
EMPLEANDO COMPLEJOS DE NÍQUEL(0) E IRIDIO(III).**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MARCO GIANNI CRESTANI GUTIÉRREZ



TUTOR: Dr. JUVENTINO J. GARCÍA ALEJANDRE
AÑO: 2008



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.

H. Jurado asignado

Presidente	Dr. Armando Cabrera Ortiz	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Herbert Höpfl Bachner	UAEMorelos
Secretario	Dr. José Norberto Farfán García	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. Moukhamed Tlenkopatchev	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Segundo suplente	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM

Sitio donde se realizó el trabajo de tesis:

Laboratorio 304, edificio "B", tercer piso, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
Facultad de Química, UNAM.

Tutor: Dr. Juventino J. García Alejandre

Sustentante: Q. Marco Gianni Crestani Gutiérrez

*Dedicada a mis padres, Marcos y Angelina,
A mi hermana Adriana.
A Shanti María,
A Juve y Alma,
y a todos mis amigos.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) así como a la Facultad de Química por todo el apoyo brindado para mi formación.

Al Dr. Juventino J. García Alejandre por su apoyo firme y compromiso invaluable para mi formación como Doctor en Ciencias Químicas.

Al CONACYT (No. Registro: 181933) por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado, así como a los proyectos DGAPA-UNAM (IN202907-3, IN205603, IN208101) y CONACYT (F80606, 42467Q), así como al programa de ayudantía SNI-III.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) así como al Programa de Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM, por la beca complementaria otorgada dentro del Programa de Movilidad Internacional de Estudiantes para la realización de una estancia de investigación del Doctorado en Ciencias Químicas en la Universidad de Durham, Inglaterra, del 19 de enero al 16 de julio de 2007.

A la Universidad de Durham así como al Prof. Todd B. Marder por el apoyo recibido para la realización de dicha estancia de investigación.

Al Programa de Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo para la participación en el "V Simposio Internacional Investigación Química en la Frontera", realizado en Tijuana - Baja California, durante 2004.

A USAI-UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de servicios analíticos para este trabajo.

A los miembros del H. Jurado por los comentarios vertidos durante la revisión de esta tesis.

A la Dra. Alma Rosa Arévalo Salas por la valiosa ayuda brindada para la realización de numerosos aspectos técnicos de este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio 304 de la Facultad de Química, Alma, Ana, Rigoberto, Jorge, José Alberto, Isaí, Areli, Carmela, Paulina, Jonathan y Griselle.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	15
2.1 Estudios de reactividad empleando complejos de níquel.....	16
2.2 Estudios de reactividad empleando complejos de iridio.....	28
3. Hipótesis y Objetivos.....	34
4. Resultados y Discusión.....	38
4.1 Reactividad de complejos de precursores de níquel(I), frente a mezclas de LiHBEt ₃ /BEt ₃	39
4.2 Hidratación de benzo y acetonitrilo empleando complejos de níquel(0)....	47
4.3 Hidratación de dinitrilos alquílicos empleando complejos de níquel(0).....	57
4.4 Hidratación de mono y dinitrilos empleando catalizadores de níquel(0) y PTSA.....	66
4.5 Hidratación de benzonitrilo empleando catalizadores de níquel(II).....	77
4.6 Hidratación de mono y dinitrilos empleando catalizadores de níquel(0) y radiación de microondas.....	73
4.7 Reactividad de complejos de iridio: relevancia de estos para llevar a cabo la reacción de hidratación de nitrilos.....	75
4.8 Reactividad del complejo [Ir(PMe ₃) ₄]Cl (6) en presencia de acetonitrilo y acetonitrilo- <i>d</i> ₃ : adición oxidativa de enlaces C–H y C–D.....	75
4.9 Reactividad del complejo [Ir(PMe ₃) ₄]Cl (6) en presencia de acetamida.....	83

4.10 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (6) en presencia de 4-aminobenzonitrilo.	87
4.11 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (6) en presencia de 4-cianofenol: adición oxidativa del enlace O–H.....	91
4.12 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (6) en presencia de aire seco: adición de dioxígeno a iridio(I), para dar $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (7).....	98
4.13 Cristalización del complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{BPh}_4]$ (30), análogo del complejo de iridio(I), $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (6).....	101
4.14 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (7) en hidratación catalítica	103
4.15 Comparación final de reactividad entre complejos de níquel(0), iridio(I) e iridio(III).....	108
5. Conclusiones.....	114
6. Parte experimental.....	119
6.1 Consideraciones generales.....	120
6.2 Preparación de complejos.....	125
6.2.1 Preparación de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ (10) y $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\text{H})_3][\text{BEt}_4]$ (13) empleando $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (1) y una mezcla de $\text{LiHBEt}_3/\text{BEt}_3$	125
6.2.2 Preparación de $[(\text{dcype})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ (11) y $[(\text{dcype})_2\text{Ni}_2(\text{H})_3][\text{BEt}_4]$ (14) empleando $[(\text{dcype})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (8) y una mezcla de $\text{LiHBEt}_3/\text{BEt}_3$	126

6.2.3 Preparación de $[(dtbpe)Ni(\sigma-HBEt_2)]$ (12) y $[(dtbpe)_2Ni_2(H)_3][BEt_4]$ (15) empleando $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$ (9) y una mezcla de $LiHBEt_3/BEt_3$	127
6.2.4 Preparación directa de $[(dippe)Ni(\sigma-HBEt_2)]$ (10) empleando $[(dippe)NiH]_2$ (1) y $(HBEt_2)_2$	127
6.2.5 Preparación directa de $[(dcype)Ni(\sigma-HBEt_2)]$ (11) empleando $[(dcype)NiH]_2$ (8) y $(HBEt_2)_2$	128
6.2.6 Preparación directa de $[(dtbpe)Ni(\sigma-HBEt_2)]$ (12) empleando $[(dtbpe)NiH]_2$ (9) y $(HBEt_2)_2$	128
6.2.7 Preparación de $[(dippe)Ni(\sigma-HBEt_2)]$ (10) y $[(dippe)_2Ni_2(H)_3][BEt_4]$ (13) empleando $[(dippe)NiCl_2]$ (22) y $LiHBEt_3$	128
6.2.8 Preparación de $[(dcype)Ni(\sigma-HBEt_2)]$ (11) y $[(dcype)_2Ni_2(H)_3][BEt_4]$ (14) empleando $[(dcype)NiCl_2]$ (31) y $LiHBEt_3$	129
6.2.9 Preparación de $[(dtbpe)Ni(\sigma-HBEt_2)]$ (12) and $[(dtbpe)_2Ni_2(H)_3][BEt_4]$ (15) empleando $[(dtbpe)NiCl_2]$ (32) y $LiHBEt_3$	129
6.2.10 Preparación de $[(dippe)Ni\{\eta^2-N,C-(CH_2)_2-CN\}]$ (18).....	129
6.2.11 Preparación de $[(dippe)Ni\{\eta^2-N,C-(CH_2)_4-CN\}]$ (19).....	130
6.2.12 Preparación de $[(dippe)Ni\{\eta^2-N,C-(CH_2)_4-CONH_2\}]$ (20).....	131
6.2.13 Preparación de <i>cis</i> - $[Ir(H)(\eta^1-CH_2CN)(PMe_3)_4]Cl$ (23).....	131
6.2.14 Preparación de <i>cis</i> - $[Ir(D)(\eta^1-CD_2CN)(PMe_3)_4]Cl$ (24).....	133
6.2.15 Preparación de <i>cis</i> - $[Ir(H)(\kappa^1-N(H)C(O)Me)(PMe_3)_4]Cl$ (25).....	134
6.2.16 Preparación de <i>cis</i> - $[Ir(H)(\kappa^1-N-1-(NH)-4-(CN)-benzeno)(PMe_3)_4]Cl$ (26).....	135

6.2.17 Reacción entre $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (6) y <i>p</i> -cianofenol: activación del enlace O–H precediendo intercambio aniónico.....	136
6.2.18 Preparación de $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (7).....	138
6.3 Estudios de reactividad.....	138
6.3.1 Reacción entre LiHBEt_3 y BEt_3 : formación de $(\text{HBEt}_2)_2$ y LiBEt_4	138
6.3.2 Reacción entre $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (1) y BN ó AN en D_2O : evaluación de la estabilidad de los complejos de níquel(0), $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-Ph})]$ (2) y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-Me})]$ (4) en medio acuoso.....	139
6.3.3 Ensayo de inhibición de actividad catalítica en presencia de mercurio elemental: prueba de homogeneidad.....	140
6.3.4 Ensayo de inhibición de actividad catalítica en presencia de Bu_4Ni : confirmación de intermediarios neutros.....	141
6.3.5 Hidratación de BN empleando $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-Ph})]$ (2) preparado exprofeso: confirmación de intermediarios mononucleares.....	141
6.3.6 Evaluación del efecto de medio básico sobre la hidratación de BN.....	142
6.4 Catálisis: mononitrilos.....	142
6.4.1 Ensayos de catálisis empleando reactores de acero inoxidable.....	142
6.4.1.1 Experimentos de control: ensayo de hidratación de nitrilos en ausencia de catalizadores de níquel(0).....	142
6.4.1.2 Ensayo de hidratación empleando una relación volumétrica alta de agua (90 %vol) y 1 %mol de $[\text{Ni}(0)]$: variación de temperatura de proceso.....	143

6.4.1.3	Ensayo de hidratación empleando una relación volumétrica alta de agua (90 %vol) y 0.04 %mol de [Ni(0)]: variación de temperatura de proceso.....	143
6.4.1.4	Ensayo de hidratación variando la relación volumétrica de agua.....	144
6.4.1.5	Ensayo de hidratación de BN empleando una relación volumétrica baja de agua (20 %vol), a 180°C: variación de la carga de catalizador de níquel(0).....	144
6.4.1.6	Ensayo de hidratación de AN empleando una relación volumétrica baja de agua (20 %vol) y una carga de níquel(0) de 0.04 %mol, a 180°C.....	145
6.4.1.7	Ensayo de hidratación de BN utilizando diferentes precursores de compuestos de níquel(0): evaluación de la hidrofobicidad de los ligantes sobre la eficiencia de la catálisis.....	145
6.4.2	Ensayos de catálisis empleando tubos de Carius: confirmación de reactividad debida únicamente a complejos de níquel(0).....	146
6.4.2.1	Hidratación de BN.....	146
6.4.2.2	Hidratación de AN.....	147
6.5	Catálisis: dinitrilos.....	147
6.5.1	Ensayo de hidratación catalítica de AdN a 150 y 180 °C.....	147
6.5.2	Ensayo de hidratación catalítica de AdN a 230 y 260 °C.....	148
6.5.3	Hidratación catalítica de SuN.....	151
6.6	Co-catálisis: mononitrilos.....	152
6.6.1	Hidratación de BN empleando únicamente PTSA.....	152

6.6.2	Hidratación catalítica de BN empleando [Ni(0)] y PTSA, a 160 y 180 °C: optimización de tiempo de reacción y temperatura de proceso.....	153
6.6.3	Hidratación catalítica de BN empleando [Ni(0)] y PTSA, a 180 °C: variación combinada del %mol de catalizador y co-catalizador.....	153
6.6.4	Hidratación catalítica de AN empleando [Ni(0)] y PTSA.....	154
6.6.5	Hidratación catalítica de BN empleando NiCl ₂ ·6H ₂ O y NiCl ₂ ·6H ₂ O/PTSA.....	155
6.6.6	Hidratación catalítica de BN empleando [(dippe)NiCl ₂] (22) y 22 /PTSA.....	156
6.7	Co-catálisis: dinitrilos.....	156
6.7.1	Hidratación catalítica de AdN empleando [Ni(0)] y PTSA.....	156
6.7.2	Hidratación catalítica de SuN empleando [Ni(0)] y PTSA.....	157
6.8	Hidratación de acetonitrilo utilizando el complejo [Ir(O ₂)(PMe ₃) ₄]Cl (7).....	157
6.9	Determinación de estructuras 11 y 13	160
6.10	Determinación de estructuras 24-30	161
7.	Referencias y Notas.....	162
8.	Anexos.....	183
8.1	Estructuras complejas y ecuaciones descritas en el texto.....	184
8.2	Espectros seleccionados.....	187

8.2.1	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de una mezcla 1 /agua irradiada con luz UV; las señales indicadas en el espectro, debidas a la presencia de los complejos 10 y 13	187
8.2.2	Espectro de RMN de ^1H de una mezcla 1 /agua irradiada con luz UV; las señales indicadas en el espectro, debidas a los enlaces Ni–H de los complejos 10 y 13	188
8.2.3	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de [(dippe)Ni(η^2 -N,C–R)] (2), disuelto en D ₂ O.....	189
8.2.4	Ampliación del espectro de RMN de ^1H de benzamida, disuelta en CDCl ₃ en la región de protones aromáticos.....	190
8.2.5	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de benzamida disuelta en CDCl ₃	191
8.2.6	Espectro de RMN de ^1H de acetamida disuelta en CDCl ₃	192
8.2.7	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de acetamida disuelta en CDCl ₃	193
8.2.8	Espectro de RMN de ^1H de 5–cianovaleramida disuelta en DMSO– <i>d</i> ₆	194
8.2.9	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 5–cianovaleramida disuelta en DMSO– <i>d</i> ₆	195
8.2.10	Espectro de RMN de ^1H de adipamida disuelta en DMSO– <i>d</i> ₆	196
8.2.11	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de adipamida disuelta en DMSO– <i>d</i> ₆	197
8.2.12	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de succinamida y succinimida en CDCl ₃	198

8.2.13 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla cruda de succinamida y succinimida, en CDCl_3 (en este caso, mostrando todavía succinonitrilo remanente).....	199
8.2.14 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_2\text{-CN)}]$ (18) disuelto en $\text{THF-}d_8$	200
8.2.15 Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_2\text{-CN)}]$ (18) disuelto en $\text{THF-}d_8$	201
8.2.16 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-CN)}]$ (19) disuelto en $\text{THF-}d_8$	202
8.2.17 Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-CN)}]$ (19) disuelto en $\text{THF-}d_8$	203
8.2.18 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-C(O)NH}_2)]$ (20) disuelto en $\text{THF-}d_8$	204
8.2.19 Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-C(O)NH}_2)]$ (20) disuelto en $\text{THF-}d_8$	205
8.2.20 Espectro de RMN de ^{31}P de la mezcla de complejos 27 , 28 y 29 ...	206
8.2.21 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de complejos 27 , 28 y 29	207
8.3 Patrones de difracción de rayos-X de polvos.....	208
8.3.1 Patrón de difracción de rayos-X de polvos de NH_4Cl	208
8.3.2 Patrón de difracción de rayos-X de polvos de NH_4Cl comparado contra un estándar de la misma sustancia.....	209
8.4 Distancias de enlace selectas (Å) de los complejos 24–30	210

8.5 Micrografías electrónicas de barrido del material carbonáceo obtenido de AdN.....	211
9. Publicaciones.....	213
10. Anexo cristalográfico.....	(CD anexo)

ABREVIATURAS

α	Alfa (radiación)
Å	Angstrom
acac	Acetilacetato
A.E.	Análisis elemental
AN	Acetonitrilo
AcOH	Ácido acético
AdN	Adiponitrilo
ar	aromático
atm	atmósfera (Presión)
B3	Funcional híbrido de Becke
BN	Benzonitrilo
<i>t</i> -Bu	Grupo <i>tert</i> -butilo
bipy	2,2'-bipiridina
°C	Grados Celsius
COD	Ciclooctadieno
conv.	Conversión
Cp	Ciclopentadienilo
<i>c</i> -Bu	Grupo ciclobutilo
<i>c</i> -Pr	Grupo ciclopropilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
Cy	Grupo ciclohexilo
δ	Desplazamiento químico
Δ	Incremento ó diferencia

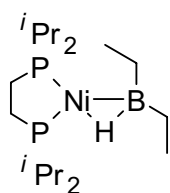
<i>d</i>	señal doble ó doblete
<i>dd</i>	señal doble de dobles
<i>dt</i>	señal doble de triples
<i>dq</i>	señal doble de cuartetos
<i>ddd</i>	señal doble de dobles de dobles
<i>ddt</i>	señal doble de doble de triples
<i>dtd</i>	señal doble de de triple de dobles
Da	Dalton (Unidad de masa)
DCA	Dicianoalcano
DCB	Dicianobenceno
P–P	Difosfina
dcype	1,2–bis(diciclohexil)fosfinoetano
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
depe	1,2–bis(di-etil)fosfinoetano
dippe	1,2–bis(di- <i>isopropil</i>)fosfinoetano
dmpe	1,2–bis(dimetilfosfino)etano
dpm	1,1–bis(difosfino)metano
dppm	1,1–bis(difenilfosfino)metano
dtbpe	1,2–bis(di- <i>tert</i> butil)fosfinoetano
$[(dcype)Ni(\mu-H)]_2$	bis[1,2–bis(diciclohexil)fosfinoetano]– μ –dihidrurodiníquel(I)
$[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$	bis[1,2–bis(di- <i>isopropil</i>)fosfinoetano]– μ –dihidrurodiníquel(I)
$[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$	bis[1,2–bis(di- <i>tert</i> butil)fosfinoetano]– μ –dihidrurodiníquel(I)
E	modo de coordinación– η^1 , <i>end-on</i>
EI ⁺	Ionización electrónica
Et	Etilo

ES ⁺	Electrospray
e.s.d.	desviación estándar
FT	Transformada de Fourier
(°)	Grado ó ángulo
G	Energía libre de Gibbs
GC/MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
H	Entalpía
h	hora
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	Grupo <i>iso</i> -propilo
In	Grupo Indenilo
Int. Calc. (%)	Intensidad calculada (en porciento)
Int. Exp. (%)	Intensidad experimental (en porciento)
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento escalar
K	Kelvin
κ	Coordinación a cualquier átomo (normalmente heteroátomo)
K_{eq}	Constante de equilibrio
k_{obs}	Constante cinética de primer orden
λ	Longitud de onda
LYP	Funcional de correlación Lee-Yang-Parr
<i>M</i>	modo de coordinación mixta σ/π , <i>end-on</i> / <i>side-on</i>
<i>m</i>	señal múltiple ó multiplete
μ	Puente (ligante)

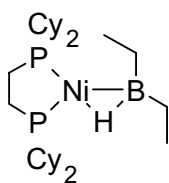
Me	Grupo metilo
min.	minutos
mL	mililitro
MS	Espectrometría de masas
%mol	Porcentaje en mol de catalizador
η	Hapticidad ó Hapto
<i>n</i> -Pr	Grupo <i>n</i> -propilo
[Ni(0)]	Níquel(0)
[Ni(II)]	Níquel(II)
NHC	Carbeno– <i>N</i> –heterocíclico
OTf	Grupo Triflato
P.f.	Punto de fusión
pH	Potencial de hidrógeno
Ph	Grupo fenilo
%	Porcentaje
ppm	Partes por millón
psi	Libras por pulgada cuadrada
PTSA	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico
<i>q</i>	Señal cuádruple ó cuarteto
<i>quintet</i>	Señal quíntuple ó quinteto
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	modo de coordinación– η^2 , <i>side-on</i>
<i>s</i>	Señal simple ó singulete
σ	Sigma (enlace)
SEM	Microscopía electrónica de barrido

SuN	Succinonitrilo
T	Temperatura
T _{AMB}	Temperatura ambiente
<i>t</i>	Señal triple ó triplete
<i>tq</i>	Señal triple de cuartetos
<i>tqd</i>	Señal triple de cuartetos de dobles
tan δ	Coefficiente de absorción de microondas
TFA	Ácido trifluoroacético
TOF	Frecuencia de ciclos catalíticos (ciclos/min ó ciclos/h)
TON	Número de ciclos catalíticos
Torr	Torr (Presión)
Tp	hidruro(tris-pirazolil)borato
UV	Ultra-violeta
ν	Número de onda
vs.	en comparación con (<i>versus</i>)
%vol	Porcentaje de volumen de agua

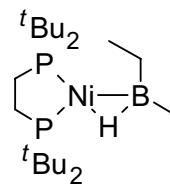
COMPUESTOS PREPARADOS



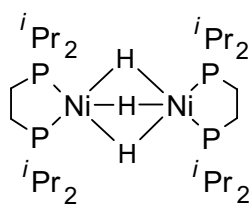
10



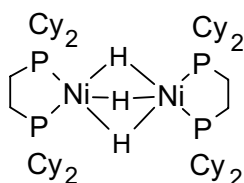
11



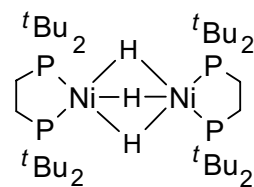
12



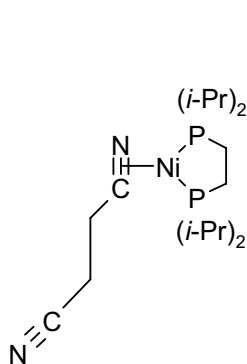
13



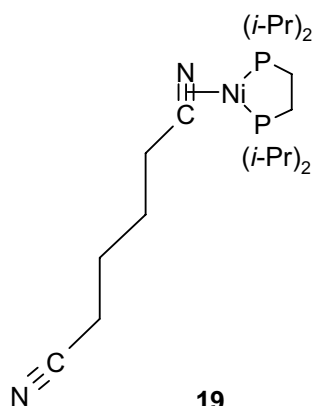
14



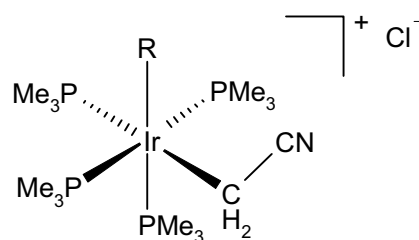
15



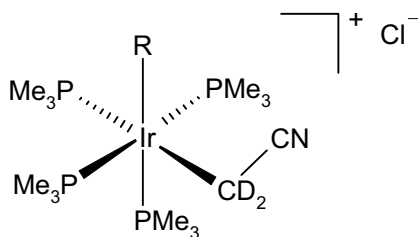
18



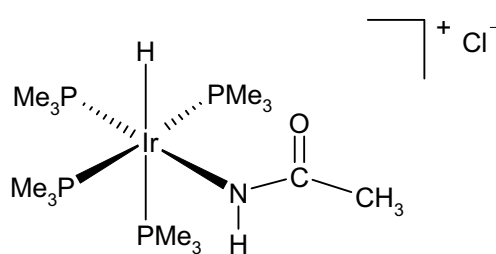
19



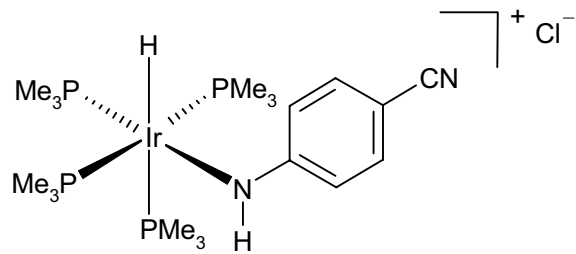
23



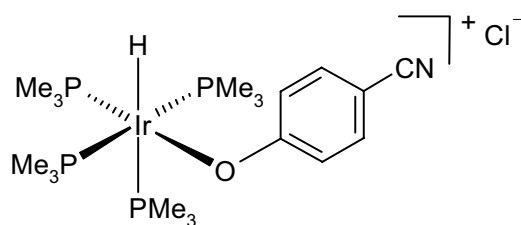
24



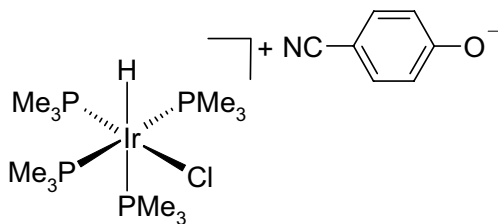
25



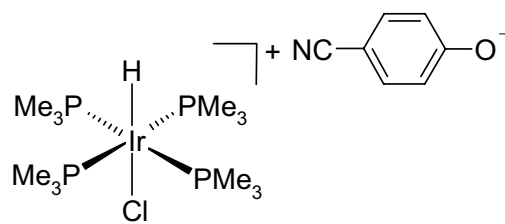
26



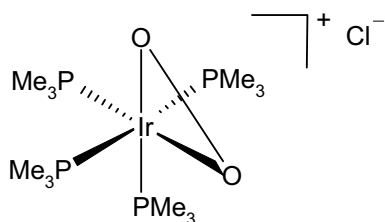
27



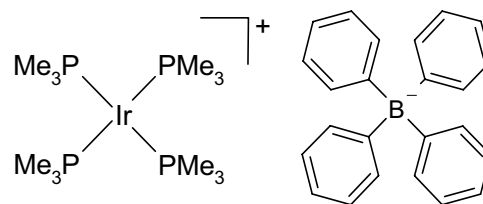
28



29



7



30

RESUMEN

Se estudia en esta tesis, la hidratación selectiva de mono y dinitrilos para formar amidas en conversiones razonables y completa selectividad empleando complejos de níquel(0) de la forma, $[(P-P)Ni(\eta^2-N,C-R)]$ ($R = -Me, -C_6H_5, -(CH_2)_2-CN, -(CH_2)_4-CN$), en proporción catalítica y con calentamiento. Los estudios se efectuaron tanto en ausencia como en presencia de ácido *p*-toluensulfónico (PTSA), mismo que se utilizó como co-catalizador de dicha reacción. La reactividad de los complejos precursores de níquel(I), $[(P-P)Ni(\mu-H)]_2$ ($P-P = dippe, dcype, dtbpe$) se evaluó también en presencia de agua con la finalidad de descartar la formación de especies de níquel(II) de la forma $[(P-P)Ni(H)(OH)]$, que pudieran resultar activas en procesos de hidratación. Los estudios en cuestión confirmaron la estabilidad de los complejos de níquel(I) en medio acuoso. La presencia inadvertida de impurezas de $LiHBEt_3/BEt_3$ en la mezclas de reacción mencionadas llevó sin embargo a la formación de complejos σ -alquilborano $[(P-P)Ni(HBEt_2)]$, cuya síntesis fue acompañada por la formación de complejos de níquel(II) descritos de manera genérica mediante la fórmula $[(P-P)_2Ni_2(\mu-H)_3][BEt_4]$. Los dos tipos de compuestos fueron aislados y caracterizados tanto espectroscópicamente como estructuralmente, por completo.

La reactividad del complejo de iridio(I), $[Ir(PMe_3)_4]Cl$, fue además abordada en la presencia de acetonitrilo. La utilización de este compuesto resultó en la activación del enlace C-H del acetonitrilo. El mismo tipo de reactividad fue confirmado para otros sustratos con enlaces X-H ($X = N, O$). La utilización del complejo de iridio(III) tipo peroxo $[Ir(O_2)(PMe_3)_4]Cl$, derivado del anterior resultó en reacciones efectivas de hidratación catalítica de una serie de mezclas de acetonitrilo/agua (D_2O). Los resultados obtenidos muestran las importantes diferencias de reactividad que existen entre el sistema de níquel(0) y el de iridio(III) para llevar a cabo reacciones de hidratación de nitrilos.

SUMMARY

The selective hydration of mono and dinitriles to give amides in reasonable conversions and complete selectivity with the use of nickel(0) compounds of the type, $[(P-P)Ni(\eta^2-N,C-R)]$ ($R = -Me, -C_6H_5, -(CH_2)_2-CN, -(CH_2)_4-CN$), in catalytic proportions and under heating is studied in this thesis. Experiments were performed both in absence and in presence of *p*-toluensulfonic acid (PTSA), which was used as co-catalyst for this reaction. The reactivity of the nickel(I) precursors, $[(P-P)Ni(\mu-H)]_2$ ($P-P = dippe, dcype, dtbpe$), was also addressed in the presence of water with the aim of discarding formation of nickel(II) species of the type $[(P-P)Ni(H)(OH)]$, that could exhibit activity for hydration processes. The studies in turn confirmed the stability of the nickel(I) compounds in aqueous media. However, the presence of $LiHBEt_3/BEt_3$ as impurities in those mixtures yielded the formation of σ -alkylborane complexes $[(P-P)Ni(HBEt_2)]$, whose syntheses were accompanied by formation of nickel(II) tri-hydride compounds generically described as $[(P-P)_2Ni_2(\mu-H)_3][BEt_4]$. Both types of compounds were isolated and fully characterized spectroscopically and structurally.

The reactivity of the iridium(I) compound, $[Ir(PMe_3)_4]Cl$, was additionally addressed in the presence of acetonitrile. The use of this compound resulted in the activation of the C-H bond of acetonitrile. The same type of reactivity was confirmed for other substrates bearing X-H bonds ($X = N, O$). The use of the iridium(III) peroxo compound $[Ir(O_2)(PMe_3)_4]Cl$, derived from the former one resulted in the effective catalytic hydration of a series of deuterated and undeuterated acetonitrile/water (D_2O) mixtures. The results obtained show the important differences that exist between the nickel(0) and the iridium(III) systems in order to yield nitrile hydration reactions.

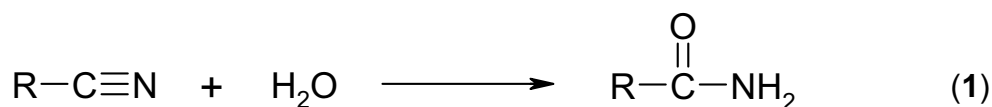


CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

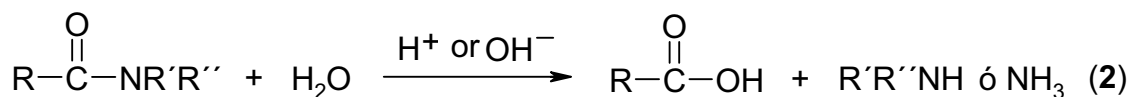
1. Introducción.

La síntesis directa de amidas mediante la reacción de hidratación^[1] de nitrilos (Ecuación 1) constituye una transformación importante tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial.^[2]



La reacción es atómicamente eficiente^[3] y su trascendencia radica en la posibilidad de efectuar la derivatización de la función nitrilo (una función orgánica inerte y térmicamente estable), incorporando una molécula de agua a dicho sustrato en forma selectiva.

Históricamente, la preparación de amidas se desarrolló en una primera fase mediante catálisis ácido/base; metodologías que típicamente resultan en conversiones bajas de nitrilo así como una pobre selectividad a la formación de amidas,^[4] para lo cual se requiere además de condiciones elevadas de temperatura y presión.^[5] La hidrólisis del enlace C–N de las amidas (ilustrada en la ecuación 2) da lugar a la formación de mezclas variables de amida, ácido carboxílico, cuyo porcentaje depende del grado de hidrólisis; además de una cantidad equivalente de amina o de amoníaco, dependiendo de la sustitución sobre el átomo de nitrógeno.^[4b]

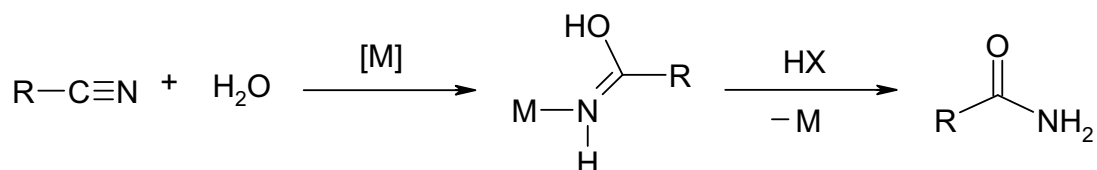


R', R'' = alquilo, arilo, H

Relacionado con lo anterior, cabe agregar que las metodologías tradicionales presentan serias limitaciones técnicas y prácticas adicionales de diversa índole como son la neutralización del medio de reacción (que puede llegar a generar hasta un 70 % en peso de residuos salinos)^[6] y la separación y purificación de los diferentes productos;^[7] operaciones que pueden llegar a incrementar substancialmente los costos de producción y mantenimiento, el manejo de desechos derivados de las diferentes operaciones unitarias teniendo además múltiples implicaciones ambientales importantes.

La búsqueda de tecnologías alternativas que permitiesen la preparación directa de amidas en condiciones neutras, con alta selectividad y buenos rendimientos llevó así a la diversificación de la síntesis a través de estrategias tales como el uso de complejos con metales de transición,^[8] así como el empleo de rutas biotecnológicas y enzimáticas,^[9] en el caso de los primeros, fundamentado en las considerables mejoras de reactividad y selectividad derivadas del uso de catalizadores inorgánicos y organometálicos en múltiples transformaciones orgánicas, así como en la mayor estabilidad térmica mostrada por éstos últimos, particularmente importante para muchos procesos industriales. Desafortunadamente, en la mayoría de ejemplos reportados, la reacción de hidratación de nitrilos en presencia de complejos con metales de transición sólo se ha podido efectuar de manera estequiométrica (también conocida como reacción *mediada por metal*);^[8a] el número de informes reportados en catálisis que permiten llevar a cabo esta reacción en forma eficiente y sobre un amplio número de diversos nitrilos (aromáticos y alifáticos; así como en presencia de otros grupos

funcionales) es hoy en día limitado.^[10] El esquema 1 ilustra el concepto de reacción mediada por metal haciendo énfasis en la formación de la carboxamida metálica como producto de dicha reacción. La hidrólisis posterior de este complejo es requerida para la formación de la amida libre.^[8a]

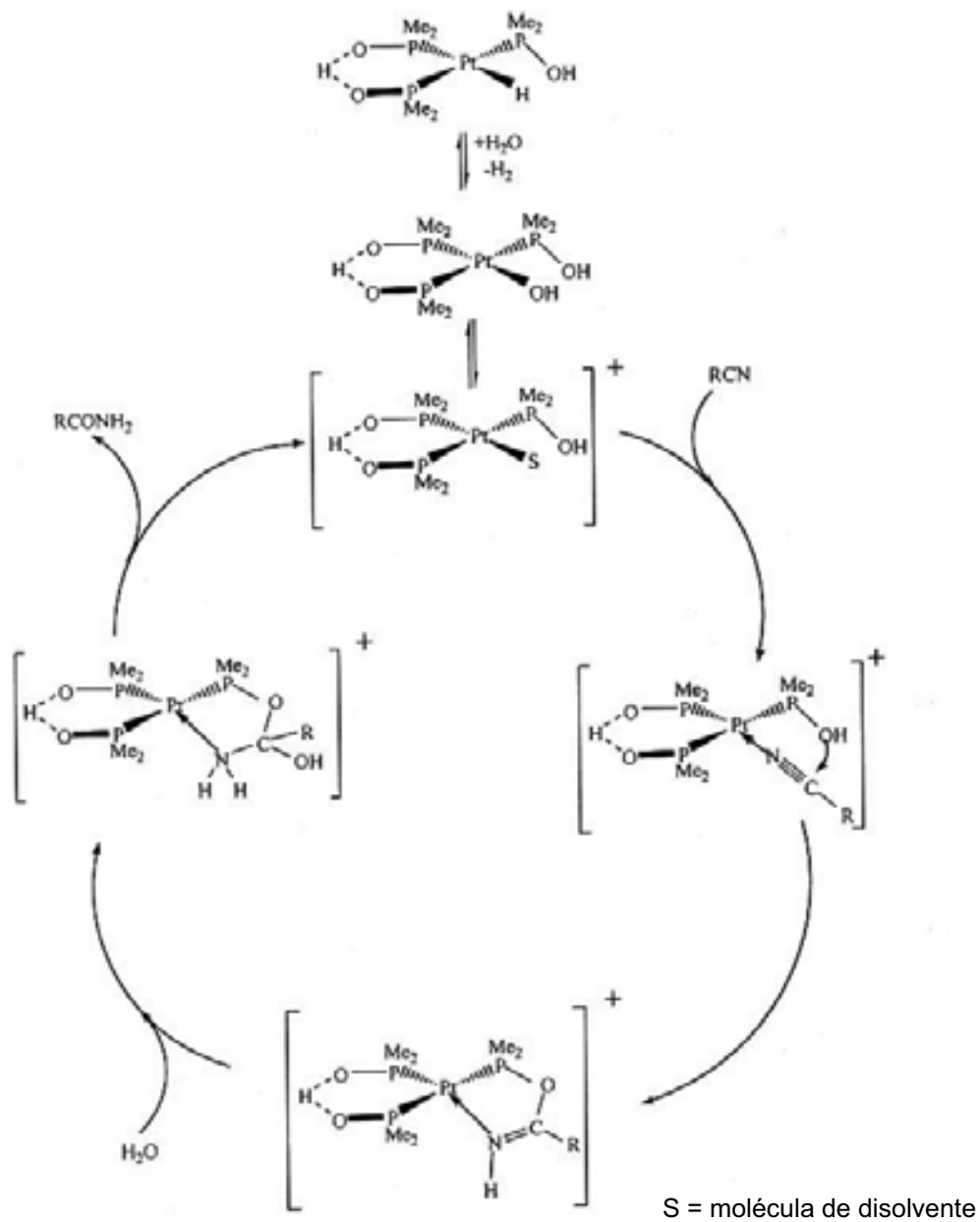


Esquema 1. Reacción de hidratación de nitrilos mediada por metal.

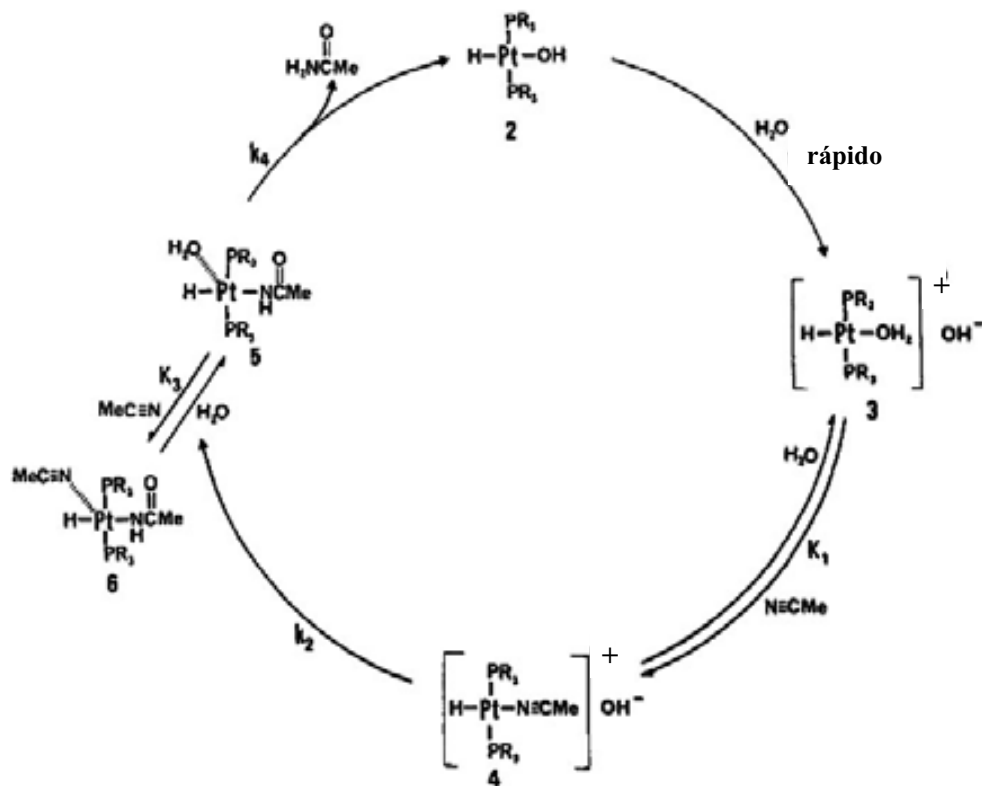
Aún así, una revisión cuidadosa de la literatura del área muestra la cantidad de esfuerzos que se han realizado durante los últimos treinta años a fin de llevar a cabo la reacción de hidratación de nitrilos en condiciones catalíticas empleando metales de transición tanto de forma homogénea^[11] como heterogénea.^[12] En fechas recientes, el empleo de complejos de rodio(I) ha permitido efectuar dicha transformación en condiciones suaves (temperatura ambiente y presión atmosférica) sobre un número considerable de nitrilos aromáticos y alifáticos.^[11p]

En todos estos casos la coordinación- κ^1 (*end-on*, **E**) de los nitrilos al centro metálico (complejos de la forma, $[\text{L}_n\text{M}(\kappa^1\text{-NC-R})]$) se ha propuesto como la forma de coordinación requerida para favorecer el ataque nucleofílico de iones hidroxilo (intra- ó intermolecular) y como consecuencia de esto, la formación de carboxamidas metálicas del tipo $[\text{L}_n\text{M}(\kappa^1\text{-NHC(O)R})]$ (R = alquilo, arilo) se ha propuesto como una consecuencia natural de dicho proceso.^[13] El mismo tipo de intermediarios se encuentra presente en los ejemplos de catálisis homogénea y

heterogénea, la protonación de las carboxamidas metálicas resultantes sugerida como un paso conducente a la formación de amidas libres en el medio de reacción en forma similar a los ejemplos estequiométricos, así como a la regeneración de especies insaturadas catalíticamente activas, L_nM , que completan el ciclo catalítico de hidratación. Los esquemas 2 y 3 muestran dos tipos de ruta mecanística de hidratación. El primero de éstos (esquema 2) es un ejemplo de catálisis homogénea utilizando complejos de platino con ligantes fosfinito en el que se sugiere el ataque nucleofílico intramolecular de un ligante hidroxilo a un nitrilo coordinado- κ^1 .^[11s] El ejemplo indicado en el esquema 3 es un ejemplo clásico de hidratación de nitrilos empleando catalizadores de platino con ligantes monofosfino coordinados en el que tiene lugar el ataque nucleofílico intermolecular de iones hidroxilo a nitrilos coordinados- κ^1 .^[11w]



Esquema 2. Mecanismo de hidratación de nitrilos utilizando complejos de platino(II) con ligantes fosfito: ataque nucleofílico intramolecular.^[11s]



Esquema 3. Mecanismo de hidratación utilizando complejos de platino(II) con ligantes monofosfina: ataque nucleofílico intermolecular.^[11w]

En ambos sistemas, el platino se encuentra en estado de oxidación 2+. El estado de oxidación que guarda el metal en los intermediarios del ciclo catalítico es particularmente importante y determina en buena medida el modo de coordinación de los nitrilos y posteriormente los ligandos amido generados; la existencia de estados de oxidación medios ó altos favoreciendo fuertemente la coordinación κ^1 de los nitrilos a los centros metálicos. La presencia de estados de oxidación bajos así como el uso de ligandos auxiliares electrodonadores favorece la coordinación η^2 o κ^2 (*side-on*, **S**) sobre la **E** (*end-on*).^[14] La figura 1 muestra las tres formas de coordinación que puede adoptar un nitrilo cuando se enlaza a un centro metálico^[15] y la figura 2, una serie de estructuras con coordinación **E** y

S, comparadas entre sí: las energías libres ($\Delta G = G(\mathbf{S}) - G(\mathbf{E})$, kcal/mol) y entalpías ($\Delta H = H(\mathbf{S}) - H(\mathbf{E})$, kcal/mol) ahí indicadas, calculadas mediante DFT, empleando la base B3LYP/6-31+G(d) (6-311+G(d) para cobalto).^[14]

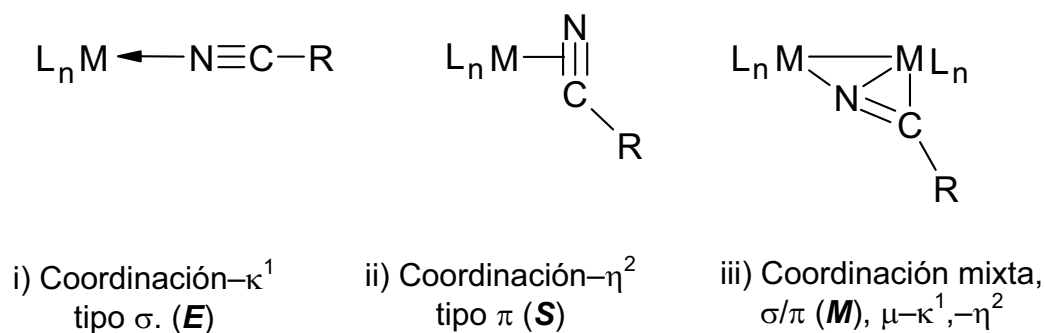


Figura 1. Modos de coordinación de nitrilos a centros metálicos.^[15]

<i>End-on (E)</i>	<i>Side-on (S)</i>	ΔG	ΔH	<i>End-on (E)</i>	<i>Side-on (S)</i>	ΔG	ΔH
		11.1	10.1			8.6	7.4
		8.7	7.1			1.9	-0.6
		3.5	2.1			6.3	4.5
		1.9	0.5			1.8	-2.3
		7.8	5.9			-1.1	-3.3
		1.2	-0.7			-0.2	-3.2
		2.2	-3.2				

Figura 2. Energías libres (ΔG , kcal/mol) y entalpías (ΔH , kcal/mol) calculadas entre los complejos *side-on (S)* y *end-on (E)* más estables.^[14]

De las tres formas posibles de coordinación de nitrilos presentadas en la figura 1, (i) aquella por nitrógeno terminal (σ o **E**) es la más común y se caracteriza por una escasa retrodonación de los orbitales d del metal a los orbitales π^* del nitrilo coordinado. En el espectro de infrarrojo (IR) esta situación modifica poco la frecuencia de estiramiento (ν_s) del residuo $-\text{CN}$ coordinado- κ^1 , cuyo valor puede disminuir entre 20 y 100 cm^{-1} como consecuencia de la donación σ proveniente del enlace CN, que en estos casos adquiere un ligero carácter de enlace doble. Los sistemas monometálicos del tipo (ii), con nitrilos coordinados- η^2 (π o **S**) son bastante menos comunes que los del tipo (i) y se caracterizan por una disminución importante del valor de frecuencia ν_s del fragmento $-\text{CN}$ coordinado que puede llegar a disminuir hasta $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ como resultado de la mayor retrodonación del metal a dicho fragmento, que en estos casos adquiere un considerable carácter de enlace doble. Entre los complejos que exhiben este tipo de coordinación se cuentan (a) algunos metallocenos de la forma, $[(\text{Cp})_2\text{M}(\eta^2-\text{N,C-Me})]$ ($\text{M} = \text{Mo}$,^[16] W ^[17]), (b) complejos con sistemas difosfina coordinados, como *trans*- $[(\text{dmpe})\text{Mo}(\eta^2-\text{N,C-Me})(\text{Cl})][\text{BPh}_4]$ (*dmpe* = 1,2-bis(dimetilfosfina)etano; éste último mostrando isómeros **S** y **E**)^[18] y (c) complejos catiónicos y neutros de tungsteno(II) de la forma, $[(\text{bipy})(\text{PMe}_3)_2\text{W}(\eta^2-\text{N,C-Me})(\text{Cl})][\text{PF}_6]$ (*bipy* = 2,2'-bipiridina) y $[(\text{PMe}_3)_3\text{W}(\eta^2-\text{N,C-Me})(\text{Cl})_2]$.^[19] Los derivados de molibdeno y tungsteno en (a) fueron los primeros complejos con nitrilos coordinados- η^2 que se reportaron. Adicionales a estos, también se ha reportado la síntesis y caracterización estructural de complejos del tipo (ii-a) empleando iridio(I) y aril nitrilos que han dado pie a la formación de complejos tales como $[(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{Ir}(\eta^2-$

$N,C-Ar$] ($Ar = p-ClC_6H_4, p-FC_6H_4$) y $[(Cp^*)(CO)Ir(\eta^2-N,C-Ar)]$ ($Ar = p-ClC_6H_4$).^[20]

Mismos que fueron obtenidos mediante termólisis de metalaciclos precursores con fórmula, $[(Cp)(PPh_3)Ir(\kappa^1-C(Ar),\kappa^1-C(O)-\{C(Ar)=NOC(O)\})]$ y $[(Cp^*)(CO)Ir(\kappa^1-C(Ar),\kappa^1-C(O)-\{C(Ar)=NOC(O)\})]$, respectivamente (ver ecuaciones A.1 y A.2 de la sección de Anexos). La distancia media del enlace C–N en complejos con nitrilos coordinados– η^2 aparece en el intervalo de 1.22 a 1.27 Å, que es típica de enlaces dobles; en tanto que las distancias de enlace M–N y M–C son muy similares en el orden de 2.01 a 2.22 Å. El enlace C–C–N del nitrilo aparece distorsionado a un ángulo normalmente en el orden de 128 y 141°; esto último, consistente con el mayor carácter sp^2 que adquiere dicho ligante cuando se coordina, de forma análoga a lo que ocurre en el extremo de metalaciclopropano existente en el modelo de enlace Dewar-Chatt para olefinas coordinadas a centros metálicos.^[21]

La figura 3 ilustra esta analogía.

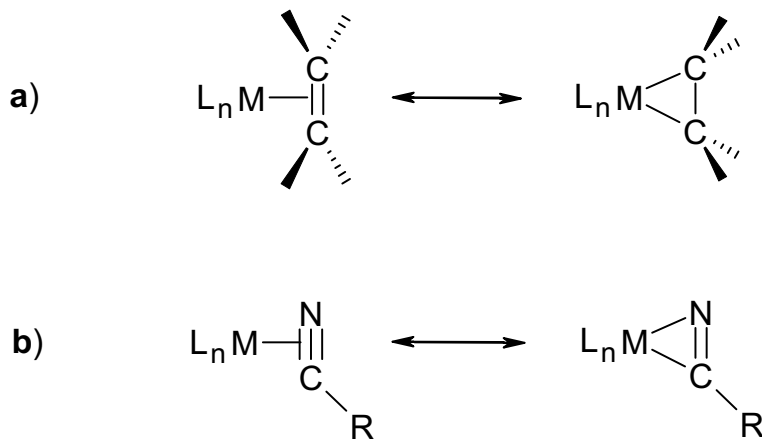


Figura 3. Similitud con el modelo de enlace de Dewar-Chatt, empleando nitrilos coordinados– η^2 a centros metálicos: a) olefina coordinada con rehibridización $sp^2 \rightarrow sp^3$ y b) nitrilo coordinado con rehibridización $sp \rightarrow sp^2$

La estabilidad relativa de los complejos **E** (coordinación σ) y **S** (coordinación π), así como la interconversión de un tipo de estructura a la otra ha sido estudiada tanto en forma teórica^[14] como experimental.^[22] El estado de oxidación que guarda el metal (ya mencionado) así como las características donadoras/aceptoras de los ligantes auxiliares son aspectos determinantes en ambos casos. La presencia de ligantes donadores σ (monofosfinas, difosfinas, ligantes NHC, Cp, Cp*, etc.), así como estados de oxidación preferentemente bajos promueve la coordinación del tipo (ii) en tanto que hay una creciente capacidad aceptora de los ligantes (p.e., empleando carbonilos metálicos) y estados de oxidación altos favorecen la coordinación del tipo (i). La figura 2 ilustra esta situación en forma progresiva a través de un número de estructuras de cobalto con la forma **E** y **S** que fueron calculadas mediante teoría de funcionales de la densidad. La preferencia del complejo [Co(H)(CO)₃(NCMe)] para adoptar la geometría **E** sobre la geometría **S**, en términos de ΔG se encontró ser de 11.1 kcal/mol, a diferencia de los complejos [Co(H)(NHC)₃(NCMe)] ó [Co(H)(NHC)(dmpe)(NCMe)] (NHC = Carbeno-*N*-heterocíclico), que adoptan preferentemente una geometría **S** ($\Delta G = -0.2$ y -1.1 kcal/mol, respectivamente; ver figura 2).

La presencia de mono ó difosfinas en el complejo en cuestión disminuye considerablemente –y aproximadamente en la misma magnitud– la preferencia por la geometría **E**. Los complejos [Co(H)(CO)(PMe₃)₂(NCMe)] y [Co(H)(CO)(dmpe)(NCMe)] presentan valores de ΔG y ΔH cercanos al equilibrio termodinámico entre ambas geometrías, cuyas diferencias de energía libre calculadas fueron de 1.2 y 1.9 kcal/mol y demuestran en contexto, la posibilidad de

modular la características donadoras/aceptoras de los ligantes a fin de facilitar la interconversión entre estructuras.

Relacionado con esto, un reporte reciente del grupo de Templeton ha informado la preparación de complejos de tungsteno(IV) con acetonitrilo coordinado empleando un ligante hidruro(tris-pirazolil)borato (Tp). Los complejos resultantes son capaces de presentar coordinación- κ^1 de acetonitrilo al centro metálico cuando se utiliza un ligante carbonilo mientras que la utilización de yodo en su lugar, permitió llevar a cabo la formación de un complejo con coordinación- η^2 .^[22] La figura 4 ilustra estos resultados.

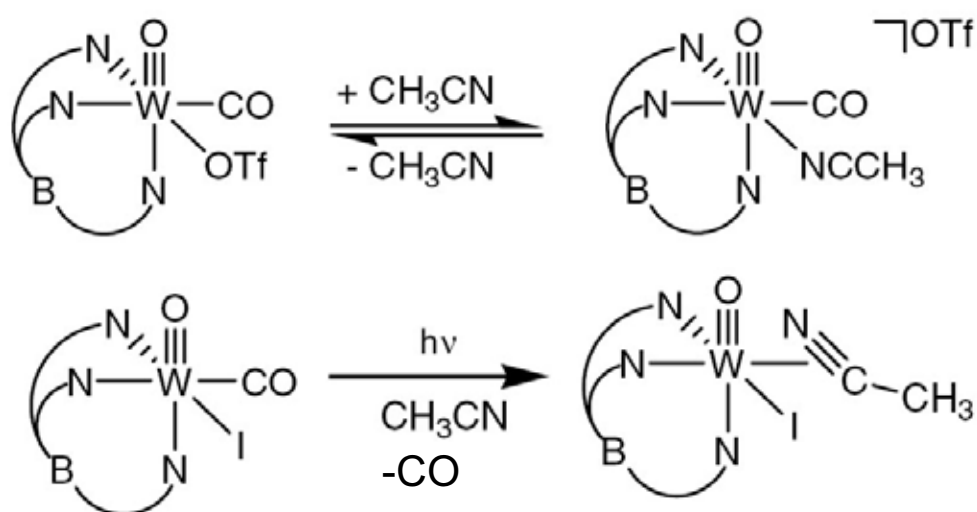
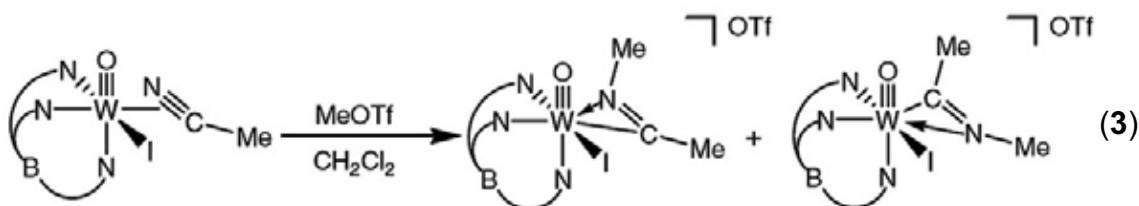


Figura 4. Complejos organometálicos de tungsteno(IV) que pueden exhibir tanto coordinación- κ^1 como η^2 por influencia de los ligantes auxiliares.^[22]

En particular, el complejo con acetonitrilo coordinado- η^2 , [(Tp)W(O)(I)(η^2 -N,C-Me)], fue derivatizado tanto por oxidación, acoplamiento reductivo y metilación para dar especies imido diversas. La posibilidad de llevar a cabo reacciones de adición electrofílica sobre el átomo de nitrógeno en dicho

compuesto para dar el producto catiónico iminoacilo, $[(Tp)W(O)(I)\{\eta^2-N(Me),C-Me\}]$ fue demostrada mediante la reacción con MeOTf y se indica en la ecuación 3, a continuación.



El tipo (iii) de coordinación mixta, $[(L_nM)_x\{\mu-\kappa^1, \eta^2-(N,C-R)\}]$, indicado en la figura 1 es el menos común de los tres, sólo encontrado en sistemas di- ó polinucleares tales como, $[(CO)_6(\mu-dppm)Mn_2\{\mu-\kappa^1, \eta^2-(N,C-Me)\}]$ (el primer sistema mixto binuclear reportado; ver ecuación A.3 de la sección de anexos),^[23] y $[(Cl)_6(py)_3Zr_2\{\mu-\kappa^1, \eta^2-(N,C-t-Bu)\}]$ (la preparación de éste compuesto, ilustrada en la ecuación A.4), de los cuales existen evidencias estructurales obtenidas por medio de difracción de rayos-X de monocristal.^[24] En este tipo de complejo, el ligante se coordina σ a uno de los centros metálicos del cúmulo a través del nitrógeno terminal del nitrilo y vía π al otro centro metálico adyacente. Otros ejemplos de este tipo de interacción se han reportado para complejos de molibdeno con ligantes cianamida ($N\equiv C-NR_2$), ilustrados en los casos de $[Mo_2Cp_2(CO)_4\{\mu-\kappa^1, \eta^2-(N,C-NR_2)\}]$ ($R = H, Me$)^[25] y $[Mo_2(OCH_2-t-Bu)_6\{\mu-\kappa^1, \eta^2-(N,C-NMe_2)\}]$,^[26] para los cuales, las estructuras correspondientes a los compuestos con metilo fueron también determinadas mediante difracción de rayos-X. En el caso de los cúmulos trinucleares de hierro, $[Fe_3(CO)_9\{\mu_1-\kappa^1, \mu_2-\eta^2-(N,C-R)\}]$ ($R = CH_2CH_2CH_3$,^[27] C_6H_5 ^[28]; ecuación A.5 de la sección de anexos) y

el análogo tetranuclear, $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-N,C-Ph})]$,^[28] las estructuras obtenidas mediante difracción de rayos-X han confirmado que la función CN puede incluso llegar a coordinarse a tres centros metálicos en forma simultánea, comportándose como un ligante donador de seis electrones que adopta una conformación de puente triple en la que el átomo de nitrógeno del nitrilo se enlaza σ a uno de los centros metálicos, mientras que los dos enlaces π del fragmento CN (ortogonales al par electrónico del átomo de nitrógeno coordinado), se coordinan π a los otros dos centros de hierro del cúmulo correspondiente. Finalmente, la coordinación σ/π de nitrilos también se ha encontrado para algunos complejos tetraméricos de níquel(0), tales como $[\text{Ni}(\text{NCPh})(\text{PPh}_3)_4]\cdot\{(\text{tolueno})_2\cdot(n\text{-hexano})\cdot(\text{cicloocta-1,5-dieno})\}$ ^[29] y $[\text{Ni}(\text{NCMe})(\text{PCy}_3)_4]$.^[30] En la mayoría de estos casos el ángulo del sistema N-C-R coordinado σ/π se cierra substancialmente ($\sim 127\text{-}135^\circ$)^[31] y exhibe una distancia de enlace C-N de aproximadamente 1.25 Å; nuevamente, un valor cercano al de un enlace doble (ver arriba).

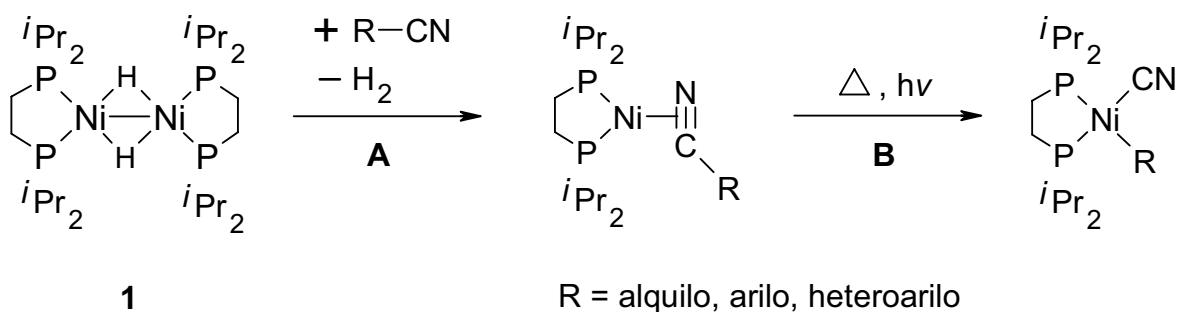
CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2. Antecedentes.

2.1 Estudios de reactividad empleando complejos de níquel.

En los años recientes, nuestro grupo de investigación se ha involucrado fuertemente en el estudio de la reactividad de complejos de níquel en presencia de nitrilos.^[32] En concreto, el interés por incursionar en el tema de hidratación de nitrilos surgió como una consecuencia de una serie de estudios iniciados por nuestro propio grupo empleando el complejo de níquel(I), $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (dippe = 1,2-bis(di-*isopropil*)fosfinoetano). La reactividad de tales complejos en presencia de aril-,^[32k, l] heteroaril-^[32k] y alquilynitrilos-^[32i] permitió establecer inequívocamente la coordinación π de éstos últimos a centros de níquel(0), luego de la eliminación reductiva de $\text{H}_{2(\text{g})}$ proveniente de los complejos de níquel(I) mencionados (etapa **A** del esquema 4). La hipótesis de funcionalizar los ligantes coordinados mediante reacciones de adición nucleofílica de agua que dieran lugar a la reacción de hidratación de nitrilos fue sugerida como hipótesis para esta tesis, misma que se indica más adelante.



Esquema 4. Reactividad de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) en presencia de nitrilos.^[32i, k, l]

En ausencia de otros sustratos y en condiciones térmicas y/o fotoquímicas, los complejos de níquel(0) son susceptibles de llevar a cabo la escisión del enlace C–CN del nitrilo coordinado- η^2 (etapa **B** del esquema 4). Esta reactividad fue confirmada espectroscópicamente y mediante estudios de difracción de monocristal de los productos resultantes de la reacción de adición oxidativa como parte de los mismos estudios iniciales y se ilustra en la figura 5 para los complejos de níquel(0) y níquel(II) derivados de la coordinación de benzonitrilo, BN.^[32]

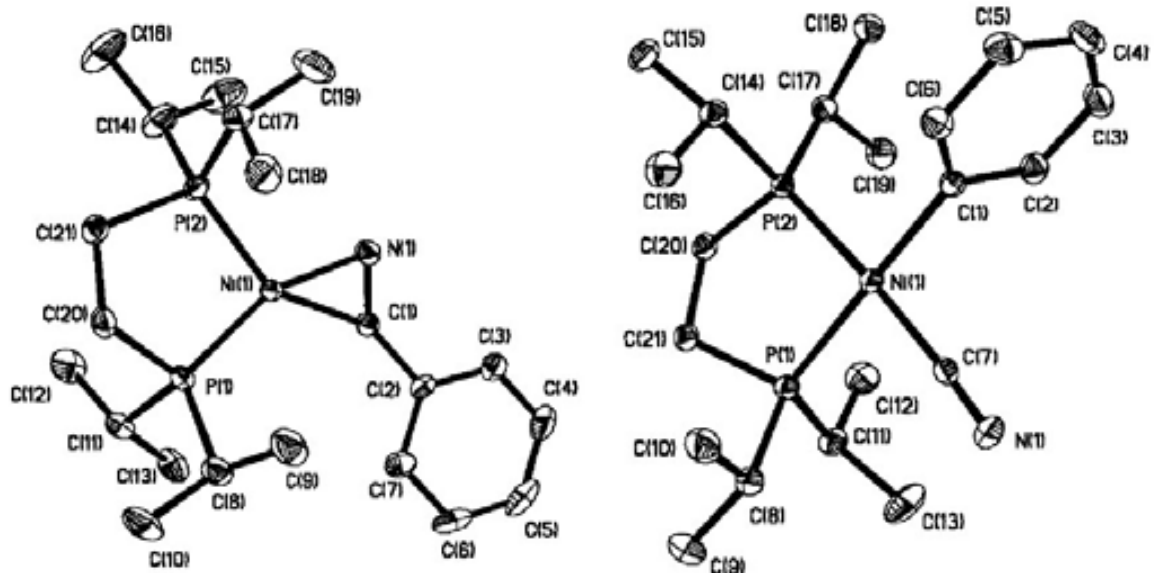


Figura 5. Representación ORTEP de los complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-Ph})]$ (**2**) y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})(\text{Ph})]$ (**3**). Elipsoides térmicos mostrados al 30 % de probabilidad. Enlaces selectos (Å), **2**: N(1)–C(1) = 1.225(6), Ni(1)–N(1) = 1.908(3), Ni(1)–C(1) = 1.867(4), C(1)–C(2) = 1.475(6). Ángulos selectos (grados): N(1)–C(1)–C(2) = 136.1(4), P(2)–Ni(1)–P(1) = 91.54(5). Enlaces selectos (Å), **3**: N(1)–C(7) = 1.148(3), Ni(1)–C(1) = 1.935(2), Ni(1)–C(7) = 1.877(3). Ángulos selectos (grados): C(1)–Ni(1)–C(7) = 89.62(10), P(2)–Ni(1)–P(1) = 88.56(3).

En los casos de los aril- y heteroaril- nitrilos dicha reactividad fue observada luego de calentamiento moderado a 50 °C.^[32k, l] En el caso de alquilynitrilos, la reactividad derivada resultó ser fuertemente dependiente de la longitud y el grado de ramificación del sustituyente alquílico del nitrilo. De esta forma, la adición oxidativa al enlace C–CN del AN coordinado ocurrió de forma irreversible incluso a temperatura ambiente mientras que en el caso análogo empleando adamantano-nitrilo se vio inhibida por completo.^[32a, i] La figura 6 muestra la reactividad general informada empleando nitrilos alifáticos a partir del complejo **1** y las figuras 7 y 8, las representaciones ORTEP del complejo de níquel(0) con AN coordinado (**4'**) y el análogo derivado de níquel(II) resultante de la adición oxidativa del enlace C–CN (**5**), respectivamente.^[32i]

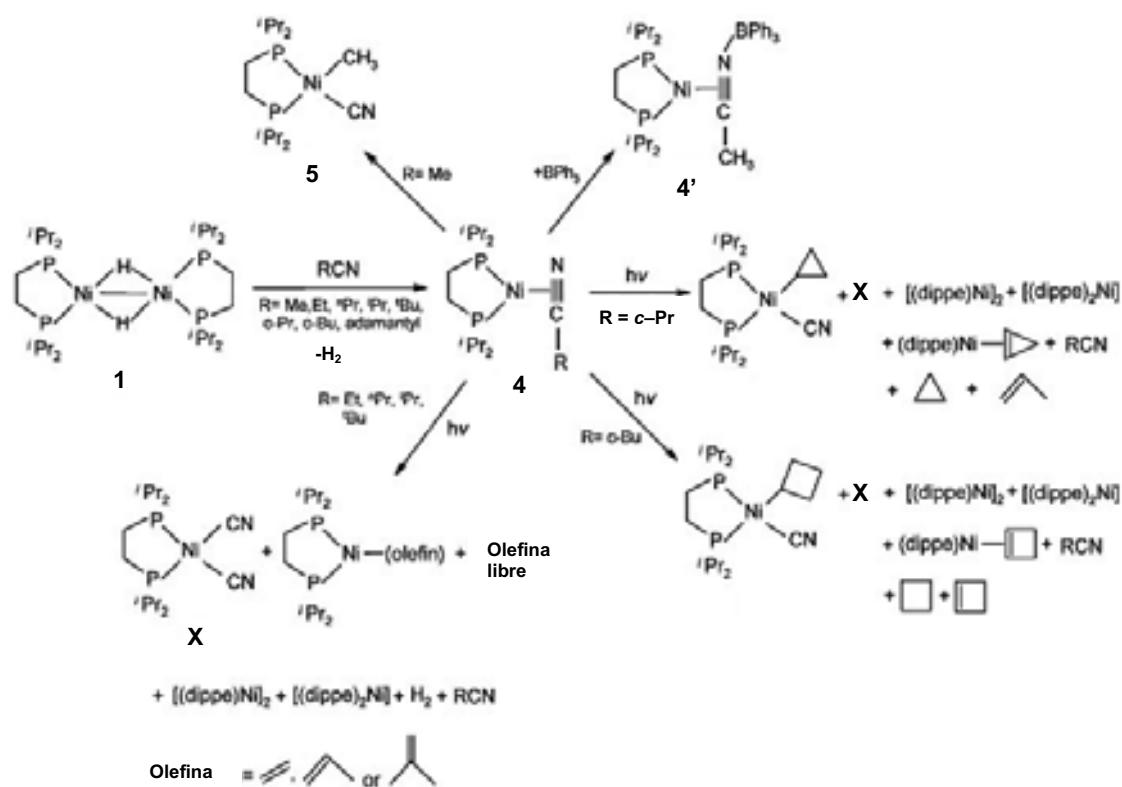


Figura 6. Reactividad del complejo **1** en presencia de nitrilos alifáticos.

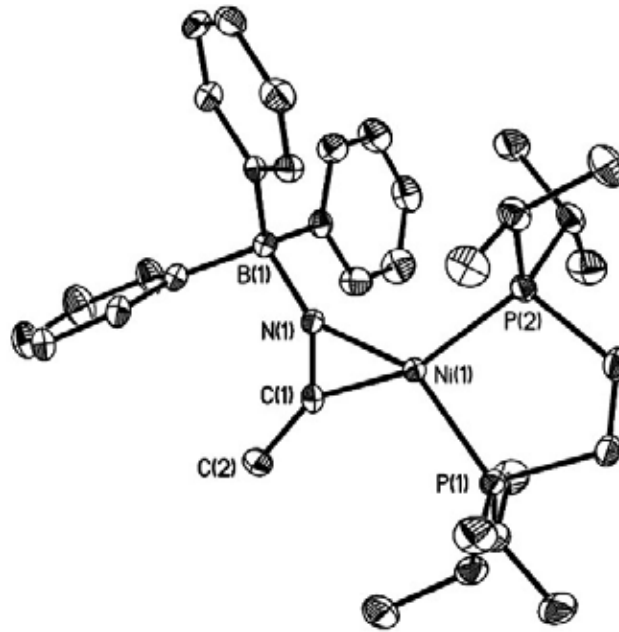


Figura 7. Representación ORTEP del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C}\{-\text{MeCN-BPh}_3\})]$ (**4'**). Elipsoides térmicos mostrados al 30 % de probabilidad. Enlaces selectos (Å): C(1)–N(1) = 1.236(4), Ni(1)–N(1) = 1.904(2), Ni(1)–C(1) = 1.837(3), C(1)–C(2) = 1.501(4). Ángulos selectos (grados): P(1)–Ni(1)–P(2) = 91.23(3), C(2)–C(1)–Ni(1) = 149.3(2), C(1)–N(1)–B(1) = 139.6(3).

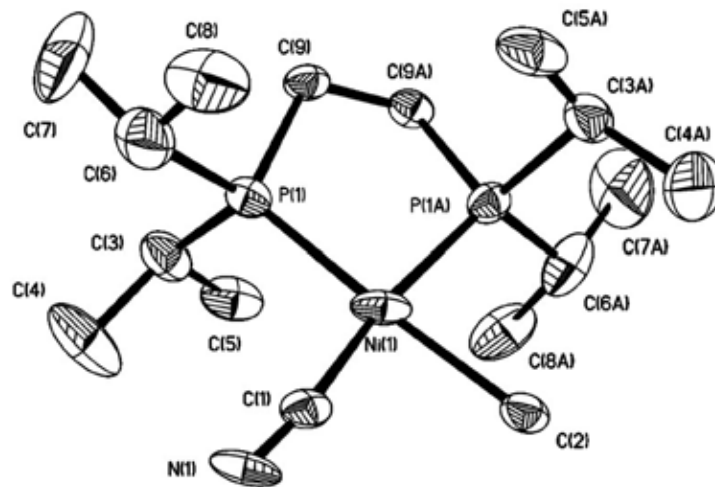


Figura 8. Representación ORTEP del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})(\text{Me})]$ (**5**). Elipsoides térmicos mostrados al 30 % de probabilidad. Enlaces selectos (Å): C(1)–N(1) = 1.116(12), Ni(1)–C(1) = 1.804(12), Ni(1)–C(2) = 2.122(13). Ángulos selectos (grados): P(1)–Ni(1)–P(1A) = 88.40, C(1)–Ni(1)–C(2) = 87.4(4).

En particular para AN, la reactividad exhibida por el fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}^0]$ hacia la escisión del enlace C–CN ó la adición oxidativa al enlace C–H del mismo substrato coordinado ha sido estudiada por medio de DFT, modelando el complejo empleando la difosfina, dmpe, como ligante auxiliar en lugar de dippe por razones de simplicidad. La preferencia termodinámica por la activación del enlace C–CN ($\Delta G = -2.1$ kcal/mol) para dar el producto $[(\text{dmpe})\text{Ni}(\text{CN})(\text{Me})]$ a partir del complejo precursor $[(\text{dmpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-Me})]$ en lugar del compuesto $[(\text{dmpe})\text{Ni}(\text{H})(\kappa^1\text{-CH}_2\text{CN})]$, resultante de la adición oxidativa del enlace C–H ($\Delta G = +13.2$ kcal/mol) del AN coordinado, se demostró teórica y experimentalmente en dicho estudio. La figura 9 muestra la curva de coordenada de reacción encontrada para este sistema.^[33]

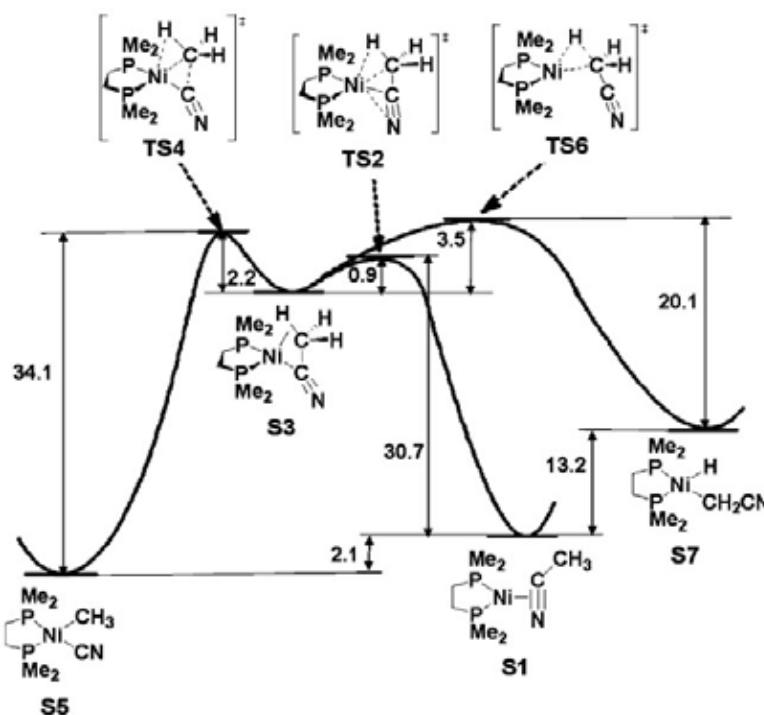
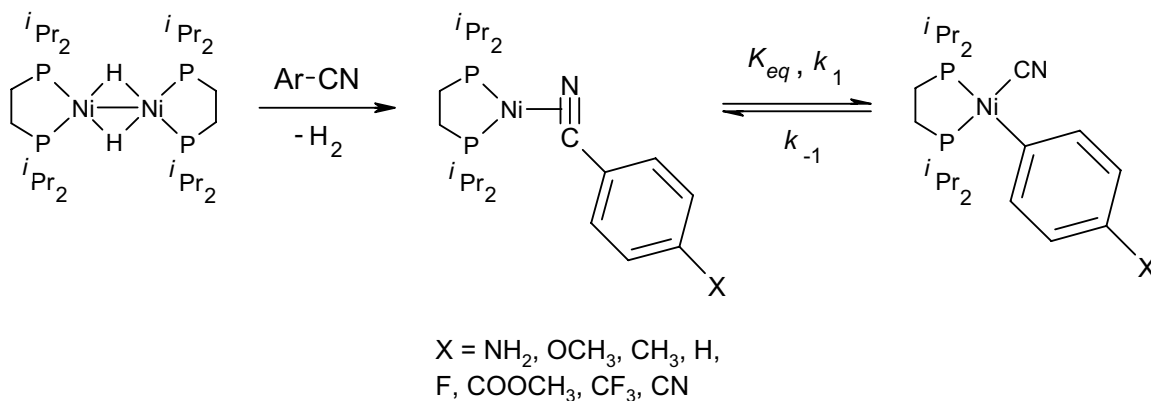


Figura 9. Curva de coordenada de reacción para la escisión de los enlaces C–CN ó C–H del AN, empleando el fragmento $[(\text{dmpe})\text{Ni}]$ (energías libres en kcal mol⁻¹, a 298 K).^[32c]

En el caso de los nitrilos aromáticos como el BN y sus derivados *p*-funcionalizados, *p*-X-C₆H₄-CN (X = -NH₂, -OCH₃, -CH₃, -F, -COOCH₃, -CF₃ y -CN),^[32k] se estudió el equilibrio entre las especies π -enlazadas y las especies resultantes de la adición oxidativa al enlace C-CN (esquema 5).



Esquema 5. Equilibrio químico observado entre especies de níquel(0) y níquel(II) con benzonitrilos *p*-sustituidos.

La proporción relativa de las especies de níquel(0) y de níquel(II) en el equilibrio mostrado en el esquema 5 depende de la naturaleza electrodonadora o electroattractora del sustituyente en la posición *para* del BN coordinado y en este sentido, el estudio del equilibrio demostró que la presencia de grupos con carácter crecientemente electroattractor (valores σ_p de Hammett positivos) favorece la reacción de adición oxidativa al enlace C-CN tanto cinética como termodinámicamente, a diferencia de la presencia de grupos electrodonadores (valores σ_p de Hammett negativos). De todos los substratos estudiados, el caso del complejo con 1,4-tereftalonitrilo coordinado (1,4-dicianobenceno ó 1,4-DCB; con $\sigma_p = 0.66$), mostró la constante de equilibrio (K_{eq}) más alta de la serie ($K_{eq} > 1000$). La tabla 1 muestra los resultados obtenidos de dicho estudio, el valor de k_1

determinado como resultado de la ecuación $k_1 = (K_{eq}k_{obs})/(1+K_{eq})$; los valores de K_{eq} determinadas experimentalmente a partir de las curvas correspondientes de van't Hoff ($\ln K_{eq}$ vs $1/T$) y las constantes cinéticas de primer orden (k_{obs}) determinadas a partir de las curvas de $[Ni(II)]$ vs. tiempo.

Tabla 1. Efecto de los sustituyentes en la reacción de adición oxidativa al enlace C–CN de benzonitrilos *p*-sustituídos, a 54 °C en THF-*d*₈.^[32k]

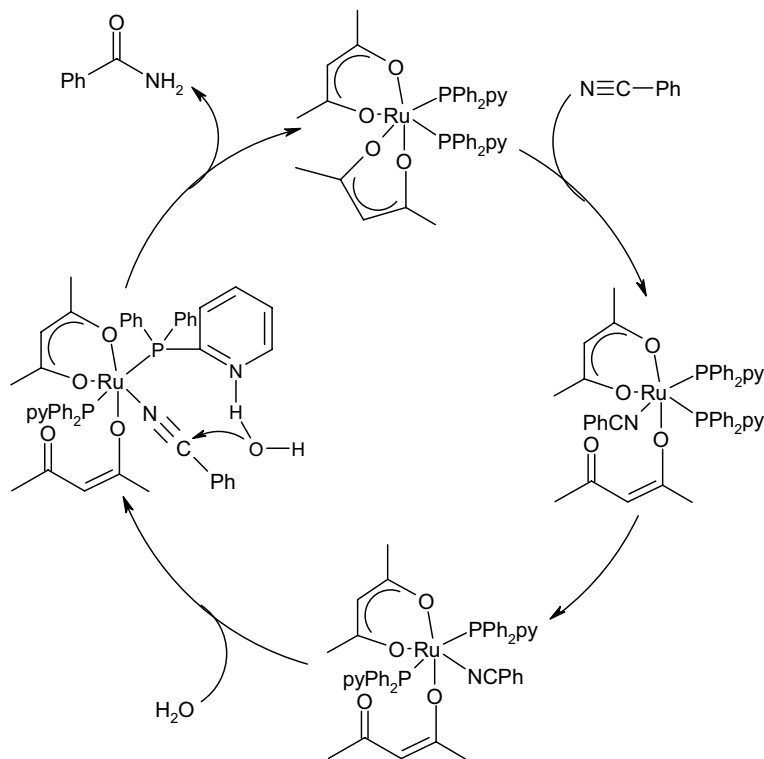
X	σ_p	K_{eq}	k_{obs} (min ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)
NH ₂	-0.66	0.0395	1.468×10^{-2}	5.58×10^{-4}
OCH ₃	-0.27	0.3423	2.076×10^{-3}	5.29×10^{-4}
CH ₃	-0.17	0.7391	1.492×10^{-3}	6.34×10^{-4}
H	0	1.618	1.141×10^{-3}	7.05×10^{-4}
F	0.06	3.878	7.6×10^{-4}	6.04×10^{-4}
CO ₂ CH ₃	0.45	28.4	2.123×10^{-3}	2.051×10^{-3}
CF ₃	0.54	57.8	1.393×10^{-3}	1.369×10^{-3}
CN	0.66	> 1000	3.119×10^{-3}	3.119×10^{-3}

Los estudios de reactividad de complejos de níquel(0) en reacciones de adición nucleofílica empleando agua se extendieron hacia la hidratación de mononitrilos (BN y AN) como parte importante de la presente tesis.^[32g] En particular, un siguiente otro trabajo relacionado con dinitrilos aromáticos (1,2-, 1,3- y 1,4-DCBs) fue reportado también en fechas recientes.^[32f] Los resultados obtenidos de estos trabajos son los únicos existentes en los que el níquel ha sido utilizado como metal activo en catálisis para llevar a cabo esta transformación.^[34] Adicionales a estos y como parte del presente trabajo de tesis, los estudios en

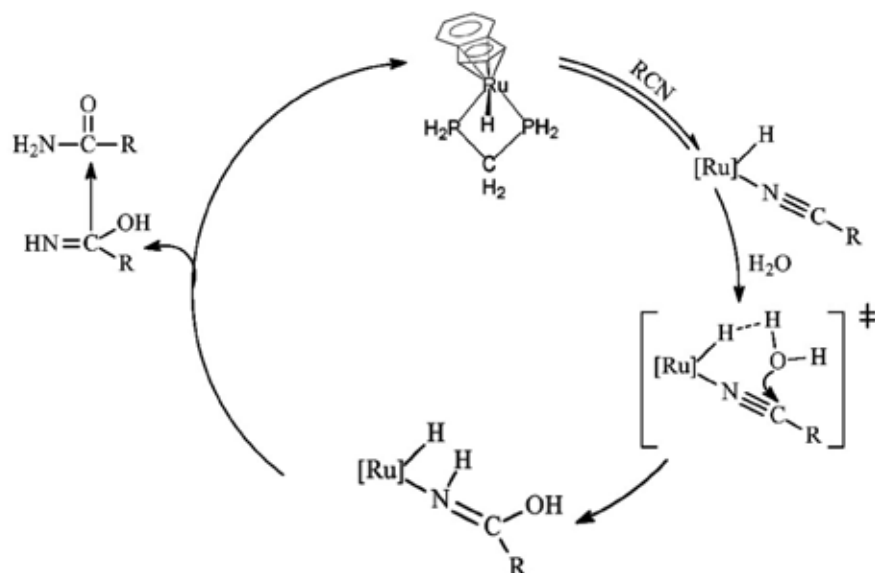
cuestión se extendieron también hacia la hidratación de dinitrilos alifáticos (dicianoalcanos), haciendo énfasis en el uso del adiponitrilo (AdN, $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$), cuya producción excede hoy en día las 10^6 toneladas por año,^[35] debido a su importancia en la preparación de poliamidas^[36] tales como el nylon-6 ó el nylon-6,6.^[37] Se evaluó también la reactividad del complejo de níquel(0) derivado de la coordinación del dinitrilo alifático de cadena más corta, succinonitrilo (SuN, $\text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$); resultados que se discuten más adelante y se evaluó el uso del ácido *p*-toluensulfónico (PTSA) como co-catalizador de la reacción. Estudios adicionales relacionados con la reactividad de los complejos de níquel(I) con otros sistemas como son los alquilboranos fueron también realizados como parte de esta tesis.

En términos de los resultados más importantes en el área de hidratación de nitrilos empleando catalizadores homogéneos cabe destacar que los catalizadores de rodio^[11i-j] y rutenio,^[11c-h] además de los complejos de platino(II) y paladio(II) publicados por Parkins,^[11r, s, u, v] continúan siendo los que mayor actividad han mostrado. De estos, ejemplos importantes con rutenio(II) fueron publicados por los grupos de Oshiki y Takai empleando el catalizador, *cis*- $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\kappa^2\text{-}P,N\text{-}\{\text{PPh}_2\text{py}\})_2]$ (donde acac = acetilacetato; ver ecuación A.6 de la sección de Anexos),^[11d] y por los grupos de Lin y Lau, con el complejo $[(\text{In})(\text{dppm})\text{RuH}]$ (In = indenilo = $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ y, dppm = 1,1-bis(difenilfosfino)metano).^[11e] En el caso de rodio, un ejemplo reciente empleando un sistema inspirado en el catalizador de Wilkinson utilizando el par $[\{\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})\}_2]/\text{PCy}_3$ *in situ* fue publicado por Saito y col.s.^[11i] Un siguiente antecedente que muestra la utilidad de este tipo de catalizador en la reacción de hidratación de nitrilos fue también publicado

empleando $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$ en presencia de la fosfina sulfonada $\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{Na})_3$, en medio básico.^[11j] La coordinación σ de nitrilos a los centros metálicos está presente o se infiere en todos estos casos; una cierta analogía importante, existente en los casos de platino(II) y rutenio(II), en los que un ligante hidroxilo en geometría *cis* al nitrilo coordinado (ilustrado en el esquema 2),^[11s] ó una interacción por puente de hidrógeno (esquemas 6 y 7),^[11d, e] dirigen el ataque nucleofílico de agua al nitrilo coordinado, a través de un mecanismo similar al esquema general de catálisis básica.^[11x] Los esquemas 6 y 7 ilustran los mecanismos de reacción propuestos para los sistemas de rutenio(II), asistidos por puentes de hidrógeno.



Esquema 6. Propuesta de mecanismo de reacción empleando el complejo *cis*- $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{PPh}_2\text{py})_2]$.^[11d]



Esquema 7. Propuesta de mecanismo de reacción empleando el complejo $[(\text{In})(\text{dppm})\text{RuH}]$.^[11e]

Un mecanismo de reacción para la hidratación de acetonitrilo fue calculado por medio de DFT al nivel de teoría B3LYP para el complejo $[(\text{In})(\text{dpm})\text{RuH}]$ ($\text{dpm} = 1,1\text{-bis}(\text{difosfino})\text{metano}$), análogo a $[(\text{In})(\text{dppm})\text{RuH}]$, en el que los grupos fenilo fueron remplazados por átomos de hidrógeno a fin de disminuir el costo de cálculo (intermediario **3** de la figura 10). Los cálculos realizados sugirieron un comportamiento hemilábil del ligante difosfino, que decoordina uno de los átomos de fósforo para permitir la coordinación σ de una molécula de acetonitrilo al centro de rutenio(II) (intermediario **3A**). La especie resultante se propuso como interactuante con una molécula de agua a través de un puente de hidrógeno, cuya distancia $\text{H}\cdots\text{H}$ fue calculada en 2.123 Å, en equilibrio con el complejo hidruro de partida (**3C**). La figura 10 muestra la propuesta mecanística en cuestión, señalando entre paréntesis las energías libres calculadas para los diferentes intermediarios en kcal/mol.

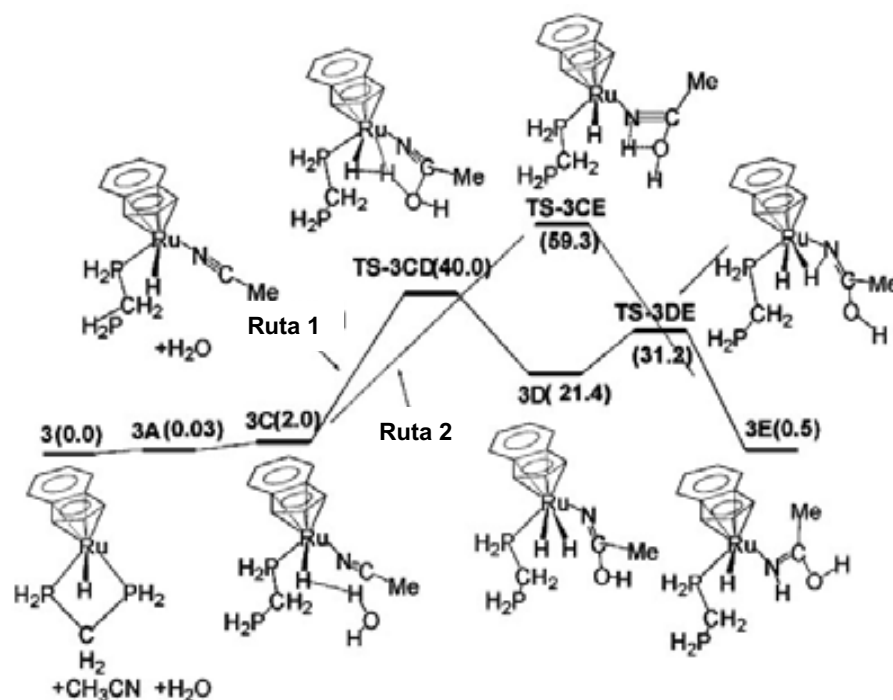


Figura 10. Propuesta de mecanismo de reacción calculado mediante DFT al nivel B3LYP para la hidratación de acetonitrilo, empleando $[(\text{In})(\text{dmpm})\text{RuH}]$. Energías libres calculadas en kcal/mol, indicadas entre paréntesis.^[11e]

Un mecanismo de hidratación por etapas (**Ruta 1**, en la figura 10) se calculó y comparó uno concertado (**Ruta 2**) a partir del intermediario **3C**. De estas, la ruta concertada mostró ser de una mayor energía que la ruta por etapas, de acuerdo con los valores de energía libre de los estados de transición **TS-3CE** (59.3 kcal/mol) y **TS-3CD** (40 kcal/mol). De estos, el intermediario **TS-3CD** se propuso evolucionar a la formación de un complejo *cis*-dihidruro, **3D**, sobre el cual ocurre la transferencia de un protón para dar un complejo hidroxí-imino **3E**. La disociación del *nitrilo hidratado* ($\text{HN}=\text{C}(\text{OH})\text{Me}$) fue calculada en 11.6 kcal/mol, magnitud que vuelve al proceso catalítico termodinámicamente favorable.

En 2007, el mismo grupo publicó un siguiente estudio mecanístico al respecto de la reactividad del complejo $[(\text{Tp})\text{Ru}(\text{H})(\text{PPh}_3)(\kappa^1\text{-NC-Me})]$, en procesos de intercambio H/D asistidas por puente de hidrógeno entre el átomo de hidruro en dicho complejo y moléculas de D_2O libres. Este último complejo se encuentra fuertemente relacionado con $[(\text{In})(\text{dppm})\text{RuH}]$, mencionado arriba.^[38] El estudio se realizó con agua en el interés de favorecer la reacción de hidratación del acetonitrilo coordinado, resultados que fueron asimismo reportados. Una propuesta de mecanismo de hidratación por etapas fue elaborada en la referencia mencionada. La figura 11, ilustra el mecanismo calculado empleando el nivel de teoría B3LYP, utilizando el complejo análogo $[(\text{Tp})\text{Ru}(\text{H})(\text{PH}_3)(\kappa^1\text{-NC-Me})]$, donde el ligante PPh_3 fue modelado con PH_3 por razones de simplicidad de cálculo.

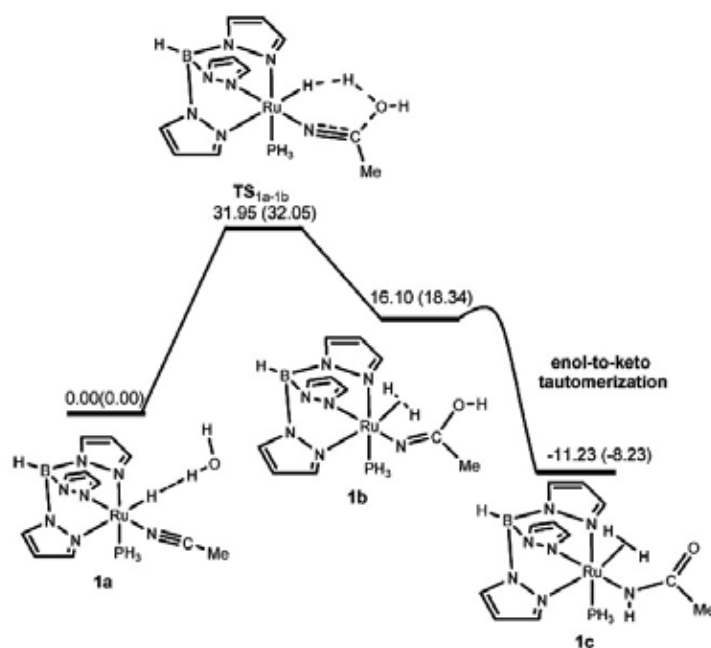
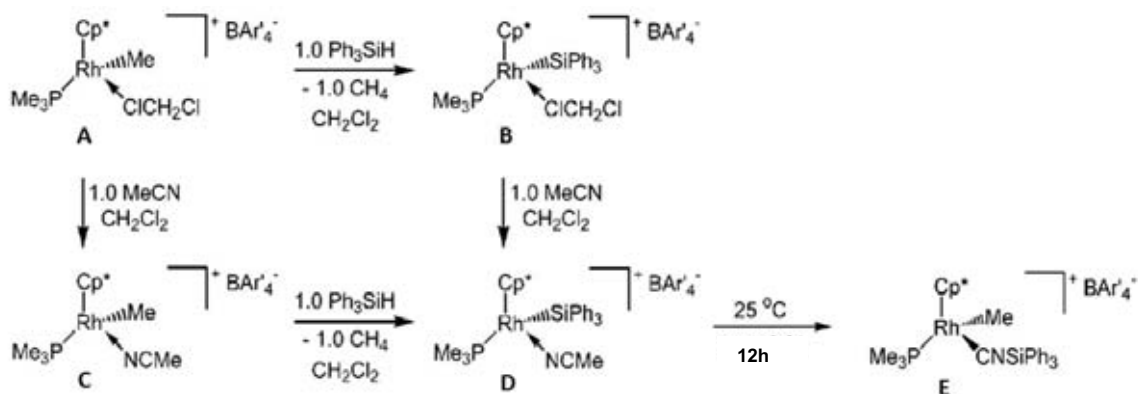


Figura 11. Propuesta de mecanismo de reacción calculado mediante DFT para el complejo $[(\text{Tp})\text{Ru}(\text{H})(\text{PH}_3)(\kappa^1\text{-NC-Me})]$. Los valores relativos de energía electrónica y energía libre se muestran en paréntesis, en unidades de kcal/mol.^[38]

2.2 Estudios de reactividad empleando complejos de iridio.

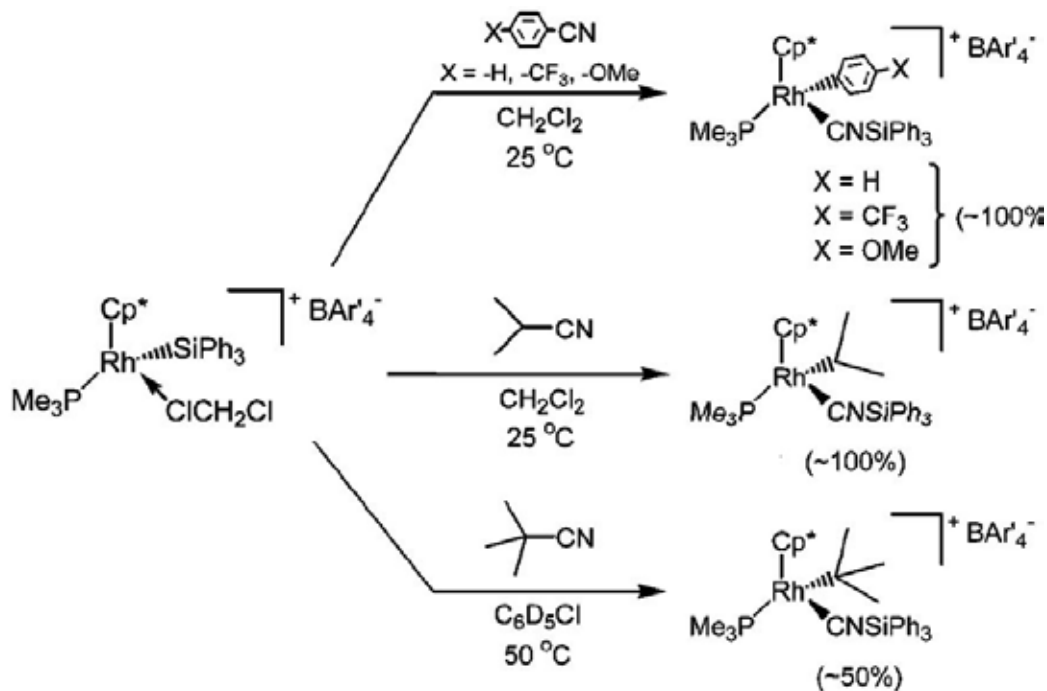
Complementarios a los estudios de hidratación de nitrilos utilizando complejos de níquel que se presentan más adelante en esta tesis, se realizaron también una serie de estudios utilizando el complejo de iridio(I), $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**6**), y el complejo peroxo derivado de iridio(III), $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**7**) en presencia de acetonitrilo. El interés por estudiar la reactividad de estos complejos se inspiró en resultados publicados por los grupos de Brookhart y Bergman al respecto de la activación de enlaces C–CN empleando sistemas de iridio^[39] y de rodio,^[40] mismos que son similares a los resultados publicados por nuestro grupo de investigación utilizando complejos de níquel(0), ya mencionados en el apartado 2.1 de esta sección.^[32i, k, l]

El esquema 8 muestra la reactividad encontrada empleando el complejo catiónico de rodio(III), $[(\text{Cp}^*)(\text{PMe}_3)\text{Rh}(\text{Me})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{BAr}'_4]$ ($\text{Ar}' = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$; indicado como **A** en el esquema 8), que en la presencia de Ph_3SiH y AN reaccionó para dar la formación del complejo, $[(\text{Cp}^*)(\text{PMe}_3)\text{Rh}(\text{SiPh}_3)(\kappa^1\text{-NC-Me})][\text{BAr}'_4]$ (**D**), a baja temperatura ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) y posteriormente evolucionó a la formación del producto de adición oxidativa, $[(\text{Cp}^*)(\text{PMe}_3)\text{Rh}(\text{Me})(\eta^1\text{-CN-SiPh}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**F**), a temperatura ambiente.^[40b]



Esquema 8. Reactividad del complejo de rodio(III), $[(Cp^*)(PMe_3)Rh(Me)(CH_2Cl_2)][BAR'_4]$, en presencia de Ph_3SiH y AN.^[40b]

La reactividad del complejo **B** precursor se evaluó en presencia de otros nitrilos alifáticos y aromáticos, a temperatura ambiente. Todos los experimentos dieron como resultado la adición oxidativa del enlace C–CN. El esquema 9 ilustra las reacciones efectuadas.



Esquema 9. Reactividad del complejo de rodio(III), $[(Cp^*)(PMe_3)Rh(SiPh_3)(CH_2Cl_2)][BAR'_4]$, en presencia de diferentes nitrilos.^[40b]

La formación de intermediarios coordinados π al centro de rodio(III) se propuso con base en los resultados de la química de los complejos de níquel(0) mencionada en el apartado 2.1 de esta sección. La figura 12 ilustra las estructuras que fueron propuestas para los complejos de rodio(III).

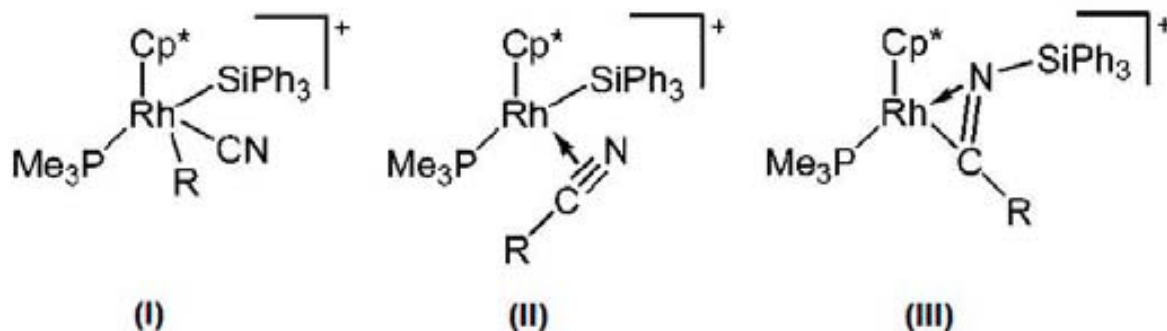


Figura 12. Intermediarios de rodio(III) propuestos para explicar la adición oxidativa de enlaces C–CN.

En 2003, los mismos grupos reportaron la estructura del complejo $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Rh}\{\eta^2\text{-N}(\text{SiPh}_3)=\text{C}(4\text{-}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4)\}][\text{BAr}'_4]$, con un ligante imino derivado de *p*-metoxibenzonitrilo coordinado π a un centro de rodio(III), consistente con la estructura (III) de la figura 12.^[40a] La figura 13 muestra la representación ORTEP de dicho compuesto. El contra-ión BAr'_4^- fue omitido en dicha figura por razones de claridad.

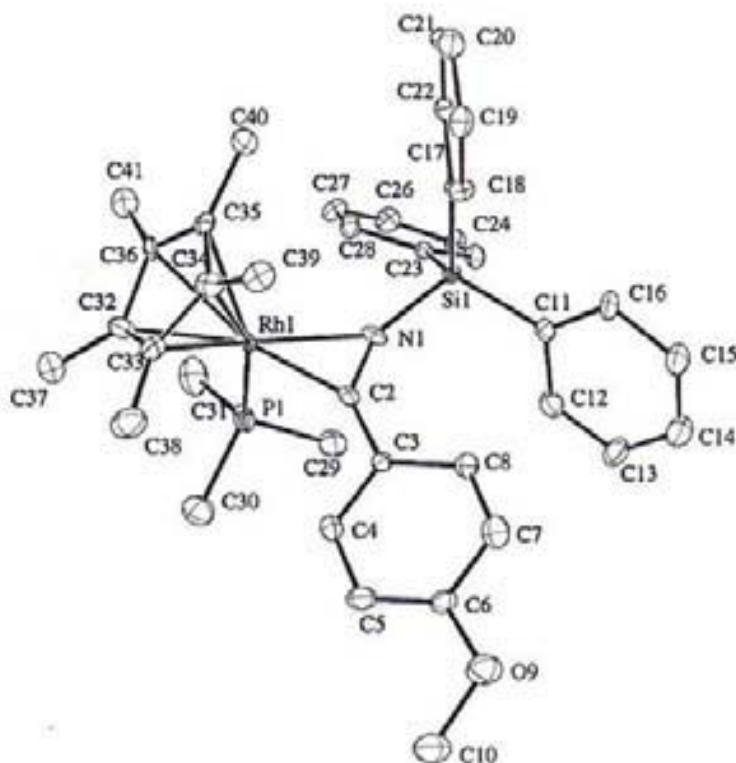
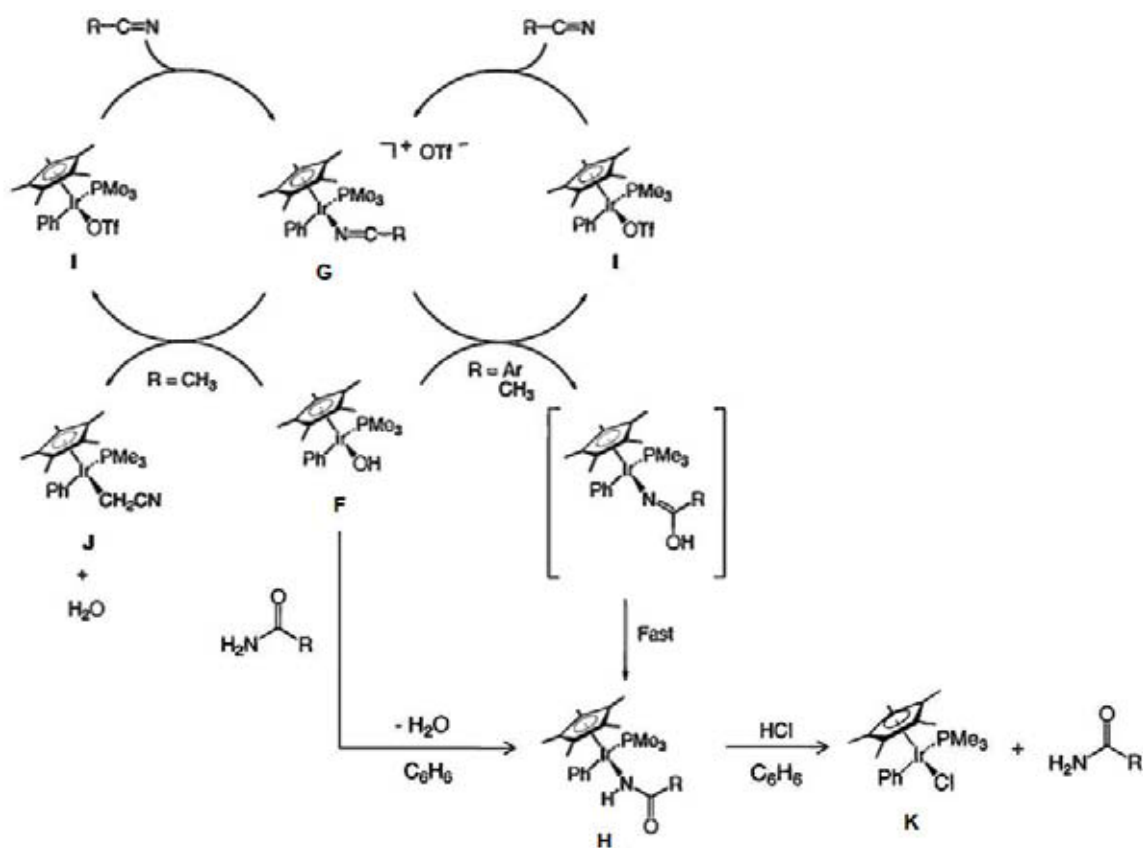


Figura 13. Representación ORTEP del catión $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Rh}\{\eta^2\text{-N}(\text{SiPh}_3)=\text{C}(4\text{-(OMe)C}_6\text{H}_4)\}]^+$. Enlaces seleccionados (Å): $\text{Rh}(1)\text{-N}(1) = 2.128(8)$, $\text{Rh}(1)\text{-C}(2) = 1.963(10)$, $\text{Rh}(1)\text{-P}(1) = 2.285(3)$, $\text{C}(2)\text{-N}(1) = 1.255(14)$. Ángulos (grados): $\text{Rh}(1)\text{-N}(1)\text{-Si}(1) = 142.6(5)$, $\text{Rh}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3) = 142.1(8)$, $\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-N}(1) = 137.3(1)$.^[40a]

De relevancia para la reacción de hidratación de nitrilos, en el caso de iridio(III) se reportó la reactividad de complejos con ligantes hidroxilo y AN coordinados. Un proceso bimetalico entre los complejos $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Ph})(\text{OH})]$ (intermediario **F** en el esquema 10) y $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Ph})(\kappa^1\text{-NC-R})]$ (intermediario **G**), se propuso para dar la formación estequiometrica de carboxamidas de iridio(III) con fórmula, $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Ph})(\kappa^1\text{-N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{R})]$ (intermediario **H**). El estudio mencionado fue publicado por el grupo de Bergman empleando diferentes

nitrilos ($R = -CH_3, -CH(Ph)_2, -C_6H_4CH_3, -C_6H_5$ y $-C_6H_4CF_3$).^[41] El esquema 10 muestra la reactividad encontrada para estos sistemas.



Esquema 10. Reactividad de un sistema bimetalico de iridio(III) que permite la formación estequiométrica de carboxamidas metálicas.^[41]

En dicho trabajo se observó una reacción competitiva por la activación estequiométrica del enlace C–H del acetonitrilo a partir del complejo hidroxilo (F). El producto de la adición oxidativa del enlace C–H se indica en el esquema 10 como el intermediario J. La acidez de este enlace es particularmente importante a fin de favorecer la reacción de adición oxidativa sobre la de hidratación y en este sentido, la competencia frente a la adición oxidativa al enlace N–H de amidas fue abordada también en el mismo trabajo. La utilización del complejo F en presencia

de una serie de amidas (entre ellas, acetamida) mostró una preferencia por la adición oxidativa del enlace N–H correspondiente y permitió preparar y caracterizar una serie de carboxamidas metálicas con fórmula general, $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Ph})(\kappa^1\text{-N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{R})]$ ($\text{R} = \text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, \text{-C}_6\text{H}_5, \text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3, \text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, \text{-CH}_3$) que se indican mediante la notación **H** en el esquema 10. La formación de amidas libres en catálisis no pudo lograrse en el estudio mencionado y en consecuencia, la protonólisis de las carboxamidas metálicas utilizando HCl fue requerida. La reacción en cuestión se muestra también en el esquema 10, misma que da origen a la formación de un equivalente del derivado clorado $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Ph})(\text{Cl})]$ (**K**), además de la amida libre.

Referencias y Notas.

[32] (a) Ateşin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2008**, DOI: om800424s. (b) Swartz, B. D.; Reinartz, N. M.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8548 – 8554. (c) Ateşin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7562 – 7569. (d) Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 5766 – 5769. (e) Acosta-Ramírez, A.; Flores-Gaspar, A.; Muñoz-Hernández, M.; Arévalo, A.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1712 – 1720. (f) Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *266*, 139 – 148. (g) Crestani, M. G.; Arévalo, A.; García, J. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 732 – 742. (h) Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3895 – 3901. (i) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997 – 4002. (j) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627 – 3641. (k) Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547 – 9555. (l) Garcia, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544 – 5545.

[33] La determinación de los parámetros de activación de Eyring para los enlaces C–H ($\Delta H^\ddagger = 11.4 \pm 5.3$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -45 \pm 15$ e.u.) y C–CN ($\Delta H^\ddagger = 17.3 \pm 2.6$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -29 \pm 7$ e.u.), de 2-metil-2-butenonitrilo (2M3BN), empleando el complejo **1** –publicada a fechas muy recientes (ver Ref. ^[32c])–, ha mostrado que la activación del enlace C–H se favorece entálpica pero no entrópicamente sobre la

activación del enlace C–C; sugiriendo por tanto, un estado de transición más ordenado en el caso de este último.

[34] La utilización de complejos coordinados- η^2 como los utilizados en este trabajo ha sido invocado sólo en algunos informes, como el de: J. J. Eisch, X. Ma, K. I. Han, J. N. Gitua, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 77 – 78.

[35] (a) Mckinney, R. J.; DeVitto, S. C., En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Nitriles*, 5th ed.; Vol. 17; Seidel, A., Exec. Ed.; John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA; **2006**; pp. 227 – 249. Para una revision histórica corta de la manufactura industrial de AdN, consultar también: (b) Luedeke, V. D., In: *Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Adiponitrile*, Vol. 2; Mcketta, J. J., Exec. Ed.; Marcel Dekker, New York, USA; **1977**; pp. 146 – 162.

[36] La preparación industrial de poliamidas alifáticas y aromáticas, incluyendo su uso en manufactura de fibras y plásticos ha sido revisada extensamente. Para referencias recientes, consultar: (a) Gallini, J. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Vol. 19 (Ed.: Seidel, A.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2006**, pp. 713 – 738. (b) Anton, A.; Baird, B. R. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Vol. 19 (Ed.: Seidel, A.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2006**, pp. 739 – 772. (c) Palmer, R. J. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Vol. 19 (Ed.: Seidel, A.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2006**, pp. 772 – 797.

[37] Aproximadamente 4×10^6 tons de fibra nylon fueron producidas anualmente hacia 1998, de las cuales las fibras de nylon-6 y nylon-6,6 contabilizaron cerca de 98 % de la producción total. El mercado mundial de fibras de nylon estuvo

dominado en un 27 % por DuPont, 9 % por BASF, 9 % por Rhodia, 7 % por Solutia; anteriormente, *Monsanto fibers*, 7 % por AlliedSignal, el restante 41 % controlado por pequeños productores. Ver ref. ^[36b].

[38] Leung, C. W.; Zheng, W.; Wang, D.; Ng, S. M.; Yeung, C. H.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1924 – 1933.

[39] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4648 – 4661.

[40] (a) Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9808 – 9813. (b) Taw, F. L.; White, P. S.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4192 – 4193.

[41] Tellers, D. M.; Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4810 – 4818.

CAPÍTULO III

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

Dado que la función CN de los nitrilos actúa como un ligante donador σ cuando se encuentra coordinada de forma $-\kappa^1$ o $-\eta^2$ a complejos de metales de transición, la coordinación $-\eta^2$ de dicho residuo a complejos de níquel(0) de la forma $[(L_2)Ni(\eta^2-N,C-R)]$ (L_2 = ligante difosfino alquílico; R = sustituyente alquilo o arilo) permitirá llevar a cabo reacciones de sustitución nucleofílica de agua sobre dicha función para formar las carboxamidas correspondientes.

En particular, dado que la coordinación $-\eta^2$ de nitrilos se favorece con metales en bajos estados de oxidación asistidos por ligantes donadores- σ , entonces la sustitución del ligante difosfino por fosfinas permitirá estudiar en el caso del complejo $[L_4Ir]Cl$ (L = ligante monofosfino alquílico) de iridio(I), la influencia del ligante y del tipo de metal en la reacción de hidratación de nitrilos.

Objetivos

Llevar a cabo la hidratación catalítica de nitrilos aromáticos y alifáticos, de manera eficiente y selectiva, utilizando complejos de níquel(0) de la forma $[(P-P)Ni(\eta^2-N,C-R)]$; (P-P) = dippe, dtbpe o dcype.

Realizar la comparación de reactividad entre los complejos de níquel(0) empleando los ligantes difosfino mencionados y el complejo de iridio(I) con el ligante monofosfino alquílico PMe_3 , $[Ir(PMe_3)_4]Cl$, en la reacción de hidratación de nitrilos. La elección de la fosfina mencionada se propone por ser una fosfina donadora $-\sigma$ simple cuyo impedimento estérico es pequeño.

Breve metodología propuesta.

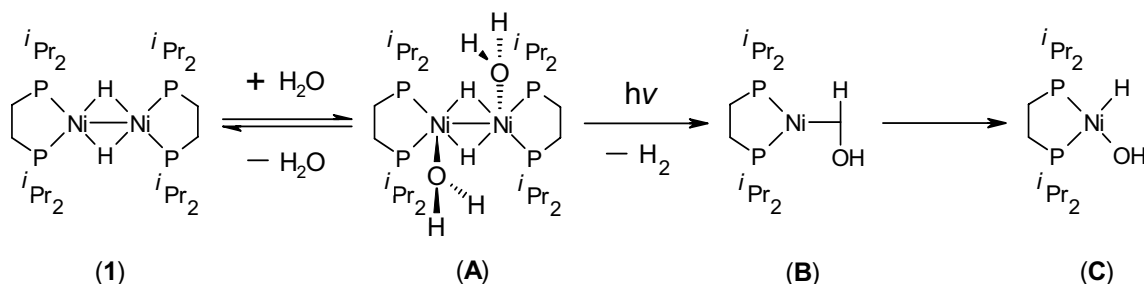
Se evaluará la estabilidad y en su caso, reactividad, de los complejos de níquel(0) y de sus complejos precursores de níquel(I) en presencia de proporciones variables de agua y nitrilo a diferentes temperaturas. Los estudios se realizarán en primera instancia empleando mononitrilos tales como benzo y acetonitrilo y de ser exitosos, en presencia de otros nitrilos como es el caso de dinitrilos alifáticos o dicianoalcanos. Los seguimientos se realizarán por métodos espectroscópicos convencionales cuando las condiciones del experimento lo permitan y se realizará la caracterización completa de los productos e intermediarios que se formen de dichos ensayos. El empleo de proporciones estequiométricas y catalíticas de substratos se llevará a cabo a modo de comparación, así como en el interés de lograr la optimización de los procesos que resulten. En el caso del sistema de iridio(I) se evaluará además la preferencia por la activación del enlace C–H del acetonitrilo frente a la coordinación del enlace –CN del mismo y se realizará la comparación en reactividad de tal enlace frente a un sistema carente de protones α como es el caso del benzonitrilo, así como aril-nitrilos *p*-substituidos con grupos electrodonadores. La reactividad del complejos de iridio(I) se comparará además con el complejo derivado del mismo de iridio(III), en reacciones dirigidas a la hidratación de nitrilos. La comparación entre la reactividad de complejos de níquel(0), iridio(I) e iridio(III) será realizada con base en estos resultados. Se hará énfasis en la importancia que guarda el modo de coordinación de nitrilos a dichos centros metálicos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y Discusión.

4.1 Reactividad de complejos precursores de níquel(I), frente a mezclas de $\text{LiHBET}_3/\text{BET}_3$. La evaluación de la estabilidad térmica y fotoquímica (utilizando radiación-UV) de los complejos- μ -hidruro precursores, $[(\text{P-P})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (P-P = dippe, dcype, dtbpe; compuestos **1**, **6** y **7**) en presencia de cantidades estequiométricas de agua se llevó a cabo como punto de partida con el interés de confirmar o descartar la escisión del enlace H-OH de moléculas de agua en presencia de dichos complejos, para dar intermediarios del tipo $[(\text{P-P})\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]$ (**C**), potencialmente activos en reacciones de hidratación de nitrilos.^[42] Los seguimientos de estos experimentos se hicieron por medio de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de diversas mezclas de $[(\text{P-P})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2/\text{agua}$ disueltas en $\text{THF-}d_8$, de los cuales la aparición progresiva de señales nuevas en los espectros de las mezclas irradiadas sugirieron en su momento la formación de una serie de especies de níquel consistentes con la coordinación y activación de moléculas de agua en la dirección del intermediario **C**, mencionado. El esquema 11 muestra la primera interpretación que se hizo de tales seguimientos.



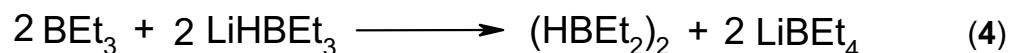
Esquema 11. Interpretación inicial del comportamiento de una mezcla de **1**/agua sometida a radiación-UV, a temperatura ambiente.

El análisis de las señales obtenidas por RMN sugirió la formación de las especies, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})(\kappa\text{-OH}_2)]_2$ (**A**), $[(\text{dippe})\text{Ni}(\sigma\text{-HOH})]$ (**B**) y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]$ (**C**), ilustradas en el esquema 11. El orden en el que se presentan corresponde a la ruta de activación de agua que fue postulada con base en los seguimientos de los diferentes sistemas; de los cuales, la coordinación de moléculas de agua a los centros de níquel(I) en **1** para dar la especie dimérica **A**, fue propuesta como el primer paso de reacción. La escisión del dímero en entidades monoméricas de níquel(0) con agua coordinada *side-on* (**B**) se propuso a continuación, precediendo la adición oxidativa del enlace H–OH de tales moléculas para dar la especie **C**, mencionada arriba. De manera concreta, la presencia persistente de un singulete ancho en el intervalo de 100 ± 10 ppm de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las mezclas $[(\text{P-P})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2/\text{agua}$ irradiadas (ilustrado en el espectro 8.2.1 de la sección de Anexos, para el sistema derivado de **1**), se asignó a la supuesta especie **A**, cuyos ambientes de fósforo se supusieron magnética y químicamente equivalentes. La presencia de dos dobletes asimétricos con constantes de acoplamiento, $^2J(\text{P,P}) \geq 63$ Hz, típicas de complejos de níquel(0),^[32f, i, k, l] se asignó a las especies **B** derivadas mientras que en el caso de **C**, la asignación correspondiente no pudo realizarse en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; en su momento atribuido a un supuesto traslape de las señales asociadas a este tipo de complejo con los dobletes de la especie **B**.

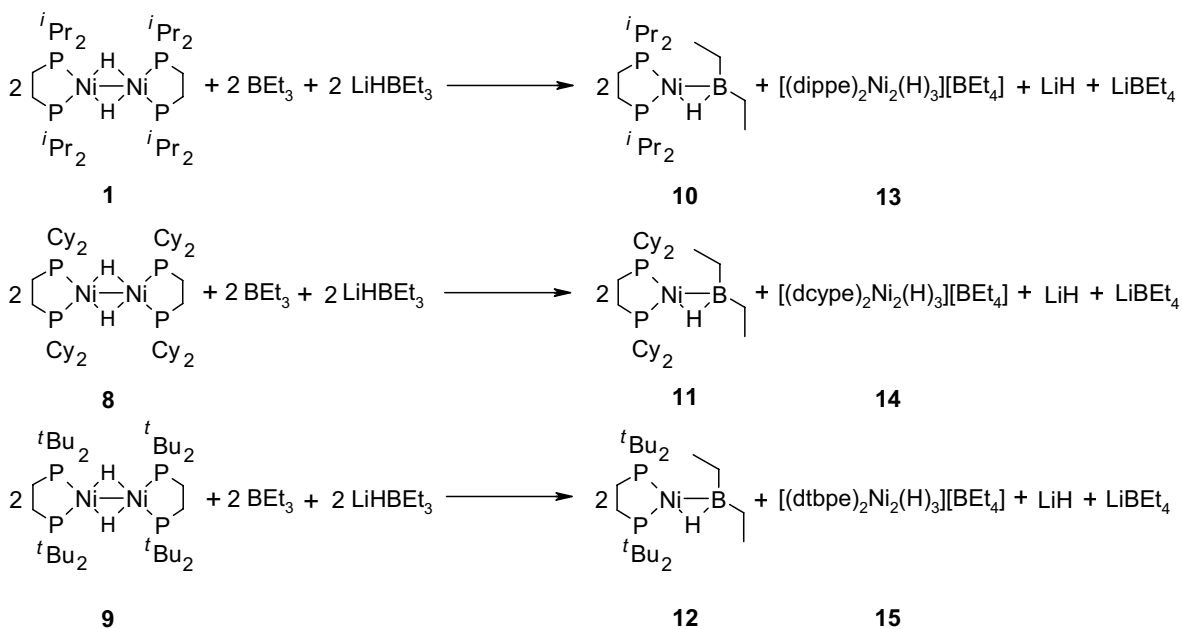
Las asignaciones derivadas de los espectros de RMN de ^1H de las mezclas de reacción respaldaba también la propuesta ilustrada en el esquema 11, que en el caso de la especie **A**, se apoyaba en la presencia de un quinteto centrado en -

13.3 ppm con constantes de acoplamiento, $^2J(\text{H,P})$ de 26.7 Hz, consistente con un acoplamiento entre los hidruros puente y los átomos de fósforo en la estructura propuesta para dicho intermediario. En el caso de la especie **B**, la asignación del hidruro proveniente de la coordinación de agua al centro de níquel(0) se hizo en el espectro de RMN ^1H , con respecto a una señal ancha centrada en -7 ppm y en el caso de **C**, a dos señales pequeñas (ambas con multiplicidad), centradas en 0.6 y -0.2 ppm, atribuidas a los enlaces M–H y M–OH propuestos para dicho complejo (ver espectro 8.2.2 de la sección de Anexos).

Las asignaciones anteriores derivaron en una serie de experimentos adicionales, dirigidos al aislamiento e identificación de los intermediarios **A-C**, cuyo desenlace llevó en su lugar a la confirmación de una reactividad enteramente distinta, debida a la desproporción de los complejos de níquel **1**, **8** y **9** en presencia de trazas de dietilborano, $(\text{HBEt}_2)_2$, y tetraetilborato de litio (LiBEt_4). Ambas impurezas son procedentes de la preparación de los complejos **1**, **8** y **9** empleando LiHBEt_3 (Súper-hidruro).^[43] La reactividad en cuestión llevó a la formación de aductos nuevos, cuyas señales en los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se hicieron evidentes incidentalmente en aquellos de las mezclas de $[(\text{P}-\text{P})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]/\text{agua}$, que fueron irradiadas. La ecuación 4 ilustra la reacción por la cual se obtuvo $(\text{HBEt}_2)_2$, y LiBEt_4 en dichas mezclas, cuya preparación fue corroborada de forma independiente empleando LiHBEt_3 y una cantidad equivalente de BEt_3 .^[44]



El esquema 12, la reactividad derivada de la desproporción *in situ* de BEt_3 y LiHBEt_3 en presencia de los complejos **1**, **8** y **9**, para dar pie a la formación de complejos de níquel(0) con dietilborano coordinado *side-on* (complejos **10–12**) y complejos de níquel(II) con un contra-ión BEt_4^- (complejos **13–15**).



Esquema 12. Reactividad de los complejos **1**, **8** y **9**, en presencia de BEt_3 y LiHBEt_3 .

La desproporción de los complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**1**), $[(\text{dcype})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**8**) y $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**9**) en la presencia de cantidades estequiométricas de BEt_3 y de LiHBEt_3 resultó en la formación concomitante de especies de níquel(0), $[(\text{P-P})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ (**10**, **11**, **12**) y de especies diméricas de níquel(II), $[(\text{P-P})_2\text{Ni}_2(\text{H})_3][\text{BEt}_4]$ (**13**, **14**, **15**), enlazadas a través de tres hidruros puente. Las primeras especies dan origen a dobletes con constantes de acoplamiento $^2J(\text{P},\text{P}) \geq 63$ Hz, en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que originalmente se atribuyeron a intermediarios de la forma **B** del esquema 11, mientras que los complejos con

hidruro triple puente dieron origen al singulete ancho en el intervalo de 100 ± 10 ppm, asignado a los intermediarios del tipo **A**.

En los espectros de RMN de ^1H , las especies $[(\text{P-P})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ dan origen a señales anchas en el intervalo de -7 ± 1 ppm, como resultado del acoplamiento del hidruro en dichas estructuras con el átomo de boro coordinado – cuyo núcleo es cuadrupolar, además de tener dos isotópos activos en RMN–, originalmente asignado a las especies **B**, mientras que las especies $[(\text{P-P})_2\text{Ni}_2(\text{H})_3][\text{BEt}_4]$ dan origen a la formación de quintupletes bien resueltos en el intervalo de -14 ± 1 ppm, originalmente asignadas a los intermediarios **A**. La multiplicidad de estas señales se debe al acoplamiento $^2J(\text{H,P})$ de los hidruros puente con los cuatro átomos de fósforo de los ligantes difosfino de la estructura dimérica. La equivalencia magnética y química de estos es debida posiblemente a un intercambio rápido en disolución. Las señales pequeñas en el espectro de RMN de ^1H , inicialmente asignadas a la especie **C**, se confirmaron como debidas a los sustituyentes metilo y metileno del anión BEt_4^- , presente en el medio de reacción.

La obtención de los espectros de RMN de ^{11}B de los complejos **10–12** y **13–15**, permitió confirmar inequívocamente la presencia de boro en tales compuestos, que en el caso de los complejos σ se corroboró por la aparición de señales anchas en la región del boro trigonal, centrados en 45 ± 2 ppm. La asignación de la señal correspondiente a los contra-iones BEt_4^- de los complejos de níquel(II), $[(\text{P-P})_2\text{Ni}_2(\text{H})_3][\text{BEt}_4]$, se hizo con respecto a singuletes intensos en la región de boro tetragonal, centrados en -17.5 ppm de los mismos espectros de RMN de ^{11}B . Las

tablas 2 y 3 muestran las asignaciones relevantes para ambas series de complejos.

Tabla 2. Señales distintivas en RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{11}B de los complejos de níquel(0) del tipo $[(\text{P}-\text{P})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ (**10**, **11**, **12**).

Complejo	^1H	^{11}B	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$		
			δ_1 (P <i>trans</i> H)	δ_2 (P <i>trans</i> B)	$^2J(\text{P,P})$ [Hz]
10	-7 (<i>s ancho</i>)	45.4 (<i>s ancho</i>)	77.5 (<i>d</i>)	66.4 (<i>d</i>)	67.8
11	-7 (<i>s ancho</i>)	43.3 (<i>s ancho</i>)	72.2 (<i>d</i>)	58.3 (<i>d</i>)	77.8
12	-7.5 (<i>s ancho</i>)	48 (<i>s ancho</i>)	95.9 (<i>d</i>)	84.12 (<i>d</i>)	63.9

Tabla 3. Señales distintivas en RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{11}B de los complejos de níquel(II) del tipo $[(\text{P}-\text{P})_2\text{Ni}_2(\text{H})_3][\text{BEt}_4]$ (**13**, **14**, **15**).

Complejo	^1H		^{11}B	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	δ	$^2J(\text{H,P})$ [Hz]	δ	δ
13	-13.3 (<i>quinteto</i>)	26.7	-17.5 (<i>s</i>)	98.9 (<i>s</i>)
14	-13.4 (<i>quinteto</i>)	26.7	-17.5 (<i>s</i>)	88.5 (<i>s</i>)
15	-15.5 (<i>quinteto</i>)	26.5	-17.5 (<i>s</i>)	110.1 (<i>s</i>)

Las estructuras de los complejos **11** y **13** se determinaron además por medio de difracción de rayos-X de monocristal. Las figuras 14 y 15 ilustran las representaciones de ORTEP de estos complejos. Los datos cristalográficos completos de estos complejos se incluyen en la tabla 17 al final de la sección.

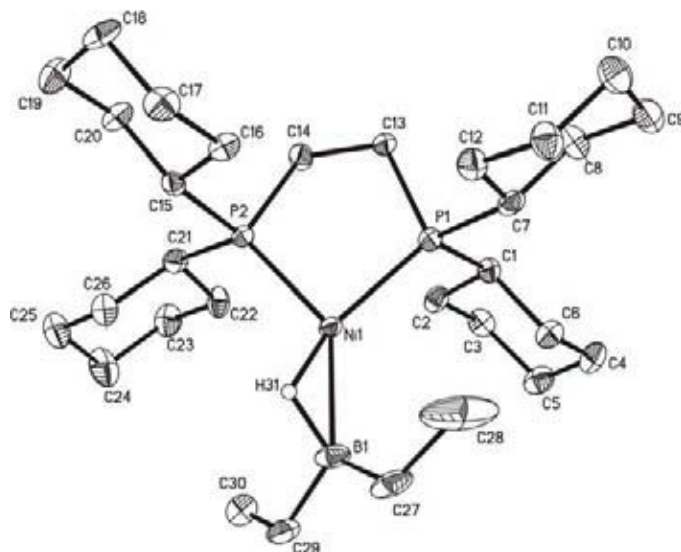


Figura 14. Representación ORTEP del complejo **11**, mostrando elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Enlaces selectos (Å): Ni(1)–B(1) = 2.172(6), Ni(1)–H(31) = 1.477, B(1)–H(31) = 1.226, Ni(1)–P(1) = 2.2061(14), Ni(1)–P(2) = 2.2101(14). Ángulos selectos (grados): H(31)–Ni(1)–B(1) = 32.77, B(1)–H(31)–Ni(1) = 106.54, Ni(1)–B(1)–H(31) = 40.69, P(1)–Ni(1)–P(2) = 89.62(5), C(27)–B(1)–C(29) = 114.8(4).

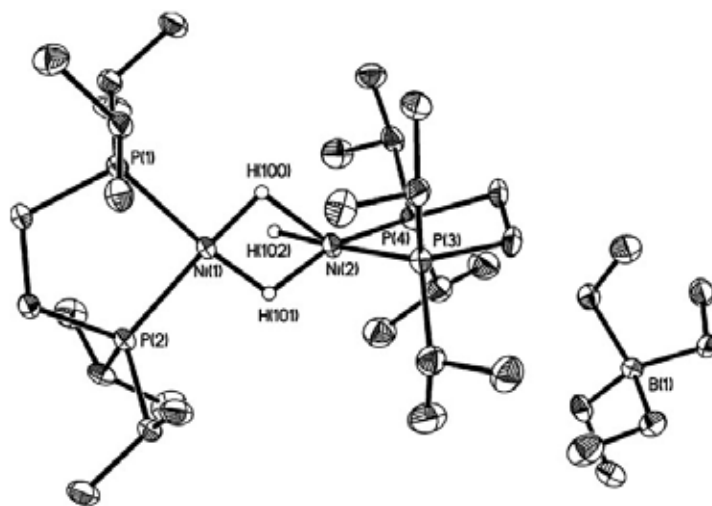


Figura 15. Representación ORTEP del complejo **13**, mostrando elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Enlaces selectos (Å): Ni(1)–Ni(2) = 2.33, Ni(1)–H(100) = 1.37(3), Ni(1)–H(101) = 1.37(3), Ni(1)–H(102) = 2.02(3), Ni(2)–P(4) = 2.1281(10), Ni(2)–P(3) = 2.1536(10), Ni(2)–H(100) = 1.73(3), Ni(2)–H(101) = 1.50(3), Ni(2)–H(102) = 1.40(3), Ni(1)–P(1) = 2.1421(10), Ni(1)–P(2) = 2.1384(10). Ángulos selectos (grados): P(2)–Ni(1)–P(1) = 91.01(4), P(4)–Ni(2)–P(3) = 89.75(4), H(100)–Ni(1)–H(101) = 81.3(17), H(100)–Ni(2)–H(101) = 66.6(15).

El complejo **11** es uno de los dos únicos ejemplos reportados de complejos σ que muestran un alquil borano coordinado a un metal de transición, de los cuales el complejo $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\sigma\text{-HBCy}_2)$, $(\text{Mn}\cdot\text{HBCy}_2)$ reportado por Hartwig^[45] es el primero. Las distancias M–B (2.172(6) Å), M–H (1.47(5) Å) y B–H (1.23(5) Å) exhibidas por el compuesto **11** son completamente comparables con las distancias correspondientes en el complejo de manganeso (M–B = 2.187(3) Å, M–H 1.49(2) Å y B–H = 1.24(2) Å). La distancia B–H en ambos compuestos es la más corta de todas, en consistencia con el carácter de hidruro que tiene el átomo de hidrógeno en dicho enlace. Dicha situación se explica debida a la presencia de los sustituyentes alquílicos sobre el ligante HBR_2 coordinado, que fortalecen aún más el carácter donador del enlace B–H.^[46] El átomo de boro se comporta como un ligante π ácido que acepta retrodonación del centro de níquel(0) a través de un orbital p vacío a la vez que dona densidad electrónica a través del enlace B–H coordinado σ . Ambas cualidades han sido estudiadas por los grupos de Hartwig y Eisenstein empleando titanocenos con catecol boranos coordinados.^[47]

En el caso de **13**, la estructura cristalina obtenida para dicho complejo permitió confirmar tanto la naturaleza dimérica del mismo, como la existencia de los tres hidruros presentes en su estructura. De estos últimos, sólo dos se encontraron como hidruros puente ($\text{Ni}(1)\text{--H}(100) = \text{Ni}(1)\text{--H}(101) = 1.37(3)$ Å), mientras que el tercero de ellos fue refinado como un hidruro terminal, mostrando una distancia considerablemente más larga ($\text{Ni}(1)\text{--H}(102) = 2.02(3)$ Å). Como tal, el resultado es consistente con un intercambio rápido de los hidruros en disolución (más rápido que la escala de tiempo de la RMN), que los hace químicamente

equivalentes; el quinteto asignado para estos por medio de RMN de ^1H , así como el singulete asignado para los ligantes difosfino en los complejos **13–15** en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los mismos, consistente con dicha conclusión. La estructura del complejo en estado sólido fue comparada contra otras similares informadas en la literatura.^[48] De estas, el complejo análogo $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\text{H})_3][\text{BPh}_4]$, publicado por Puerta *et. al.*^[48a] mostró sólo uno de los tres hidruros presentes en la estructura como un hidruro puente en el cristal, los otros dos hidruros refinados como hidruros terminales.

Un manuscrito que incorpora estos resultados iniciales fue publicado, en: Crestani, M. G.; Muñoz-Hernández, M.; Arévalo, A.; Acosta-Ramírez, A.; García, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18066 – 18073; mismo que se anexa en la sección de “Publicaciones” de esta tesis.

4.2 Hidratación de benzo y acetonitrilo empleando complejos de níquel(0). La evaluación de estabilidad/reactividad de los complejos de níquel(0) con fórmula $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-R})]$ (R = fenilo, metilo; complejos **2** y **4**) en presencia de agua, se llevó a cabo una vez que se tuvo descartada la formación de compuestos de adición oxidativa de ésta, partiendo de los complejos **1**, **8** y **9**. Los ensayos en cuestión iniciaron exponiendo a los complejos **2** y **4** a exceso de D_2O , a temperatura ambiente. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos en dicho medio mostraron la presencia de señales anchas en los valores de desplazamiento químico de los dobletes asignados a los ambientes de fósforo en los ligantes difosfino de los complejos de níquel(0) correspondientes (δ 79 y 67 ppm para **2** y δ 82 y 67 ppm para **4**), consistentes con aquellos determinados en

disolventes orgánicos polares tales como THF- d_8 ^[32i, k, l] y en este sentido, la estabilidad de los complejos de níquel(0) en dicho medio fue confirmada (el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **4** en D_2O se incluye en el inciso 8.2.3 de la sección de Anexos).

Los ensayos de estabilidad térmica de los complejos de níquel(0) empleando diferentes disolventes deuterados (THF- d_8 , tolueno- d_8 , dioxano- d_8) en presencia adicional de agua se llevaron a cabo posteriormente, utilizando tanto la proporción estequiométrica de sustratos (nitrilo y agua) como un exceso de estos (hasta 100 equiv. de cada uno de ellos). Los resultados obtenidos de estos ensayos confirmaron en todos los casos la estabilidad de los complejos **2** y **4** en disolución, a temperatura ambiente. El calentamiento de las mezclas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 80 y 160 °C llevó a la formación gradual de los complejos de adición oxidativa, **3** y **5**, que se favoreció sobretodo en los casos estequiométricos sugiriendo cierto carácter estabilizador asociado a la presencia de agua en el medio de reacción; que fue mucho más evidente en exceso relativo de ésta; condición que fue aprovechada posteriormente en catálisis, haciendo uso de condiciones *neat* de reacción (el uso del término *neat* referido a condiciones de reacción en las que el medio es al mismo tiempo sustrato y disolvente).

Las tablas 4 y 5 muestran los resultados relevantes obtenidos en catálisis para la hidratación de BN y AN, empleando los complejos **2** y **4**. Todas las entradas indicadas en dichas tablas se refieren a experimentos realizados en reactores de acero inoxidable Parr con excepción de las entradas 6 de la tabla 4 y

la entrada VI de la tabla 5 que se refieren a la realización de experimentos utilizando tubos de Carius. Una descripción completa de su utilización así como de reactores de acero inoxidable se incluye en la sección experimental de esta tesis. Los rendimientos en las tablas se refieren a los rendimientos de los productos aislados.

Tabla 4. Hidratación catalítica de BN empleando el complejo [(dippe)Ni(η^2 -N,C-Ph)] (2).

No.	T (°C)	[Ni(0)] (%mol)	Agua (%vol.)	Conv. (%)	TON	TOF (TON·h ⁻¹)
1	140	0.04	90	6	148	2
2	160	0.04	90	14	372	5
3	160	1	90	40	40	1
4	180	1	90	68	67	1
5	180	0.04	20	41	984	14
6 ^(a)	180	0.04	20	100	4991	35

^(a) Reacción efectuada en tubo de Carius (30 mL).

Tabla 5. Hidratación catalítica de AN empleando el complejo [(dippe)Ni(η^2 -N,C-Me)] (4).

No.	T (°C)	[Ni(0)] (%mol)	Agua (%vol.)	Presión adicional de argón (psi)	Conv. (%)	TON	TOF (TON·h ⁻¹)
I	140	0.04	90	--	1	17	0.2
II	160	0.04	90	--	3	68	1
III	180	0.04	20	--	4	99	1
IV	180	0.04	20	100	10	257	4
V	180	0.04	20	500	10	257	4
VI ^(a)	180	0.04	20	--	21	516	7

^(a) Reacción efectuada en tubo de Carius (30 mL).

La hidratación catalítica de BN y AN ocurrió de forma enteramente selectiva a la formación de amidas en las condiciones térmicas ensayadas (los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la benzamida y acetamida producidas por esta vía se ilustran en los incisos 8.2.4 a 8.2.7 de la sección de Anexos). De estas, el calentamiento de las mezclas a una temperatura de 180 °C y un tiempo de reacción de 72h dio los mejores resultados, particularmente cuando se emplearon cantidades estequiométricas de sustratos (que corresponden a un valor aproximado de 20 %vol. de agua, notación que se emplea en ambas tablas para denotar la proporción volumétrica de este sustrato) y cargas bajas de catalizador (~ 0.04 %mol). Las condiciones óptimas de proceso para llevar a cabo la hidratación de uno y otro sustrato se denotan en las entradas 5 y III de la tablas 4 y 5, que en el caso del BN permitieron una conversión de 41 % con una actividad catalítica de 984 ciclos totales de hidratación en términos de TON, luego de 72h (TOF = 14 ciclos/h). En el caso del AN, sólo fue posible una conversión de 4 % (TON = 99, TOF = 1 ciclo/h) atribuida en una primera instancia al menor punto de ebullición de éste sustrato en comparación con el BN (81 vs. 191 °C, a 1 atm de presión). Se procedió entonces a la presurización del reactor con 100 ó 500 psi de gas inerte (argón de alta pureza; entradas IV y V de la tabla 5), a fin de mejorar la conversión de AN en acetamida inhibiendo parcialmente de esta forma la evaporación del AN durante la reacción de hidratación. Las figuras 16 y 17 ilustran las tendencias de reactividad obtenidas durante el proceso de optimización de la reacción de hidratación de BN utilizando el catalizador de níquel(0), **2**. La figura 16 ilustra el efecto resultante derivado de la disminución de la relación volumétrica del

agua en el medio de reacción hasta llegar a un valor de 20 %vol y la figura 17, el efecto correspondiente a la disminución de la carga de catalizador.

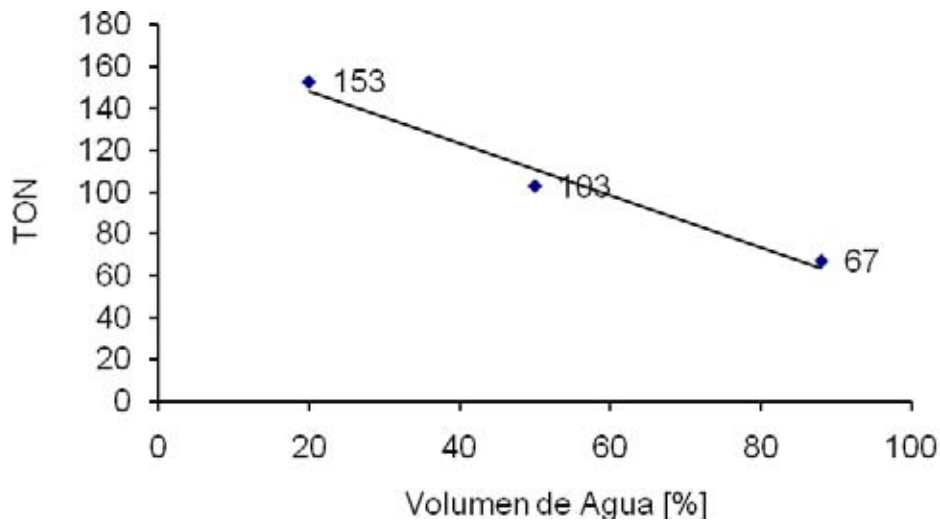


Figura 16. Actividad del catalizador 2 en la hidratación de BN (TON), con respecto al %vol de agua.

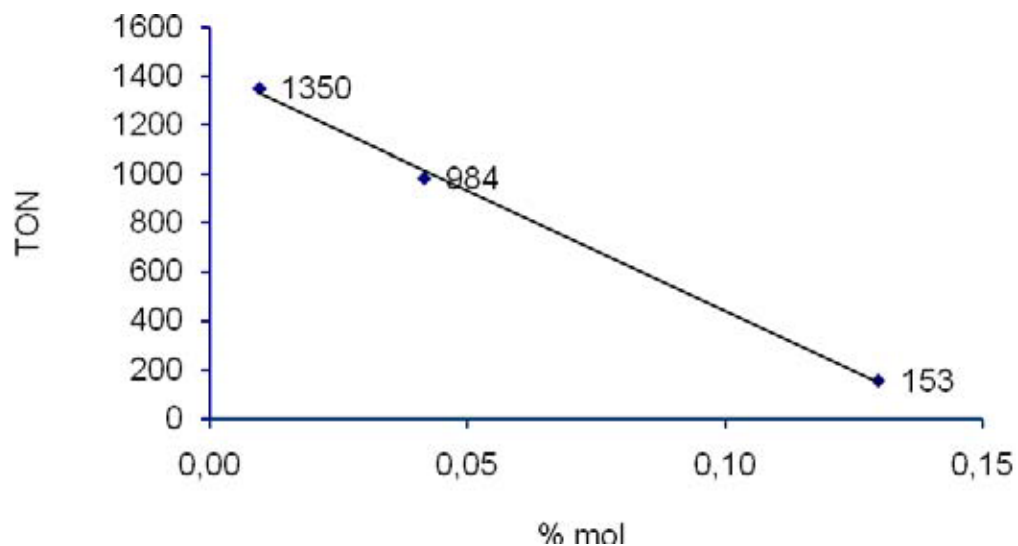


Figura 17. Actividad del catalizador 2 en la hidratación de BN (TON), con respecto al %mol de catalizador.

El calentamiento en tubos de Carius permitió mejorar substancialmente la conversión de ambos substratos como se indica en las entradas 6 y VI de las tablas 4 y 5, respectivamente. A diferencia de los reactores de acero inoxidable utilizados, estos tubos presentaron diámetros internos considerablemente estrechos y en este sentido hicieron posible evitar la pérdida de material en el seno de las reacciones como resultado de evaporación. El resultado es similar a lo observado en el caso de AN cuando se empleó presión de argón. La conversión de AN en acetamida se duplicó empleando el tubo de Carius a las mismas condiciones de temperatura probadas antes, que en este caso permitieron obtener 21 % de este producto (TON = 516, TOF = 7 ciclos/h). En el caso del BN se consiguió una mejora de hasta 100 % de conversión en benzamida (TON = 4991, TOF = 35 ciclos/h) como resultado del uso de tubo de Carius. Adicionalmente a estos resultados, cabe destacar que el empleo de tubos de vidrio de Carius para llevar a cabo estas reacciones permitió comprobar la independencia de ambos procesos a la posible participación de rutas heterogéneas de reacción que podrían ser las atribuidas a la reactividad derivada de las paredes de los reactores de acero inoxidable. Así, se propone que las diferencias en reactividad encontradas entre AN y BN pudiera deberse a la posible desactivación de las especies catalíticas de níquel(0) como resultado de por formación irreversible de complejos de níquel(II) *in situ*. La desactivación se sugiere podría ocurrir en mayor medida en el caso del sistema con AN dada la menor reactividad que ofrece este substrato con relación a BN cuando se emplea el catalizador de níquel(0), toda vez que la evaporación del substrato en el medio de reacción pudo ser corregida empleando los sistemas de vidrio.

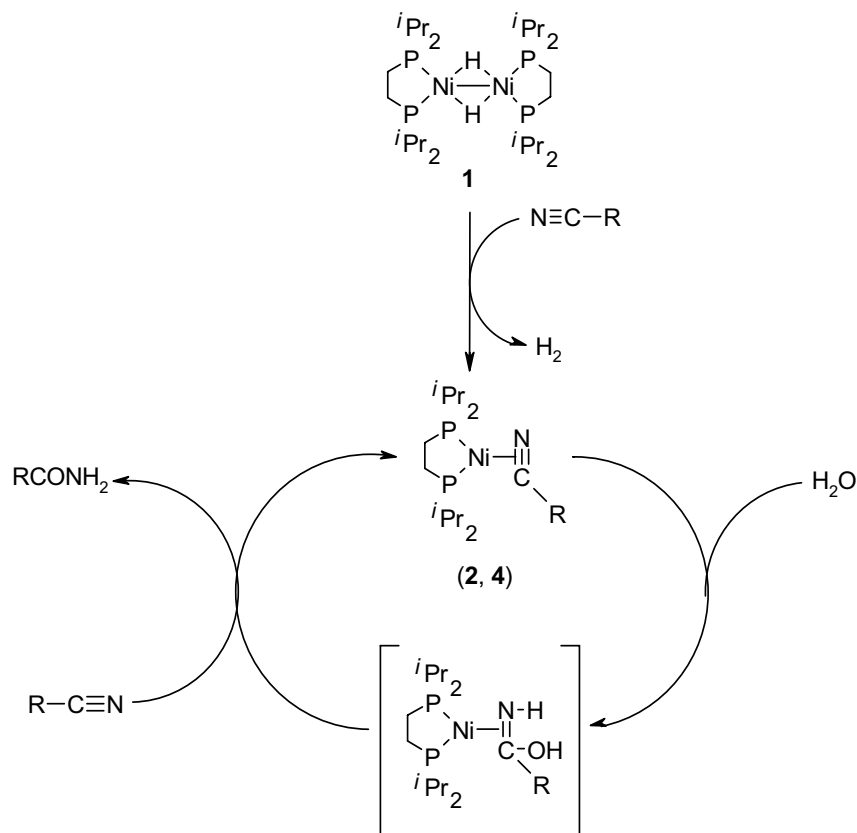
La homogeneidad de los procesos de hidratación de nitrilos utilizando catalizadores de níquel(0) se confirmó mediante el ensayo de *gota de mercurio*.^[49] Las reacciones se evaluaron a las condiciones optimizadas para ambos procesos de hidratación utilizando reactores de acero inoxidable. Las conversiones obtenidas para BN como AN en presencia de las gotas de mercurio elemental fueron las mismas que las obtenidas en la ausencia de éste (entradas 5 y III de las tablas 4 y 5) y en consecuencia, la inhibición de estos procesos como resultado del amalgamamiento de partículas de níquel metálico (hidratación heterogénea de nitrilos) fue descartada. Se realizaron además pruebas indirectas para elucidar el estado de oxidación más factible de las especies de níquel en disolución para lo cual se propuso la utilización de yoduro de tetrabutilamonio (Bu₄NI) como un posible agente para inducir el envenenamiento de especies de níquel(II) en las condiciones de reacción optimizadas para la hidratación de BN. Esto último se inspiró en el uso de yoduro de potasio (KI), reportado como un agente para inhibir la actividad de intermediarios catiónicos involucrados en la reacción de hidratación de acrilonitrilo catalizada por [Pt(H)(PMe₂OH)(PMe₂O)₂H] (mencionado en los antecedentes).^[50] Los resultados obtenidos para la hidratación de BN empleando el complejo **2** mostraron la misma reactividad en presencia de Bu₄NI que en su ausencia y en este sentido se concluyó al respecto de la posible neutralidad de las especies involucradas en el ciclo catalítico de hidratación empleando complejos de níquel(0). Cabe destacar que experimentos adicionales en los que se comparó la reactividad del compuesto **2** preparado exprofeso, dieron como resultado los mismos valores de conversión y reactividad que aquellos en los que se preparó *in situ* y en este sentido, la presunción de un proceso catalítico basado en el

fragmento $[(P-P)Ni^0]$, se consideró consistente con la conclusión derivada del experimento realizado en presencia de Bu_4NI , mencionado arriba.

La influencia del pH empleando una disolución de $NaOH_{(ac)}$ (pH = 10) se evaluó en el caso de la hidratación catalítica de BN, con la finalidad de obtener información indirecta al respecto de la forma de interacción entre las especies de níquel(0) en disolución y la fuente nucleofílica de elección (en este caso, iones hidroxilo). Al respecto, la conclusión derivada del estudio con Bu_4NI se consideraba como un referente para suponer la persistencia del estado de oxidación(0) en los intermediarios de níquel involucrados en el ciclo catalítico y en este sentido, la preferencia por el ataque nucleofílico de moléculas de agua (un nucleófilo neutro) se consideró sería favorecida sobre el uso de iones OH^- particularmente si el mecanismo de reacción en cuestión tuviese lugar a través de la *N,N*-dihidro-C-oxo-biadiación de agua sobre los nitrilos coordinados- η^2 .^[51] El mecanismo vía ataque nucleofílico de iones hidroxilo suponía una disminución en el valor de TOF del ciclo catalítico debido a la menor rapidez en la protonación de las carboxamidas metálicas resultantes de dicho ataque, en el medio básico; esto último, sugerido como una condición limitante del ciclo catalítico propuesto por Jensen y Trogler empleando catalizadores de platino en un medio similar.^[11w]

La utilización del medio básico en presencia del catalizador de níquel(0) resultó en efecto en una disminución de la actividad catalítica (15 % conv., TON = 354, TOF = 5 ciclos/h) comparada con la correspondiente actividad encontrada a un pH neutro (41 % conv., TON = 984, TOF = 14 ciclos/h, entrada 5 de la tabla 4) y como consecuencia de ello, se concluyó al respecto de la preferencia por la

N,N-dihidro-C-oxo-biadicción de agua a los complejos de níquel(0) como parte del proceso de hidratación. Un mecanismo concertado de hidratación de nitrilos se propuso a partir de dicho resultado y se indica en el esquema 13, más adelante. En el experimento mencionado, el pH final en el medio de reacción resultó ser más bajo que el inicial (pH = 7), indicando el consumo de estos iones durante la reacción, si bien a una menor frecuencia que la observada en pH neutro. El esquema 13 resume las conclusiones derivadas de los tres experimentos descritos en arriba, haciendo énfasis en la naturaleza mononuclear y neutra de las especies catalíticas involucradas en la reacción de hidratación de nitrilos empleando complejos de níquel(0). La formación de los complejos de níquel(0) a partir de sus complejos precursores de níquel(I) en presencia del nitrilo correspondiente, se propone como el primer paso de la reacción, de acuerdo con las observaciones derivadas de las reacciones estequiométricas con estos substratos.^[32i, k, l] La *N,N*-dihidro-C-oxo-biadicción de agua sobre estos complejos se propone como parte del ciclo catalítico de hidratación para dar la formación de intermediarios con ligantes hidroxi-imino coordinados π ,^[52] cuya tautomerización favorece la formación de la amida libre correspondiente y la regeneración de la especie catalíticamente activa de níquel(0).



Esquema 13. Propuesta mecanística para la hidratación de nitrilos empleando catalizadores de níquel(0).

La reactividad de los complejos de níquel(0) hacia la hidratación de BN se evaluó empleando los complejos $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2-\text{N},\text{C}-\text{Ph})]$ (**16**) y $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2-\text{N},\text{C}-\text{Ph})]$ (**17**), además del complejo **2**, mencionado arriba. Los resultados mostraron que la frecuencia de hidratación disminuye conforme el volumen de los sustituyentes alquílicos se incrementa. La figura 18 muestra la tendencia en reactividad obtenida para la serie de compuestos de níquel(0). Las diferencias encontradas se atribuyen al creciente carácter hidrofóbico de los ligandos auxiliares conforme más voluminosos se vuelven.^[53]

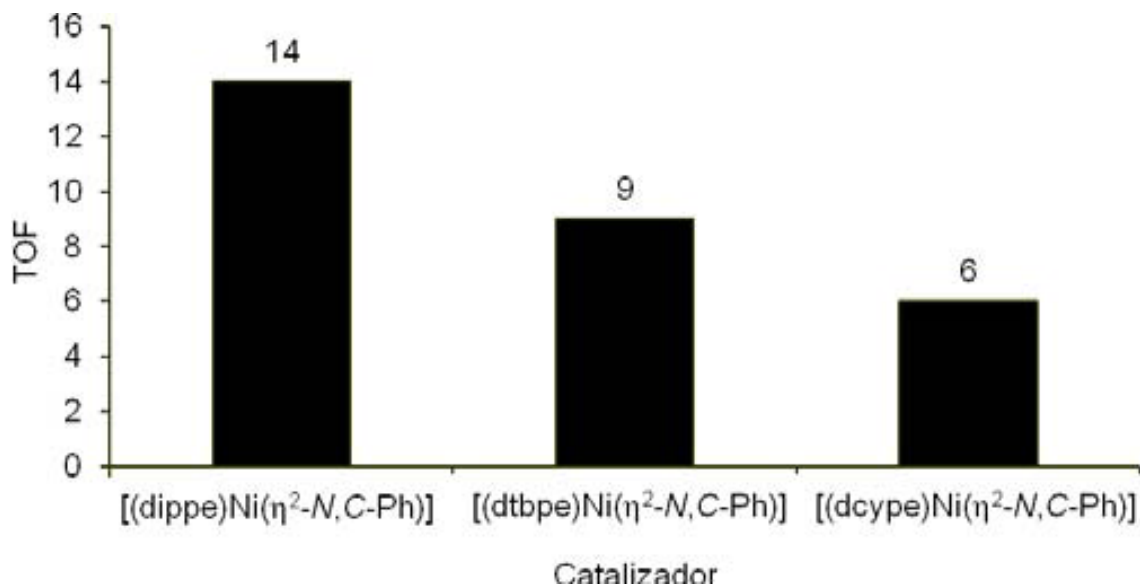


Figura 18. Frecuencia de hidratación de BN utilizando diferentes catalizadores de níquel(0).

Un manuscrito que incorpora la totalidad de los resultados aquí discutidos, excepto los realizados en tubos de Carius, los cuales se realizaron posteriormente, fue publicado en: Crestani, M. G.; Arévalo, A.; García, J. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 732 – 742.^[32g]

4.3 Hidratación de dinitrilos alquílicos empleando complejos de níquel(0).

Los estudios dirigidos a la hidratación de dinitrilos alifáticos (dicianoalcanos, DCAs) dieron inicio a una segunda etapa del proyecto de tesis, empleando para esta, succinonitrilo (NC-(CH₂)₂-CN, SuN) y adiponitrilo (NC-(CH₂)₄-CN, AdN), que son sustratos de interés industrial.^[35] La ecuación 5 ilustra la preparación de los complejos de níquel(0) con el DCA correspondiente coordinados π y la tabla 6, las señales características de tales complejos (**18** y **19**), determinadas por medio de RMN de ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H}.

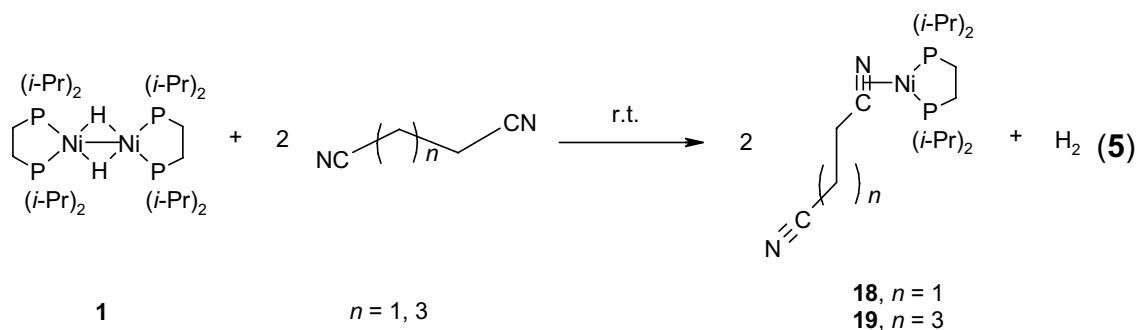


Tabla 6. Señales características de los complejos de níquel(0) resultantes de la coordinación de DCAs.

Comp.	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
	δ_1 (P <i>trans</i> a C)	δ_2 (P <i>trans</i> a N)	-CN coordinado	-CN no coordinado
18	84.4 (<i>d ancho</i> , $^2J_{\text{P-P}} = 68$ Hz)	70.1 (<i>d ancho</i> , $^2J_{\text{P-P}} = 68$ Hz)	164.6 (<i>dd</i> , $J_1 = 29$ Hz, $J_2 = 9$ Hz)	119.3 (<i>s</i>)
19	80.5 (<i>d ancho</i> , $^2J_{\text{P-P}} = 74$ Hz)	65.9 (<i>d ancho</i> , $^2J_{\text{P-P}} = 74$ Hz)	165.7 (<i>dd</i> , $J_1 = 25.5$ Hz, $J_2 = 9.5$ Hz)	120.3 (<i>s</i>)

Ambos complejos dan origen a dobletes anchos en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, consistentes con ambientes asimétricos de fósforo de acuerdo con lo esperado para una coordinación- η^2 de uno de los residuos -CN al fragmento [(dippe)Ni⁰] (espectros incluidos en los incisos 8.2.14 a 8.2.17 de la sección de Anexos). La magnitud de las constantes de acoplamiento de dichos dobletes es de 68 Hz en el caso de **18** y de 74 Hz en el caso de **19**, típicas de complejos de níquel(0).^[32f, i, k, l] La coordinación π de uno de los nitrilos del DCA correspondiente se comprobó mediante RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos disueltos en THF-*d*₈; mismos que mostraron la presencia de un doble de dobles (*dd*) centrado en 165 ± 0.5 ppm para dicho nitrilo en ambos compuestos, con constantes de

acoplamiento ${}^2J(\text{C,P})_{trans}$ y ${}^2J(\text{C,P})_{cis}$ de 29 y 9 Hz en el caso de **18**, y de 25.5 y 9.5 Hz en el caso de **19**. La presencia del nitrilo en el extremo no coordinado del DCA en ambos compuestos se confirmó por la misma técnica, asignando para estos un singulete centrado en ~ 120 ppm, cercano al desplazamiento químico de los ligantes libres ($\delta \sim 117$ para SuN y $\delta \sim 119$ para AdN). La poca desprotección exhibida por dichos extremos $-\text{CN}$ a diferencia de la exhibida por los primeros, así como la ausencia de constantes de acoplamiento en su caso son consistentes con residuos no coordinados.

La utilización de los complejos **18** y **19** en catálisis para la hidratación de los substratos correspondientes resultó ser dependiente de la longitud de la cadena interna del dinitrilo coordinado además de la temperatura utilizada en cada caso y en este sentido, las tablas 7 y 8 resumen los resultados obtenidos de estos experimentos.

Tabla 7. Hidratación catalítica de AdN empleando níquel(0).

No.	T (°C)	t (h)	%mol 5-cyanovaleramida (%)	Adipamida (%)	Residuo negro	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)	
1	150	24	0.04	9	0	No	9	101	4
2	180	24	0.04	25	0	No	25	290	12
3	230	24	0.02	14	47	No	61	2738	114
4	230	36	0.02	29	49	No	78	3203	89
5	260	12	0.02	0	0	Sí	100	4720	393

^(a) Todos los experimentos se llevaron a cabo empleando una proporción estequiométrica de substratos (26 %vol de agua).

Tabla 8. Hidratación catalítica de SuN empleando níquel(0).

No.	T (°C)	t (h)	%mol	Succinamida (%)	Succinimida (%)	Residuo negro	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
A	120	24	0.01	0	0	No	0	0	0
B	140	24	0.01	0,4	0,6	Sí	~5	535	22
C	140	72	0.01	0,4	3,4	Sí	100	10311	143
D	160	24	0.01	0	0	Sí	100	10311	430
E	230	0,4	0.01	0	0	Sí	100	10311	25777

^(a) Todos los experimentos se llevaron a cabo empleando una proporción estequiométrica de substratos (31 %vol de agua).

La hidratación catalítica de AdN dio como resultado la formación de 5-cianovaleramida ($\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), cuya caracterización completa se incluye en la sección experimental (los espectros de este compuesto incluidos también en los incisos 8.2.8 y 8.2.9 de la sección de Anexos). La formación de este producto se confirmó en todo el intervalo de temperaturas ensayadas para la hidratación de AdN (desde 150 hasta 230 °C, entradas 1-4 de la tabla 7). La formación del producto de hidratación total, adipamida ($\text{H}_2\text{NC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$) fue confirmada sólo a partir de 230 °C (entradas 3 y 4; espectros incluidos en los incisos 8.2.10 y 8.2.11 de la sección de Anexos), lo que indicó un proceso de hidratación por etapas fuertemente dependiente de la temperatura del proceso. La caracterización espectroscópica y analítica de este producto se incluye en la sección experimental.

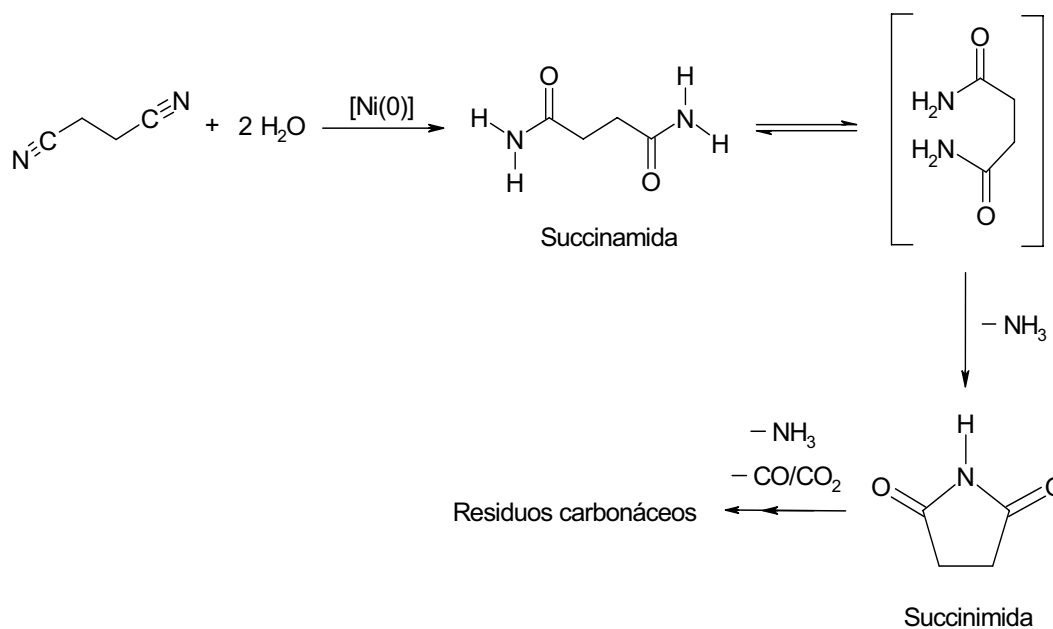
El calentamiento de la mezcla por encima de 230 °C (p.e. 260 °C) resultó en la conversión total del AdN hacia la producción de un residuo carbonáceo, insoluble y térmicamente estable, de muy alto contenido de carbono (~76 %; ver Parte Experimental) cuya formación estuvo acompañada por la generación de amoníaco de forma abundante. La presencia de éste último fue comprobada

burbujeando el gas del reactor en HCl concentrado, lo que dio como resultado la formación de cloruro de amonio (NH_4Cl), mismo que fue analizado mediante difracción de rayos-X de polvos (el patrón de difracción correspondiente, incluido en el inciso 8.3.1 de la sección de Anexos y su comparación contra un estándar de la misma sustancia en el inciso 8.3.2 de la misma sección). En contexto, la formación de estos subproductos es indicativo de procesos de descomposición asociados a los productos provenientes de la reacción de hidratación. El análisis del material carbonáceo por medio de microscopía electrónica de barrido mostró la presencia de láminas de grafito. Las micrografías correspondientes se encuentran en el apartado A.3 de la Sección de Anexos.

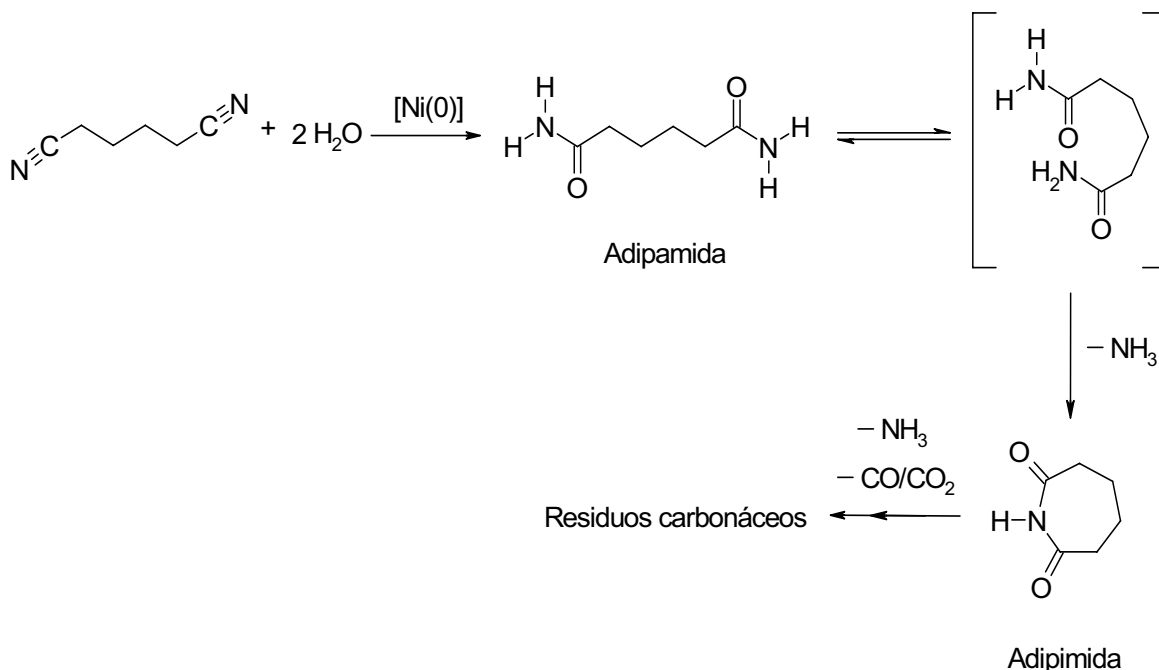
En el caso del SuN, la hidratación catalítica del substrato tuvo lugar incluso a una temperatura tan baja como $140\text{ }^\circ\text{C}$ (entradas B y C de la tabla 8) que en este caso resultó en la formación de succinamida y el subproducto correspondiente de ciclización de este producto, succinimida (ver sección experimental e incisos 8.2.12 y 8.2.13 de la sección de Anexos). La formación de dicho producto estuvo acompañada inevitablemente por la de un subproducto carbonáceo, cuya descripción fue consistente con la indicada arriba para el derivado de la hidratación de AdN. La formación de amoníaco se confirmó asimismo en dichos experimentos.

En particular, la presencia de succinimida en la mezcla de productos fue indicativa de un proceso de ciclización posterior a la hidratación total de SuN (formación de succinamida)^[54] cuya descomposición térmica a los materiales carbonáceos está posiblemente asociada a rutas de degradación posteriores a

dicha ciclización.^[55] La misma ruta de degradación térmica o una parecida que pudiera conducir a la formación *in situ* de adipimida (el producto de ciclización de adipamida) se prevé pudiera estar presentes también en el caso del AdN, aunque a una temperatura claramente más alta (260 vs. 140 °C). En este sentido, la diferencia de temperaturas encontrada en uno y otro caso, tanto para promover la hidratación de los substratos como para degradarlos, refleja la importancia que guarda la longitud de la cadena en estos procesos, de los cuales el sistema de SuN muestra claramente la mayor reactividad. Los esquemas 14 y 15 ilustran estas diferencias proponiendo en el caso del SuN (esquema 14) la formación de un ciclo estable de cinco miembros (succinimida) como producto de degradación, luego del proceso de hidratación catalizado por el compuesto de níquel(0). En el caso del AdN se propuso la formación del ciclo de siete miembros, adipimida, por analogía con el SuN.



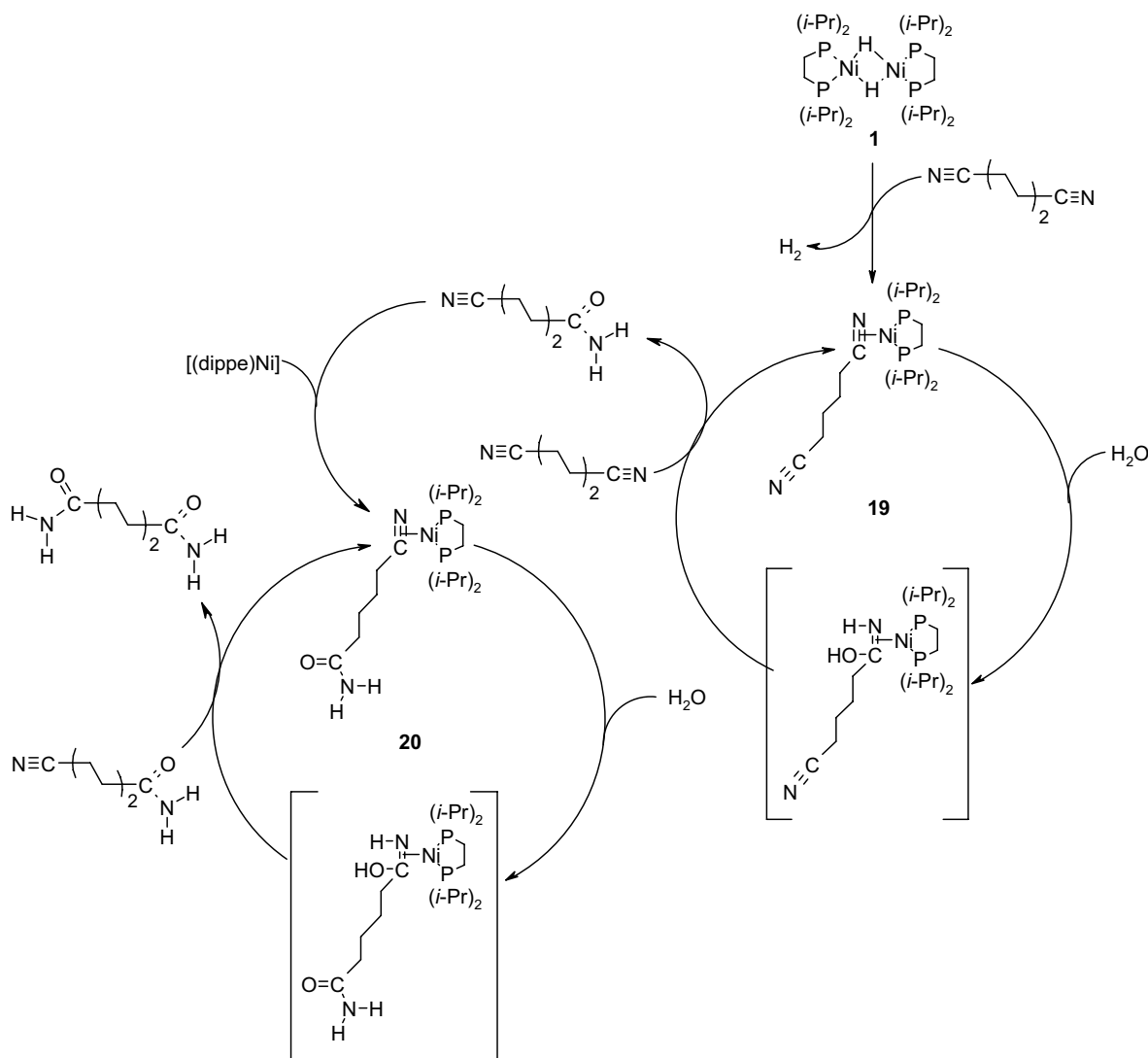
Esquema 14. Propuesta para la degradación térmica de succinamida ($T \geq 140$ °C).



Esquema 15. Propuesta para la degradación térmica de adipamida ($T \geq 230 \text{ } ^\circ\text{C}$).

La ocurrencia de los procesos de degradación de las diamidas alifáticas se propone sea independiente de la presencia de los catalizadores de níquel(0) en el medio de reacción, toda vez que éstos últimos aparentemente no llevan a cabo la escisión de enlaces C-N de amidas de acuerdo con los estudios realizados sobre BN y AN, discutidos en la sección 4.2 de esta tesis. El efecto combinado de la longitud de cadena alifática y la temperatura de proceso influyen sin embargo, fuertemente en la cinética y el desenlace final de esta consecución de procesos y en este sentido, los resultados obtenidos en catálisis son indicativos de un proceso de hidratación de DCAs por etapas, de las cuales la hidratación de AdN favorece la formación de 5-cianovaleramida desde $150 \text{ } ^\circ\text{C}$, en tanto que la formación de adipamida sólo pudo ser conseguida a partir de $230 \text{ } ^\circ\text{C}$. Como tales, estos resultados apuntaron a un mecanismo de hidratación que involucrase dos ciclos

catalíticos acoplados que llevarán: 1) del AdN a la 5-cianovaleramida y 2) de la 5-cianovaleramida a la adipamida; el segundo de estos ciclos, posiblemente más energéticamente demandante dada la mayor temperatura requerida para la formación de adipamida. El esquema 16 ilustra estas conclusiones.

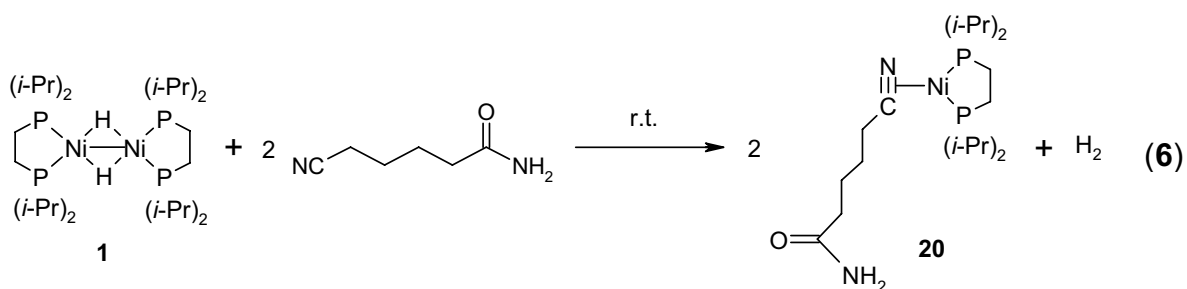


Esquema 16. Propuesta de mecanismo de reacción involucrando dos ciclos catalíticos de hidratación acoplados.

En ambos ciclos, la adición de agua al residuo $-\text{CN}$ coordinado a un centro de níquel(0) se propone que tenga lugar mediante la N,N -dihidro- C -oxo-biadicción

de agua, en forma similar al mecanismo de hidratación propuesto para mononitrilos en el esquema 13. En el primer ciclo, dicha reacción se propuso ocurriera sobre el nitrilo coordinado en el complejo **19** para dar 5-cianovaleramida, mientras que para el segundo ciclo se propuso que tuviera lugar sobre el nitrilo remanente de ésta última, coordinada π a un nuevo centro de níquel(0), en el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-CONH}_2)]$ (**20**), para dar así la formación de adipamida.

La preparación independiente del complejo **20** a partir de 5-cianovaleramida y el complejo **1** se realizó con el interés de validar la formación de dicha especie, misma que resultó ser estable a temperatura ambiente. La ecuación 6 ilustra la ecuación que tuvo lugar y en este sentido, el hecho de que el complejo **20** se formase con facilidad incluso a temperatura ambiente permite especular sobre la viabilidad de su formación en condiciones de catálisis, en las cuales este representa un intermediario importante a fin de lograr la hidratación total del AdN. La especie análoga $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_2\text{-CONH}_2)]$ se propuso para el proceso de hidratación de SuN por con el compuesto **20**.

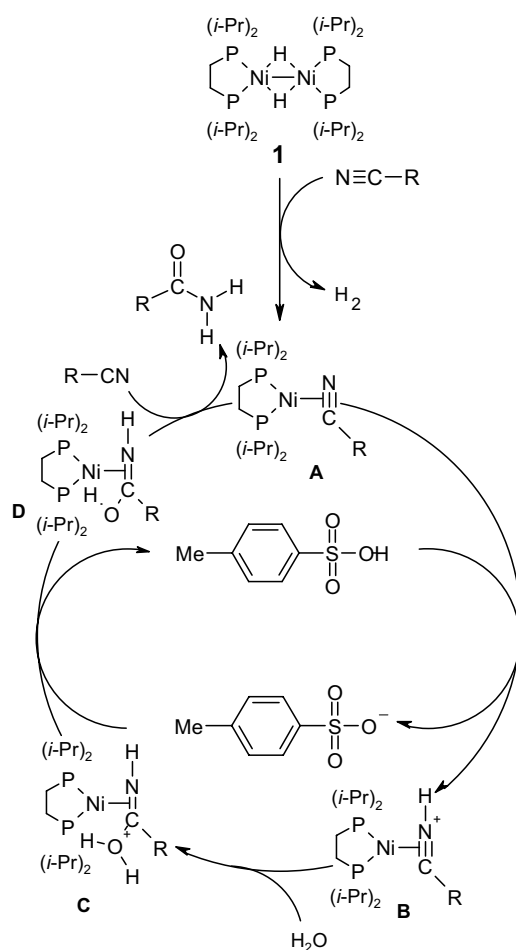


En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ el complejo **20** mostró dos dobletes anchos, centrados en δ 81.2 (P *trans* C) y 66.6 (P *trans* N), ambos con constantes

de acoplamiento ${}^2J(P,P)$ de 74.5 Hz, que son consistentes con un complejo de níquel(0) al cual se ha coordinado un nitrilo de manera $-\eta^2$ (ver inciso 8.2.18 de la sección de Anexos). El espectro de RMN de ${}^{13}C\{^1H\}$ del complejo es consistente con tal descripción, la señal del nitrilo coordinado en dicho espectro obtenida como un *dd* fuertemente desprotegido, centrado en 169.1 ppm a diferencia de la señal correspondiente asociada al ligante libre que típicamente aparece en 122.6 ppm (ver la caracterización espectroscópica de la 5-cianovaleramida incluida en la sección experimental). La señal del carbonilo en el extremo amido no coordinado se asignó a un singulete centrado en δ 177.5, ligeramente desprotegido con respecto a la señal correspondiente del ligante libre (δ 176.7) por analogía con lo indicado para los compuestos **18** y **19**. Lo anterior es consistente con una coordinación por el extremo del nitrilo de la 5-cianovaleramida. Adicionalmente, el espectro de RMN de 1H del complejo (inciso 8.2.19 de la sección de Anexos) mostró las señales asociadas a los protones no-equivalentes del fragmento amido como singuletes anchos, claramente distinguibles. Dichas señales se obtuvieron centradas en δ 6.85 y 6.3, muy cercanas a las observadas en el caso de la 5-cianovaleramida libre (δ 6.7 y 6.2) y en este sentido, la asignación inequívoca de una coordinación por el fragmento $-CN$ fue concluida.

4.4 Hidratación de mono y dinitrilos empleando catalizadores de níquel(0) y PTSA. La utilización de ácidos de Brønsted se propuso como una alternativa para la optimización de la reacción de hidratación de nitrilos (mono y di-nitrilos) adicional a la mejora térmica con la idea de favorecer el ataque nucleofílico de agua a los nitrilos coordinados $-\eta^2$, promoviendo antes su protonación. Las

especies $[(P-P)Ni(\eta^2-N,C-\{(H)N^+\equiv C-R\})]$ resultantes de dicho paso se consideraron más susceptibles de sobrellevar la N,N -dihidro- C -oxo-biadiación de agua que las especies $[(P-P)Ni(\eta^2-N,C-R)]$ precursoras.^[56] El ácido p -toluensulfónico (PTSA) fue seleccionado como el ácido de Brønsted para llevar a cabo la protonación del nitrilo coordinado π por ser un ácido orgánico robusto y de bajo costo.^[57] En el esquema 17 se ilustra la propuesta planteada.



Esquema 17. Propuesta para la hidratación de nitrilos utilizando complejos de níquel(0) y PTSA.

Las tablas 9 a 11 muestran los resultados obtenidos en la hidratación catalítica de mono y di-nitrilos, empleando el par $\{[\text{Ni}(0)]:\text{PTSA}\}$.

Tabla 9. Hidratación catalítica de BN utilizando níquel(0) y PTSA.

No.	T (°C)	T (h)	[Ni(0)] (%mol)	PTSA (%mol)	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
1	180	24	--	--	0	--	--
2	160	24	--	1.0	3	3	0.1
3	180	24	--	1.0	11	10	0.4
4 ^(*)	180	72	0.1	--	19	153	2
5	160	24	0.1	1.0	18	215	9
6	180	24	0.1	1.0	38	442	18
7	180	72	0.1	1.0	72	859	12
8	180	72	0.1	0.4	92	1078	15
9	180	72	0.1	0.1	22	224	3
10	180	72	0.4	--	9	22	0.3
11	180	72	0,4	0,4	26	64	1
12 ^(*)	180	72	0.01	--	13	1350	19
13	180	72	0.01	0.04	11	1141	16

^(a) Todos los experimentos fueron realizados empleando la proporción estequiométrica de substratos (20 %vol. de agua).

^(*) Obtenido de la ref. ^[32g], ilustrado además en la figuras 16 y 17 de esta tesis.

Tabla 10. Hidratación catalítica de AN utilizando níquel(0) y PTSA a 180 °C durante 72 h.

No.	[Ni(0)] (%mol)	PTSA (%mol)	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
<i>a</i>	0.1	--	3	27	0.4
<i>b</i>	0.1	0.4	55	561	8
<i>c</i>	0.1	0.1	66	673	9
<i>d</i>	0.4	--	12	30	0.4
<i>e</i>	0.4	0.4	76	186	3

^(a) Todos los experimentos fueron realizados empleando la proporción estequiométrica de substratos (20 %vol. de agua).

Tabla 11. Hidratación catalítica de AdN (entrada I) y SuN (entrada II) utilizando níquel(0) and PTSA, luego de 24h de reacción.

No.	T (°C)	[Ni(0)] (%mol)	PTSA (%mol)	Vol. agua (%)	Conv. (%)	TON	TOF (TON/h)
I	230	0.1	0.4	24	60	614	26
II	140	0.1	0.4	31	100	998	42

Como se puede observar en estas tablas, el uso del sistema combinado {[Ni(0)]:PTSA} resultó en una mejora sustantiva de la actividad catalítica; ejemplificada en el caso del BN utilizando 0.1 %mol de [Ni(0)] (19 % de conversión, TON = 153, TOF = 2; entrada 4 de la tabla 9)^[32g] contra la proporción 0.1:1.0 (72 % de conversión, TON = 859, TOF = 12; entrada 7) ó 0.1:0.4 %mol de {[Ni(0)]:PTSA} (92 % de conversión, TON = 1078, TOF = 15; entrada 8). La misma apreciación pudo constatarse también en el caso del AN comparando la carga de 0.1 %mol de [Ni(0)] (3 % de conversión, TON = 27, TOF = 0.4; entrada a de la tabla 10) contra una carga de 0.1:0.4 (55 % de conversión, TON = 561, TOF = 8; entrada b) ó bien una carga de 0.1:0.1 mol% (66 % de conversión, TON = 673, TOF = 9; entrada c). El solo empleo de [Ni(0)] (entradas 4 y a de las tablas 9 y 10, respectivamente) ó de PTSA (entradas 2 y 3 de la tabla 9) resultó en actividades considerablemente menores (particularmente bajas empleando únicamente PTSA). Ambos resultados son consistentes con el efecto sinérgico ejercido por la presencia al mismo tiempo del catalizador como del co-catalizador. La ausencia simultánea de ambos resultó en una nula conversión (entrada 1 de la tabla 9).

El efecto sinérgico promovido por la presencia del catalizador y el co-catalizador sobre la hidratación de BN y AN se optimizó a la temperatura y tiempo de reacción para el empleo del catalizador de níquel(0) a 180 °C y 72h. La hidratación catalítica de AdN y SuN se mantuvo de igual manera a las condiciones optimizadas para la formación de sus correspondientes monómeros calentando los sistemas a 230 ó 140 °C, durante 24h (entradas I y II de la tabla 11). Los resultados que se obtuvieron mostraron que la catálisis fue sensible a la proporción en la que el catalizador y el co-catalizador fueron utilizados. El mejor resultado para la hidratación de BN se obtuvo empleando ya fuese una proporción 0.1:1.0 ó 0.1:0.4 %mol de {[Ni(0)]:PTSA} (entradas 7-8 de la tabla 9). El incremento de la concentración de níquel(0) a 0.4 %mol no resultó en una mejora en reactividad hacia la hidratación de BN (entradas 10 y 11 de la tabla 9) lo que es consistente con las conclusiones derivadas de la curva de reactividad ilustrada en la Figura 17. La utilización de cargas de catalizador considerablemente más bajas de 0.01 %mol ó de 0.01:0.04 %mol de {[Ni(0)]:PTSA} (entradas 12 y 13 de la tabla 9) promovieron las actividades más altas de la tabla, sólo comparables con la proporción 0.1:0.4 %mol (entrada 8) que permitió incidentalmente establecer la relación 0.1:0.4 %mol de {[Ni(0)]:PTSA} como aquella con el mejor compromiso de reactividad y rendimiento para este sistema.

En el caso del AN, el empleo de una relación de 0.1:0.1 %mol de {[Ni(0)]:PTSA} presentó una reactividad similar a aquella utilizando una proporción de 0.1:0.4 (entradas *b* y *c* de la tabla 10). El uso de la proporción 0.1:0.4 %mol de {[Ni(0)]:PTSA} se mantuvo como la que muestra el mejor compromiso de

reactividad y conversión entre sustratos diferentes, a partir de la mejor conversión obtenida en esta proporción en el caso del BN. El uso de esta misma proporción permitió lograr una conversión de 60 % hacia la *formación exclusiva de adipamida* en el caso del AdN (TON = 614, TOF = 26; entrada I de la tabla 11), luego de 24h a 230 °C y en contexto, el resultado es consistente con una mejora significativa de la actividad catalítica en comparación con el mejor resultado obtenido para este sistema utilizando únicamente el catalizador de níquel(0) (ver la entrada 3 de la tabla 7).

En el caso del SuN, la hidratación utilizando la proporción 0.1:0.4 mol% de {[Ni(0)]:PTSA} resultó en la degradación térmica total del sustrato en luego de 24h a 140 °C (TON = 998, TOF = 42; entrada II de la tabla 11). Este resultado es fuertemente contrastante con los experimentos previos utilizando únicamente níquel(0) (entrada B de la tabla 8) donde la hidratación catalítica de SuN en tales condiciones produjo una conversión máxima de ~ 5 % hacia una mezcla de succinamida, succinimida y cierta cantidad del residuo carbonáceo y como tal, está de acuerdo con el efecto sinérgico asociado a la presencia del co-catalizador sobre la hidratación catalítica de mono y dinitrilos. En el caso del SuN se refleja en la pérdida total de selectividad al mismo tiempo de reacción dando en su lugar el 100 % de conversión a los productos carbonáceos y la generación de amoníaco.

4.5 Hidratación de benzonitrilo empleando catalizadores de níquel(II).

Adicionalmente a los estudios mencionados para la hidratación de nitrilos empleando catalizadores de níquel(0) y sistemas acoplados de {[Ni(0)]:PTSA} se llevó a cabo también el estudio de hidratación de BN utilizando complejos de

níquel(II) $-\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**21**) y $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ (**22**)– en el interés de comparar la reactividad de tales sistemas con otros en los que el metal no se encontrase en bajo estado de oxidación. Esto último se consideró pertinente dada la extensa cantidad de informes existentes en la literatura que sugieren la mayor facilidad para llevar a cabo el proceso de hidratación de nitrilos empleando complejos en mayores estados de oxidación.^[8a] La tabla 12 resume los resultados obtenidos.

Tabla 12. Hidratación catalítica de BN utilizando complejos de níquel(II) a 180 °C, durante 72 h.

No.	Sistema catalítico	[Ni(II)] (%mol)	PTSA (%mol)	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
A	21	0.1	--	12	140	2
B	21/PTSA	0.1	0.4	21	246	3
C	22	0.1	--	4	46	1
D	22/PTSA	0.1	0.4	34	437	6

^(a) Todos los experimentos fueron realizados empleando la proporción estequiométrica de sustratos (20 %vol. de agua).

Los resultados muestran que ninguno de los complejos de níquel(II) promueve una conversión importante de BN luego de 72h a 180 °C utilizando cargas de 0.1 %mol de estos complejos (entradas **A** y **C**) o alternativamente, cargas de 0.1:0.4 %mol de $\{[\text{Ni(II)}]:\text{PTSA}\}$ (entradas **B** y **D**), contra los resultados correspondientes utilizando ya fuera $[\text{Ni(0)}]$ o $\{[\text{Ni(0)}]:\text{PTSA}\}$, por mucho superiores (Tabla 9). De las dos fuentes de catalizadores de níquel(II) aquella proveniente de $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ en la presencia de PTSA mostró los valores más altos de actividad (34 % de conversión, TON = 437, TOF = 6; entrada **D** de la tabla 12) confirmando

así la importancia que tiene el ligante auxiliar (en este caso, dippe) en el proceso de catálisis. El hecho de que la utilización de PTSA hubiera resultado en un incremento significativo de la reactividad de los sistemas ensayados en todos los casos, tanto en presencia de complejos de níquel(0) como de níquel(II) es particularmente destacable, el incremento obtenido habiendo sido mucho más evidente en los sistemas con contaron con el ligante auxiliar difosfino y de estos, más aún, en el caso del sistema $[(\text{dippe})\text{Ni}^0]$.

Un manuscrito que incorpora la totalidad de los estudios derivados de la hidratación de DCAs ha sido enviado para su revisión en: *J. Mol. Catal. A: Chem.* Dicho manuscrito se incluye en la sección de Publicaciones de esta tesis.

4.6 Hidratación de mono y dinitrilos empleando catalizadores de níquel(0) y radiación de microondas. Además de los estudios de hidratación de nitrilos bajo condiciones térmicas mencionados arriba se evaluó también la posibilidad de llevar a cabo estas reacciones utilizando fuentes alternativas de energía, como es el caso de la radiación de microondas. El interés por hacerlo surgió a partir de la posibilidad de optimizar estos procesos sustentado en la creciente cantidad de referencias que sugieren el empleo de esta técnica como una alternativa eficaz para llevar a cabo reacciones en disolución en medios polares. En particular, dicha metodología se ha reportado como una estrategia exitosa en reacciones que involucran agua como disolvente y/o reactivo, de las cuales se han obtenido conversiones altas con buena selectividad en tiempos de reacción considerablemente más cortos que aquellos requeridos para procesos en los que

se emplea calentamiento convencional, requiriendo además de un menor gasto de energía.^[58]

Se ensayó así la hidratación catalítica de BN, AN, AdN y SuN utilizando un reactor de microondas variando de forma sistemática diversos parámetros como son: la temperatura ($T_{AMB} - 230\text{ °C}$), el tiempo de reacción (1 min – 6h), la concentración de catalizador (0.01 – 1 %mol), la relación volumétrica agua-nitrilo (20 – 80 %vol), la ionicidad de la mezcla utilizando Bu_4NI *in situ* y el uso de co-disolventes, tales como metanol (MeOH) y dimetilsulfóxido (DMSO) cuyos coeficientes de absorción de microondas ($\tan \delta$) son considerablemente mayores al del agua (0.659 y 0.825, respectivamente vs. 0.123).^[58] Los resultados obtenidos de estos experimentos no fueron exitosos en ninguno de los casos, habiendo logrado una conversión máxima de ~ 5% para el caso del acetonitrilo, luego de 3h de calentamiento a 180 °C en condiciones *neat*. En general, estos resultados mostraron que el calentamiento mediante microondas no presenta ninguna ventaja sobre el calentamiento convencional de los sistemas nitrilo/agua discutidos arriba, utilizando catalizadores de níquel(0). Una conclusión al respecto de la baja estabilidad de tales complejos en las condiciones ensayadas empleando radiación de microondas se obtuvo como consecuencia de esta serie de experimentos.

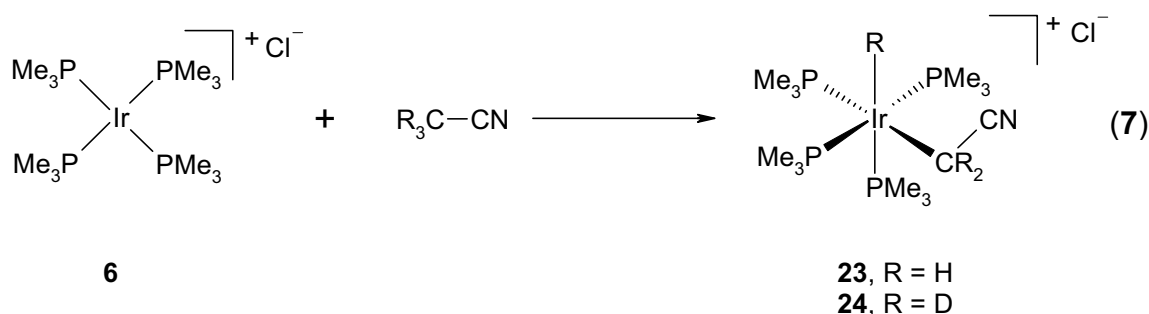
4.7 Reactividad de complejos de iridio, relevancia en reacciones de hidratación de nitrilos.

Se llevaron a cabo estudios complementarios de hidratación de nitrilos utilizando complejos de iridio; empleando tanto el complejo de iridio(I), $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**6**),

como el peroxo derivado de éste mismo, $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**7**), que se describe más adelante. En el caso del complejo **6**, el interés surgió como un intento por explorar la reactividad de otro sistema que contase con un metal de transición en bajo estado de oxidación, así como ligantes fosfino o difosfino y que pudiese utilizarse a manera de comparación con los sistemas basados en níquel(0). El complejo **6** es un sistema relativamente simple de iridio(I) con ligantes monofosfino, PMe_3 , que se propuso como un posible precursor de sistemas, $[\text{Ir}(\eta^2\text{-N,C-R})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{alquilo, arilo}$), como se mencionó antes, está inspirado en los resultados publicados por los grupos de Brookhart y Bergman al respecto de la activación de enlaces C–CN empleando sistemas de iridio^[39] y de rodio,^[40] que se comentaron en la sección de antecedentes y son en este sentido, similares en cuanto a reactividad a los publicados por nuestro grupo.^[32i, k, l]

4.8 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**21**) en presencia de acetonitrilo y acetonitrilo- d_3 : adición oxidativa de enlaces C–H y C–D.

La reactividad del complejo **6** en presencia de acetonitrilo y acetonitrilo- d_3 resultó en la formación de los productos de adición oxidativa con fórmula $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{H})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**23**) y $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{D})(\eta^1\text{-CD}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**24**), a temperatura ambiente.^[59] La reacción para su preparación se ilustra en la ecuación 7.



Ambos productos son sólidos de color blanco, estables al aire y son sumamente solubles en acetonitrilo y en acetonitrilo- d_3 . Las características espectroscópicas de estos complejos son complementarias entre sí y en este sentido, las tablas 13 y 14 muestran la asignación de las señales más relevantes de ambos.

Tabla 13. Señales seleccionadas de los espectros de RMN del complejo **23**.

^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	^{31}P	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
δ 1.27 (-CH ₂ CN) (<i>tddd</i> , $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 9$ Hz, $J_3 = 6$ Hz, $J_4 = 3$ Hz)	δ -32.9 (-CH ₂ -) (<i>ddd</i> , $J_1 = {}^2J_{\text{C-P-trans}} = 60$ Hz, $J_2 = {}^2J_{\text{C-P-cis-a}} = 5$ Hz, $J_3 = {}^2J_{\text{C-P-cis-b}} = 2.3$ Hz)	δ -53.4 (PMe ₃ mutuamente <i>trans</i>) (<i>m</i> ancho)	δ -53.4 (PMe ₃ mutuamente <i>trans</i>) (<i>t</i> , $J = 19.9$ Hz)
δ -13.2 (-H) (<i>ddt</i> , $J_1 = {}^2J_{\text{H-P-trans}} = 132$ Hz, $J_2 = {}^2J_{\text{H-P-cis-a}} = 21$ Hz, $J_3 = {}^2J_{\text{H-P-cis-b}} = 16$ Hz)	δ 133.24 (-CN) (<i>ddd</i> , $J_1 = {}^3J_{\text{C-P-trans}} = 10.7$ Hz, $J_2 = {}^3J_{\text{C-P-cis-a}} = 3$ Hz, $J_3 = {}^3J_{\text{C-P-cis-b}} = 1.7$ Hz)	δ -59.2 (<i>trans</i> a -CH ₂ CN) (<i>m</i> ancho, PMe ₃)	δ -59.2 (PMe ₃ <i>trans</i> a -CH ₂ CN) (<i>dt</i> , $J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 19.9$ Hz)
		δ -60.5 (PMe ₃ <i>trans</i> a hidruro) (<i>d</i> ancho, ${}^2J_{\text{P-H-trans}} = 132$ Hz)	δ -60.55 (PMe ₃ <i>trans</i> a hidruro) (<i>dtd</i> , $J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 19.9$ Hz, $J_3 = 4.9$ Hz)

Tabla 14. Señales seleccionadas de los espectros de RMN del complejo **24**.

$^2\text{H}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	^{31}P	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H} + ^2\text{H}\}$
δ 1.23 ($-\text{CD}_2-$) (s ancho)	δ -32.9 ($-\text{CD}_2-$) (m ancho)	δ -52.5 (PMe_3 mutuamente <i>trans</i>) (m ancho)	δ -52.5 (PMe_3 mutuamente <i>trans</i>) (t, $J = 19.5$ Hz)	δ -52.5 (PMe_3 mutuamente <i>trans</i>) (t, $J = 19.5$ Hz)
δ -13.1 (-D) (dq ancho, $^2J_{\text{D-P-}}$ <i>trans</i> = 20.5 Hz, $^2J_{\text{D-P-cis}}$ = 2.6 Hz)	δ 133.2 ($-\text{CN}$) (dd, $J_1 = ^3J_{\text{C-P-}}$ <i>trans</i> = 10.5 Hz, $J_2 = 3.2$ Hz)	δ -58.3 (PMe_3 <i>trans</i> a $-\text{CD}_2\text{CN}$) (m ancho)	δ -58.3 (PMe_3 <i>trans</i> a $-\text{CD}_2\text{CN}$) (q, $J = 19.5$ Hz)	δ -58.3 (PMe_3 <i>trans</i> a $-\text{CD}_2\text{CN}$) (q, $J = 19.5$ Hz)
		δ -59.6 (PMe_3 <i>trans</i> a deuteruro) (m ancho)	δ -59.6 (PMe_3 <i>trans</i> a deuteruro) (tq, $J^t = 75$ Hz, $J^q =$ 19.5 Hz)	δ -59.7 (PMe_3 <i>trans</i> a deuteruro) (q, $J = 19.5$ Hz)

La geometría de ambos compuestos es octaédrica alrededor del centro de iridio(III) y los núcleos de hidruro o deuteruro correspondientes ocupan las posiciones apicales en configuración *cis* con respecto al ligante alquilo $-\text{CH}_2\text{CN}$ ó $-\text{CD}_2\text{CN}$, en consistencia con la ocurrencia de reacciones de adición oxidativa de los enlaces C-H y C-D del acetonitrilo ó del acetonitrilo- d_3 , respectivamente. La posición de la señal de hidruro en el complejo **23** se asignó en -13 ppm en el espectro de RMN de ^1H ; lo mismo que la señal del deuteruro en el espectro de RMN de $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ del complejo **24**. La señal del primero apareció como un doble de doble de triples (*ddt*, $J_1 = ^2J_{\text{H-P-trans}} = 132$ Hz, $J_2 = ^2J_{\text{H-P-cis-a}} = 21$ Hz, $J_3 = ^2J_{\text{H-P-cis-b}} = 16$ Hz), consistente con el acoplamiento con tres tipos diferentes de fósforo; la señal correspondiente al deuteruro, como un doble de cuartetos ancho (*br dq*, $^2J_{\text{D-P-trans}} = 20.5$ Hz, $^2J_{\text{D-P-cis}} = 2.6$ Hz), cuyo valor de constante de acoplamiento $^2J(\text{D,P})_{\text{trans}}$ es aproximadamente 1/6 del valor de $^2J(\text{H,P})_{\text{trans}}$, de acuerdo con lo

esperado con base en la magnitud normal de la constante de acoplamiento entre estos núcleos.^[60]

Los ligantes alquilo $-\text{CH}_2\text{CN}$ ó $-\text{CD}_2\text{CN}$ coordinados, mostraron multiplicidades complejas en los espectros correspondientes de RMN ^1H y $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$, consistentes con el acoplamiento a tres enlaces de distancia de los protones/deuterones en estos ligantes con los cuatro núcleos de fósforo presentes en la molécula. La figura 19 ilustra la disposición *syn* que adoptan los fragmentos $-\text{CH}(\text{D})_2-$ con respecto del hidruro o deuteruro correspondiente en **23** y **24**. Un plano de simetría bisecta la molécula a través de dichos fragmentos y las fosfinas *trans* a los mismos.

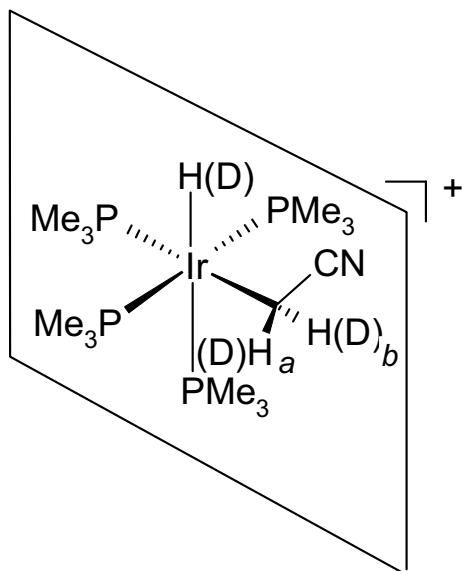


Figura 19. Plano de simetría que bisecta los complejos **23** y **24**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los ligantes alquilo de ambos complejos mostraron los mismos desplazamientos químicos, la señal del fragmento $-\text{CH}(\text{D})_2-$ apareciendo como una señal múltiple protegida en -32.9 ppm a diferencia

del fragmento $-\text{CN}$ que se asignó a una segunda señal múltiple centrada en 133.2 ppm, ligeramente desprotegido de la señal correspondiente a la del acetonitrilo libre (δ 116.86, s), indicativo del carácter σ donador de estos ligantes.

La asignación de los diferentes ambientes de fósforo en los complejos **23** y **24** por medio de RMN de ^{31}P and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H} + ^2\text{H}\}$ en el caso del compuesto **24**) permitió completar la caracterización espectroscópica de estos compuestos y en este sentido la determinación de una geometría octaédrica para ambos compuestos fue confirmada por esta vía. Las señales correspondientes a la fosfinas mutuamente *trans* en ambos complejos se asignó a un triplete ubicado en -53 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de cada uno de estos, cuya constante de acoplamiento $^2J(\text{P},\text{P})$ fue de 19.9 Hz. La señal de la fosfina *trans* al ligante $-\text{CH}_2\text{CN}$ en **23** ó $-\text{CD}_2\text{CN}$ en **24** se obtuvo como un multiplete centrado en δ -59 y la señal de la fosfina *trans* al ligante hidruro/deuteruro, como un doblete ancho en -60.5 ppm, el caso de **23** ($^2J_{\text{P-H-trans}} = ^2J_{\text{H-P-trans}} = 132$ Hz) o bien, como un triple de cuartetos en -59.6 en el caso de **24** ($J^t = 75$ Hz, $J^q = 19.5$ Hz).

En el caso particular del complejo **24**, la obtención del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H} + ^2\text{H}\}$ permitió lograr una reducción considerable de la complejidad de la señal correspondiente al ambiente de fósforo *trans* al deuteruro (Figura 20). La señal obtenida luego del desacoplamiento al núcleo de deuterio se resolvió como un cuarteto con constantes de acoplamiento $^2J(\text{P},\text{P})$ de 19.5 Hz como resultado del acoplamiento con los otros tres átomos de fósforo en el arreglo octaédrico.

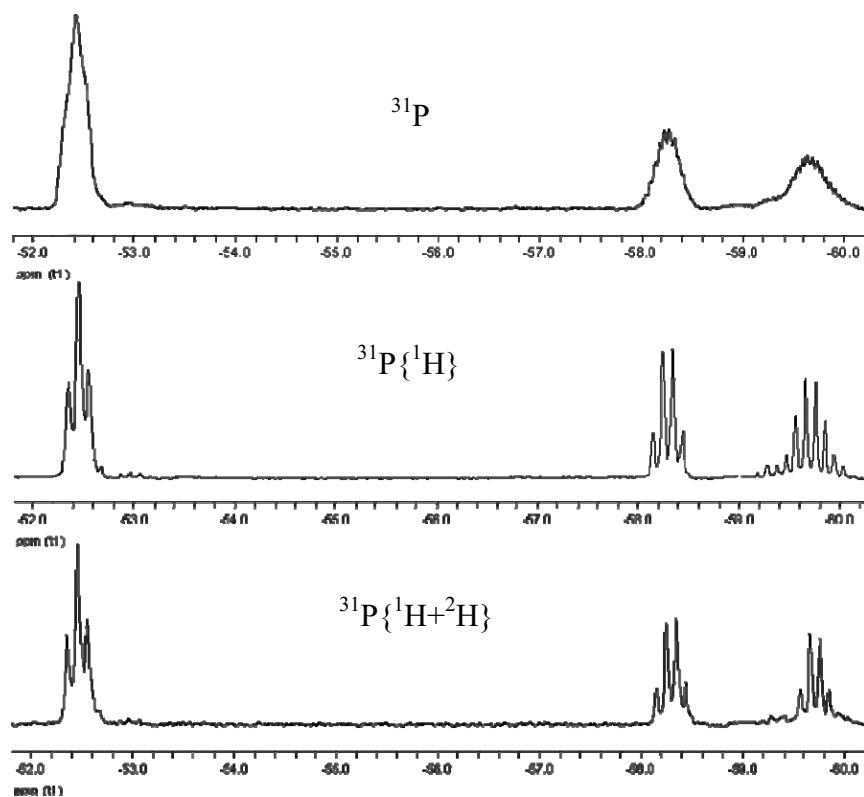


Figura 20. RMN de ^{31}P (superior), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (medio) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H} + ^2\text{H}\}$ (inferior) del complejo **24**, a 25 °C.

La estructura del compuesto **24** se determinó además por medio de difracción de rayos X de monocristal (los datos completos de cristalografía, integrados en la tabla 18 al final de la sección). La representación ORTEP de este compuesto se muestra en la figura 21.

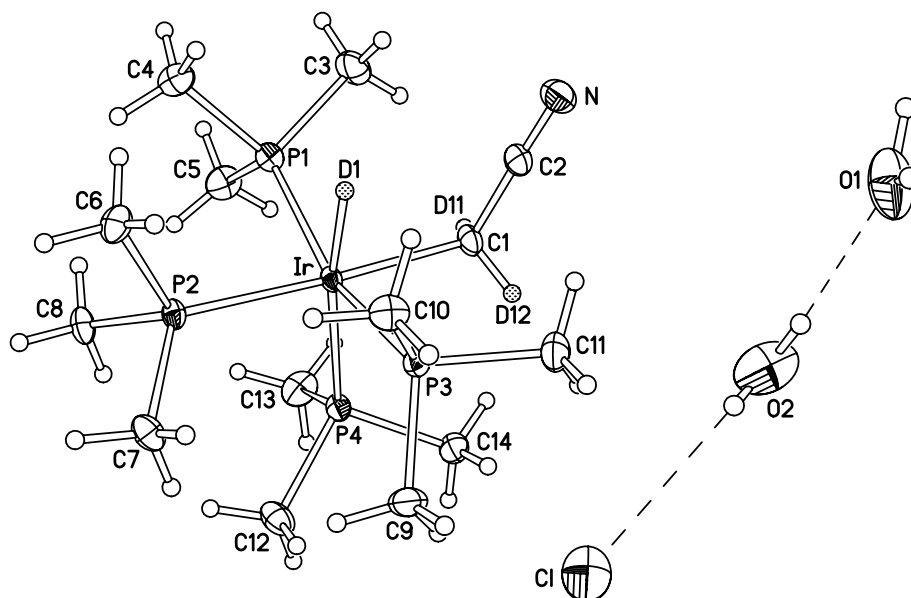


Figura 21. Representación ORTEP del compuesto **24** (**24**·2H₂O) al 50% de probabilidad. Enlaces (Å) selectos: Ir–D(1) = 1.49(4), Ir–C(1) = 2.177(3), C(1)–C(2) = 1.451(4), N–C(2) = 1.147(4), Ir–P(1) = 2.3536(9), Ir–P(2) = 2.3254(8), Ir–P(3) = 2.3447(8), Ir–P(4) = 2.3897(9). Ángulos selectos (grados): C(2)–C(1)–Ir = 113.69(19), D(11)–C(1)–D(12) = 105(3); C(1)–Ir–D(1) = 84.6(16), P(3)–Ir–D(1) = 82.8(16), C(1)–Ir–P(3) = 87.75(9), P(2)–Ir–P(1) = 91.05(3).

La unidad asimétrica de la celda cristalina de **24** muestra el catión complejo de iridio(III) además del contra-ión cloruro. La presencia de dos moléculas de agua co-cristalizadas^[61] dieron origen a una cadena infinita de interacciones mediadas por puente de hidrógeno con los iones de cloro en la red cristalina. La orientación de la red en cuestión es paralela al eje cristalográfico x. La figura 22 ilustra una representación de dicha red.

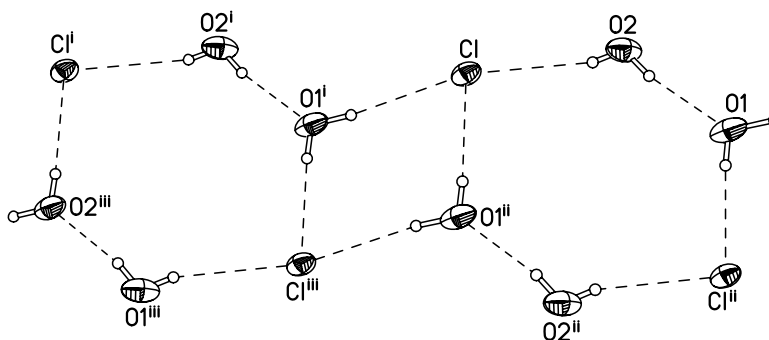


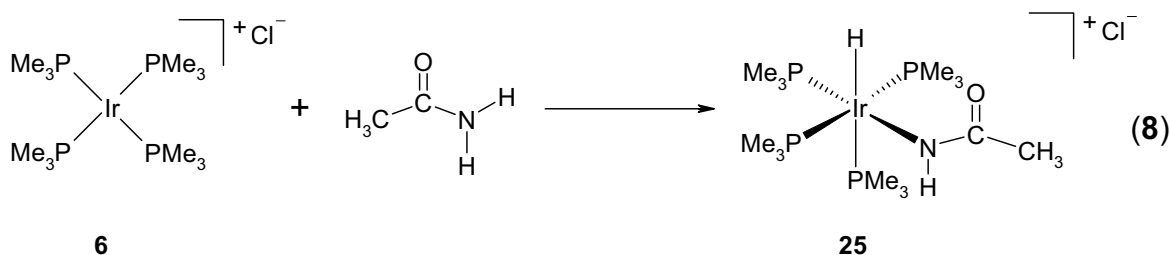
Figura 22. Detalles de la red conformada por moléculas de agua y iones cloruro en el cristal de **24** a través de puentes de hidrógeno. Distancia de enlace H...Cl, 2.793 Å.

El catión complejo **24** mostró una coordinación *cis*-octaédrica distorsionada alrededor del centro de iridio(III) que es consistente con las conclusiones derivadas del análisis espectroscópico de dicho compuesto. La estructura del catión es consistente con una simetría especular local a través de un plano '*m*' que bisecta los núcleos Ir, P(2), P(4) y C(1). La posición del átomo de deuterio (deuteruro) se determinó en el mapa de densidad electrónica del compuesto y se le refinó por método de mínimos cuadrados dentro del error experimental. La distancia del ligante fosfino *trans* al átomo de deuterio, Ir-P(4) (2.3897(9) Å) se encontró como la más larga de entre todas las distancias Ir-P presentes en el compuesto, dicha longitud siendo consistente con la mayor influencia *trans* ejercida por el ligante deuteruro. Las fosfinas mutuamente *trans* se determinaron a una distancia de 2.35 Å, más corta que la del ligante *trans* al enlace Ir-D; ésta distancia considerada de utilidad a fin de compararle con las otras distancias Ir-P presentes en el compuesto, considerada una distancia *neutra*. La longitud del enlace Ir-P(2) (2.3254(8) Å) para la fosfina *trans* al ligante alquilo, -CD₂CN,

resultó la más corta de las tres distancias Ir–P presentes en el catión complejo **24** y en este sentido, el carácter dativo del enlace Ir–C(1), con cierto carácter Ir^{δ+}–C^{δ-}, fue determinado también por esta vía. El grupo C(1)–C(2)N se encontró en disposición *syn* con respecto al deuterio, rotado 9° del plano especular '*m*' en la dirección del ligante P(3). La distancia del enlace CD₂–CN (1.451(4) Å) es marginalmente más corta que la encontrada en otros alquil derivados con el grupo –CH₂–CN coordinado cuya distancia media es de 1.465(7) Å; el enlace M–C (2.177(3) Å) en el complejo **24**, más largo que el correspondiente enlace en los complejos, [Ir(H)(Me)(PMe₃)₄][CpMo(CO)₃] (2.04(2) Å),^[62] [Ir(H)(η¹–CH₂OH)(PMe₃)₄][PF₆] (2.134(5) Å)^[63] y PPN[Ir(η¹–CH₂CN)₂(CO)₂] (2.138(8) Å),^[64] consistente con un pobre carácter σ donador del ligante alquilo coordinado.

4.9 Reactividad del complejo [Ir(PMe₃)₄]Cl (**6**) en presencia de acetamida.

La reactividad del complejo **6** se ensayó en la presencia de acetamida a temperatura ambiente, ocurriendo la adición oxidativa del enlace N–H de esta última para dar el complejo **25** de forma enteramente selectiva (ecuación 7).



En el espectro de RMN de ¹H, el complejo **25** muestra una señal ancha centrada en 3.9 ppm así como un singulete en δ 1.95. Las señales son consistentes con la coordinación del extremo amido de la acetamida al centro de

iridio(III) en este compuesto, el metilo de la acetamida apuntando hacia el otro extremo. El desplazamiento químico del fragmento $-N(H)-$ se encuentra protegido con respecto de los desplazamientos de los protones en el residuo $-NH_2$ de la acetamida libre (δ 6.1, 5.9); lo cual es consistente con la formación de una carboxamida metálica.^[41, 65] La señal del hidruro resultante de la adición oxidativa del enlace N–H de la acetamida se asignó como un doblete ancho ubicado en 11.3 ppm ($^2J_{H-P} = 143$ Hz), en el mismo espectro de RMN.

La señal del carbonilo de la amida coordinada en el complejo **25** fue determinada mediante RMN de $^{13}C\{^1H\}$, apareciendo como un doblete ancho en δ 175.2 ($^3J_{C-P-trans} = 3.8$ Hz). La señal del metilo de la amida también presentó multiplicidad y se asignó a un doblete, en 25.7 ppm ($^4J_{C-P-trans} = 4.7$ Hz). Los espectros de RMN de ^{31}P y $^{31}P\{^1H\}$ del complejo confirmaron la presencia de las señales correspondientes a los tres ambientes de fósforo presentes en el complejo; mismas que fueron asignadas en el siguiente orden: δ -45.7 (*m*, PMe_3 mutuamente *trans*), -56.64 (PMe_3 *trans* a $-N(H)C(O)Me$) y -57.29 (PMe_3 *trans* a hidruro). Las señales se obtuvieron como multipletes anchos aún después del desacoplamiento de protón y en el caso de las señales correspondientes a las fosfinas *trans* al hidruro y *trans* al ligante acetamido, estas mostraron cierto grado de traslape adicional.

La estructura de rayos X del complejo **25** mostró la presencia de una molécula de agua co-cristalizada en la unidad asimétrica de la celda. La figura 23 muestra la representación ORTEP de este sistema; los detalles de celda correspondientes se encuentran incluidos en la tabla 18 al final de la sección.

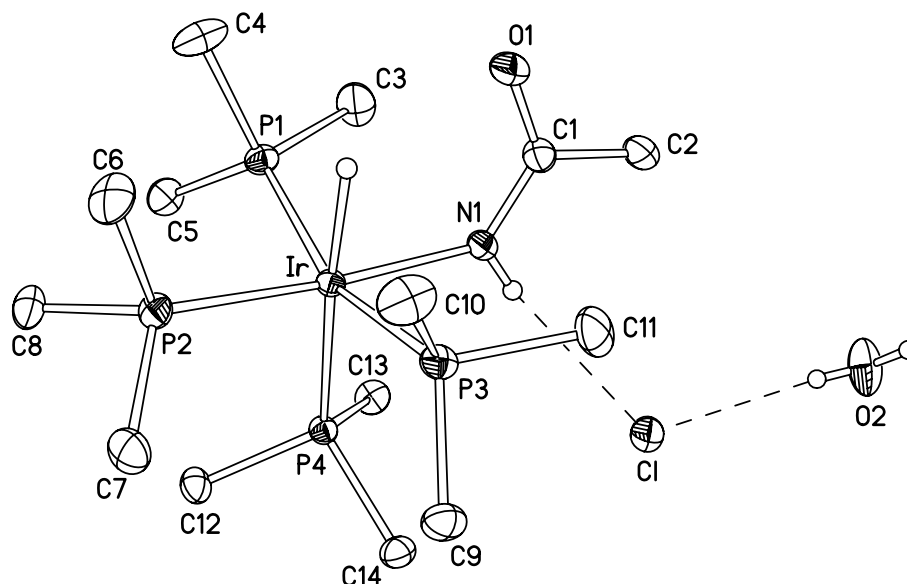


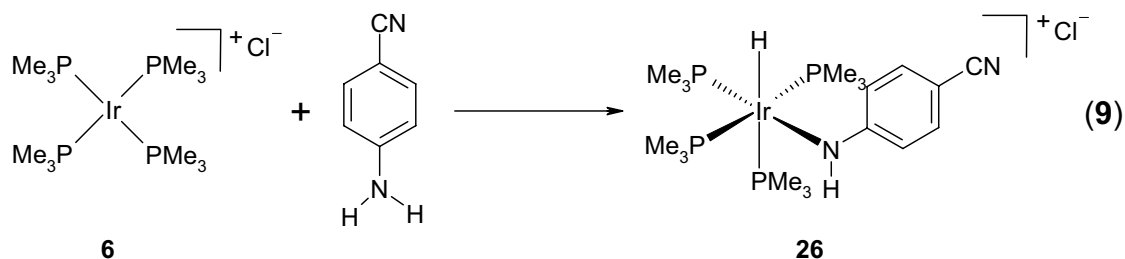
Figura 23. Representación ORTEP del compuesto **25** ($25 \cdot \text{H}_2\text{O}$) al 50% de probabilidad. Enlaces selectos (Å): Ir–H(0) = 1.64(3), Ir–N(1) = 2.0980(18), N(1)–C(1) = 1.322(3), O(1)–C(1) = 1.262(3), Ir–P(1) = 2.3388(7), Ir–P(2) = 2.2975(6), Ir–P(3) = 2.3564(7), Ir–P(4) = 2.3969(6). Ángulos selectos (grados): N(1)–Ir–H(0) = 86.4(10), P(3)–Ir–H(0) = 79.2(9), N(1)–Ir–P(3) = 85.14(5), P(2)–Ir–P(1) = 93.39(2).

El complejo **25** exhibe una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de iridio similar al caso del complejo **24**, mostrando asimismo un plano especular '*m*' que bisecta los núcleos Ir, P(2), P(4) y N(1). El ligante $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Me}$ es plano y forma un ángulo dihedral de 15° con el plano especular, además de guardar una configuración *cis* con respecto al hidruro apical en orientación *syn*, consistente con el resultado de la adición oxidativa del enlace N–H de la acetamida. El análisis de las distancias alrededor del centro de iridio en el complejo **25** sigue las mismas tendencias discutidas para el complejo **24**, la distancia del enlace Ir–N(1) (2.0980(18) Å) de **25** ligeramente menor que la distancia del enlace Ir–C(1) (2.177(3) Å) del compuesto **24**, consistente con un mayor carácter σ donador. La distancia Ir–N en cuestión es muy cercana a la

encontrada en el compuesto $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{Ph})(\kappa^1\text{-N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ informado por Tellers y Bergman,^[41] que es el único informe existente al respecto de la caracterización estructural de carboxamidas de iridio.^[65] La misma distancia fue también comparada con la del acetamido de rutenio $[(\text{Tp})\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})(\kappa^1\text{-NHC}(\text{O})\text{Me})]$ que fue reportada recientemente.^[65a] Las distancias M–N (2.0769(17) Å), N–C (1.303(3) Å) y C–O (1.268(3) Å) de este complejo son muy similares a las encontradas en el compuesto **25**. En general, ambas estructuras muestran enlaces M–N y N–C más largos que los encontrados en el compuesto imido, *cis*- $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-NCMe})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (py = piridina, bpy = 2,2-bipiridina; Ru–N = 2.034(7) y N–C = 1.11(1) Å),^[66] y en esta medida, la notación de amido para estos compuestos es adecuada. Las distancias N(1)–C(1) (1.322(3) Å) y C(1)–O(1) (1.262(3) Å) del compuesto **25** se analizaron además contra las informadas para análogos de la forma R–NH–C(O)–Me, tales como el 1-acetamidoadamantano (1.345(2) y 1.235(2) Å)^[67] ó el 1-acetamido-4-fluorocubano (1.336(1) y 1.234(1) Å),^[68] encontrándose que estas distancias en **25** son respectivamente, más corta y más larga que las halladas en dichos compuestos, lo que sugiere una preferencia del ligante amido por la forma resonante del tipo $^+\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$ en esta estructura.

4.10 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**6**) en presencia de 4-aminobenzonitrilo.

La reacción del complejo **6** con 4-aminobenzonitrilo ($p\text{-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$) a temperatura ambiente, resultó en la activación del enlace N–H de este sustrato (ecuación 9).



El propósito de esta reacción no era el de llevar a cabo la escisión del enlace N–H utilizando **6**, en un principio,^[69] sino la utilización de 4-aminobenzonitrilo como parte de un estudio más amplio que involucraba diferentes benzonitrilos *p*-sustituídos, *p*-XC₆H₄CN, (X = F, Me, MeO, y NH₂) con valores σ_p de Hammett crecientemente negativos,^[32k] propuestos como una alternativa para promover la coordinación del nitrilo al centro de iridio en **6**, evitando de esta forma la presencia de protones α , susceptibles de adición oxidativa. De estos sin embargo solo el 4-aminobenzonitrilo reaccionó con el complejo **6** para dar la activación del enlace N–H y es en este sentido que el resultado obtenido se interpretó en términos de la mayor estabilidad que la adición a dicho enlace provee al sistema sobre la coordinación del nitrilo.

En el espectro de RMN de ¹H, la señal del hidruro en **26** se asignó a un doble de cuartetos en -11.5 ppm (²J_{H-P-trans} = 139 Hz, ²J_{H-P-cis} = 18.4 Hz), mientras que la señal del fragmento –N(H)– coordinado se asignó a un singulete ancho en 2.0 ppm; protegido con respecto de la señal correspondiente al fragmento –NH₂ de un estándar de 4-aminobenzonitrilo, que se asignó a un singulete en δ 4.3. Los protones aromáticos se obtuvieron como dobles de dobles en 7.23, 7.01, 6.6 y 6.51 ppm, a diferencia de lo observado en el espectro de RMN de ¹H del ligante libre, con sólo dos tipos de protones aromáticos en 7.35 y 6.6 ppm, cuyas señales

se desdoblan como dobletes y en este sentido, la diferenciación de los protones aromáticos en cuatro tipos distintos constituye una evidencia de la coordinación al centro metálico.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el compuesto **26** mostró cuatro singuletes bien diferenciados en δ 135.1, 133.7, 115.6 y 115.2, que fueron asignados a los carbonos del anillo aromático del ligante $-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ coordinado. Los carbonos *ipso* fueron asignados a singuletes en δ 161.7 (s, *ipso*- $\text{N}(\text{H})$) y 91.5 (s, *ipso*-CN). El desplazamiento químico de este último así como del residuo $-\text{CN}$ (δ 123.2) sin coordinar, son cercanos a los que se encontraron en el caso del estándar de 4-aminobenzonitrilo (δ 99.5 y 120.4) y en este sentido, son consistentes con una disposición que apunta en la dirección contraria a la del fragmento $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$. Los espectros de RMN de ^{31}P y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permitieron completar la caracterización del complejo **26**; mismos que corroboraron la existencia de tres ambientes de fósforo en su estructura, en forma similar a lo observado en los casos **24** y **25**, ya discutidos. La señal de la fosfina *trans* al hidruro se asignó a un doblete ancho centrado en -55.8 ppm ($^2J_{\text{P-H-trans}} = 139$ Hz), en el espectro de RMN de ^{31}P . Las señales debidas a los otros dos ambientes en el complejo **26** se obtuvieron como multipletes anchos, centrados en -45 (PMe₃ mutuamente *trans*) y -57.3 ppm (PMe₃ *trans* a $-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$) y no pudieron resolverse aún después del desacoplamiento de núcleos de protón.

La figura 24 muestra la representación ORTEP del complejo **26** (los datos cristalográficos completos se incluye en la tabla 18). La unidad asimétrica de la celda unitaria del complejo mostró la presencia de una molécula de acetonitrilo-*d*₃,

además del catión complejo y el anión cloruro; encontrándose que la molécula de acetonitrilo interacciona débilmente con el cloruro a través de un puente de hidrógeno, C–D···Cl (D···Cl 2.69 Å). El grupo –N(H)– coordinado no presenta ninguna interacción de este tipo.

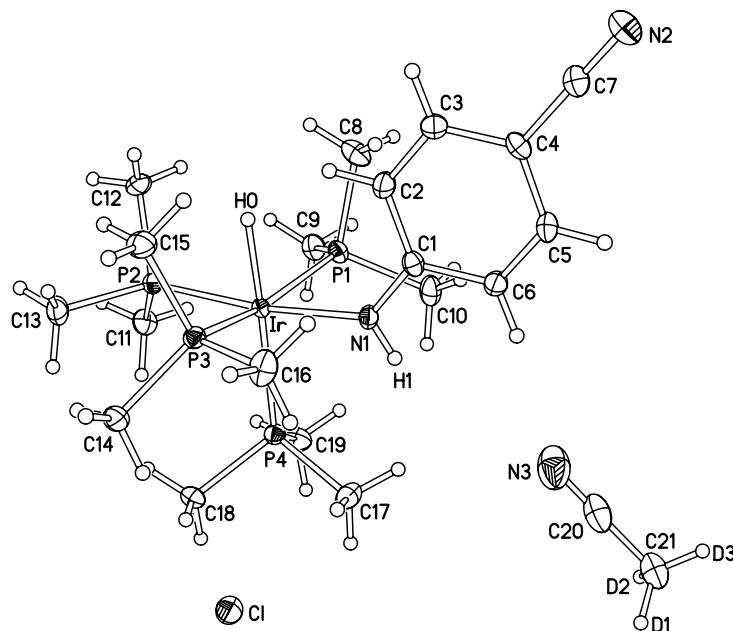


Figura 24. Representación ORTEP del compuesto **26** (**26**·MeCN- d_3) al 50% de probabilidad. Enlaces selectos (Å): Ir–H(0) = 1.61, Ir–N(1) = 2.121(2), N(1)–C(1) = 1.354(3), Ir–P(1) = 2.3428(8), Ir–P(2) = 2.2966(8), Ir–P(3) = 2.3491(8), Ir–P(4) = 2.3817(9), C2–C(3) = 1.379(3), C(5)–C(6) = 1.375(3), C(4)–C(7) = 1.433(3), N(2)–C(7) = 1.149(3). Ángulos selectos (grados): C(1)–N(1)–Ir = 132.94(19), H(0)–Ir–N(1) = 90.51(6), H(0)–Ir–P(3) = 80.292(17), N(1)–Ir–P(3) = 86.19(6), P(2)–Ir–P(1) = 94.48(3).

La serie de distancias Ir–P del complejo **26** fue comparada con las de los compuestos **24** y **25**, y es consistente con la sucesión H/D > PMe₃ > CH₂CN > NRR', de acuerdo con los valores decrecientes de influencia *trans* que ejercen los diferentes ligantes coordinados. El ángulo establecido entre el plano especular 'm',

que bisecta los núcleos Ir, P(2), P(4) y N(1) en el catión complejo y el plano del anillo bencénico es igual a 10°.

La estructura del catión **26** se comparó también con las de otros complejos amido preparados por adición oxidativa del enlace N–H de aminas a metales de transición, de las cuales las referencias relevantes son aquellas informadas por: (1) el grupo de Hartwig, al respecto de la preparación del compuesto amido dimérico de paladio, $\{\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ph}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-NH-}t\text{-Bu})\}$,^[69f, h] a partir de $[(\text{PPh}_3)(\text{Ph})\text{Pd}(\mu\text{-OH})]_2$ y *tert*-butilamina (*t*-BuNH₂), (2) un siguiente informe por Hartwig y Goldman, al respecto de la síntesis de los compuestos tipo pinza penta y hexacoordinados, $[(\text{PCP})\text{Ir}(\text{H})(\text{NHPh})]$ y $[(\text{PCP})\text{Ir}(\text{H})(\kappa^1\text{-N}(\text{H})\text{Ph})(\text{CO})]$ (PCP = $\eta^3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{PR}_2)_2$), utilizando anilina (PhNH₂)^[69c] y (3) un informe por el grupo de Milstein, al respecto de la reacción de $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]$ con norbornileno que resultó en la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2\{\mu\text{-N-},\mu\text{-C-(N}(\text{H})\text{PhC}_7\text{H}_{10})\}(\text{H})(\text{Cl})]$ (ver ecuación A.7 de la sección de anexos).^[69a] El compuesto **26** constituye uno de los escasos compuestos monometálicos de iridio que exhibe coordinación- κ^1 por nitrógeno terminal, preparado mediante adición oxidativa del enlace N–H de una amina a un metal de transición que ha sido caracterizado estructuralmente.^[69a, c, 70]

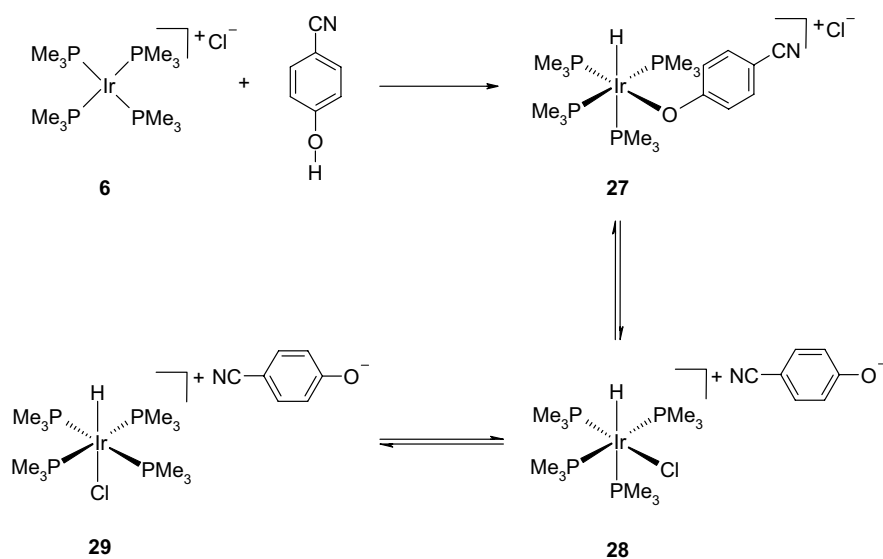
La longitud del enlace M–N de **26** se comparó con la distancia correspondiente encontrada en el sistema monometálico de iridio, $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2\{\mu\text{-N-},\mu\text{-C-(N}(\text{H})\text{PhC}_7\text{H}_{10})\}(\text{H})(\text{Cl})]$ (2.202(6) Å),^[69a] en los sistemas bimetálicos, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-N}(\text{H})\text{Ph})_2\{(R)\text{-}(S)\text{-PPF-PPH}_2\}_2]$ (2.173(8) y 2.154(7) Å) e $[\text{Ir}_2(\mu\text{-N}(\text{H})\text{Ph})_2\{(R)\text{-binap}\}_2]$ (2.166(7) y 2.128(8) Å) preparados por el grupo de Togni por una ruta distinta de la adición oxidativa,^[69d] así como con las distancias Pd–N en el

complejo bimetálico de paladio $\{\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ph}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-N(H)-}t\text{-Bu})\}$, (2.083(5) y 2.086(6) Å).^[69e, g] La preparación de este compuesto se indica en la ecuación A.8 de la sección de anexos. La longitud del enlace Ir–N (2.121(2) Å) del complejo **26** es cercana a la media del complejo dimérico, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-N(H)Ph})_2\{(R)\text{-binap}\}_2]$ (2.147 Å). Los ángulos de enlace C–N–M(1) y C–N–M(2) en dicho complejo son cercanos a los 120°, lo mismo que en el caso del complejo $\{\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ph}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-N(H)-}t\text{-Bu})\}$.^[69f, h] La magnitud de dicho ángulo se considera una consecuencia de la tensión generada por el amido puente en ambos compuestos. En el caso de **26** la magnitud del ángulo C(1)–N(1)–Ir (132.94(19)°) es claramente mayor que la mostrada por los complejos diméricos, muy cercana a la encontrada en el sistema $[(\text{PCP})\text{Ir(H)}(\kappa^1\text{-N(H)Ph})]$ (Ir–N–C(ar) = 133.27(16)°).^[69c] La mayor apertura de estos ángulos es consistente con sistemas menos tensionados debido a la coordinación terminal de los ligantes amido en ambos complejos.

4.11 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**6**) en presencia de 4–cianofenol: adición oxidativa del enlace O–H.

La reactividad del complejo **6** se ensayó también en la presencia de 4-cianofenol ($p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$) con el propósito de lograr la preparación del complejo *cis*- $[\text{Ir(H)}(\kappa^1\text{-O-4-(CN)-benceno})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$, **27**, previsto como un complejo del cual se pudiera obtener información estructural complementaria a la del compuesto amido, **26**. Sin embargo, si bien la reacción entre el complejo **6** y 4–cianofenol procedió a través de la adición oxidativa al enlace O–H del último en forma similar a lo observado en el caso de **26**, el producto **27** evolucionó espontáneamente hacia la formación adicional de los complejos, *cis*- $[\text{Ir(Cl)}(\text{H})(\text{PMe}_3)_4][\text{OPhCN}]$ (**28**) y

trans-[Ir(Cl)(H)(PMe₃)₄][OPhCN] (**29**), en una proporción aproximada de 8:1:1 con respecto al complejo **27**. La relación mencionada fue establecida mediante espectrometría de masas de alta resolución (HRMS-ES⁺) y RMN de la mezcla cruda de reacción.^[71] El espectro de masas de la mezcla mostró dos patrones isotópicos distintos, el primero de ellos encontrado a un valor de *m/z* de 531.11557 asignado a los compuestos **28** y **29**, y el segundo, ubicado a un valor de 614.17392, asignado al compuesto **27**. Los compuestos **28** y **29** presentan la misma masa y patrón isotópico, de modo que se hacen indistinguibles por medio de espectrometría de masas. Los ambientes de fósforo en estos compuestos sin embargo, son completamente distintos entre sí y en este sentido, la diferenciación de las señales derivadas de uno y otro sistema en los espectros de RMN de ¹H, ³¹P y ³¹P{¹H} permitió discernir con claridad la presencia de ambos en la mezcla de reacción. El esquema 18 muestra las conclusiones derivadas de la reactividad encontrada.



Esquema 18. Activación del enlace O–H de 4–cianofenol empleando el complejo **6**, e intercambio de cloruro por fenóxido.

En el espectro de RMN de ^1H , el compuesto **27** mostró un doble de cuartetos centrado en -11.04 ppm ($^2J_{\text{H-P-trans}} = 144.5$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 18.5$ Hz) que se asignó al hidruro en dicho producto. Las señales de los hidruros de los otros dos compuestos en la mezcla (compuestos **28** y **29**) se asignaron a un doble de cuartetos y un quinteto en -11.8 ppm (*dq*, $^2J_{\text{H-P-trans}} = 148$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 18.5$ Hz) y -21.66 ppm (*quinteto*, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 14.4$ Hz), respectivamente. Los protones aromáticos de las tres especies coalescieron a temperatura ambiente como dobletes centrados en 7.35 y 6.71 ppm, posiblemente debido a un equilibrio dinámico entre las especies en disolución, mismo que se confirmó cualitativamente mediante espectrometría de masas, evaluando la intensidad relativa de los dos patrones isotópicos de estas especies en diferentes intervalos de tiempo, comprobando por esta vía un incremento en la intensidad de la señal debida a las especies **28** y **29** con respecto a la intensidad de la señal debida a la especie **27**.^[72]

En el espectro de RMN de ^{31}P , las fosfinas mutuamente *trans* del compuesto **27** se asignaron a un multiplete ancho en -39.3 ppm. La señal de la fosfina en posición *trans* al hidruro en dicho complejo se asignó a un doblete muy ancho centrado en -45.5 ppm ($^2J_{\text{P-H-trans}} = 144$ Hz) que apareció traslapado con la señal debida a las fosfinas en el compuesto **29** (δ -45.4). La señal asociada a la fosfina *trans* al ligante -OPhCN en **27** se asignó a un siguiente multiplete ancho en -46.9 ppm. Las señales correspondientes a las fosfinas mutuamente *trans* y a la fosfina en posición *trans* al hidruro del compuesto **28** se proponen traslapadas con las señales del compuesto **27**. La presencia de **28** se confirmó por la presencia de la señal debida a la fosfina *trans* al ligante cloro, misma que se asignó a un

multiplete centrado en -53.4 ppm en el espectro de RMN de ^{31}P (ver ampliación del espectro en la parte superior de la figura 25). La complicada multiplicidad de esta señal es debida a los acoplamientos con cloro, hidruro y fosfinas *cis*.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla permitió corroborar las asignaciones mencionadas arriba para los tres compuestos. En el caso del complejo **27**, las señales correspondientes se asignaron en el orden: δ -39.34 (*td*, PMe_3 mutuamente *trans*), -45.5 (*m*, PMe_3 *trans* a hidruro) y -46.87 (*dt*, PMe_3 *trans* a $-\text{OPhCN}$). Las primeras dos señales se asumieron coincidentes con las dos equivalentes presentes en el compuesto **28**, en forma análoga a lo mencionado para el espectro de RMN de ^{31}P . La señal asociada al ligante PMe_3 *trans* al átomo de cloro en este compuesto se obtuvo como una ligeramente menos complicada como consecuencia del desacoplamiento de núcleos de protón, en principio postulada como un triplete de cuartetos en δ -53.44. La figura 25 ilustra las diferencias en la apariencia de esta señal entre una y otra señal en el espectro de RMN (los espectros completos de RMN de ^{31}P y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla se ilustran en los incisos 8.2.20 y 8.2.21 de la sección de Anexos, respectivamente). En el caso del complejo **29**, la señal debida a las cuatro fosfinas en disposición ecuatorial, se obtuvo como un singulete centrado en -45.4 ppm.

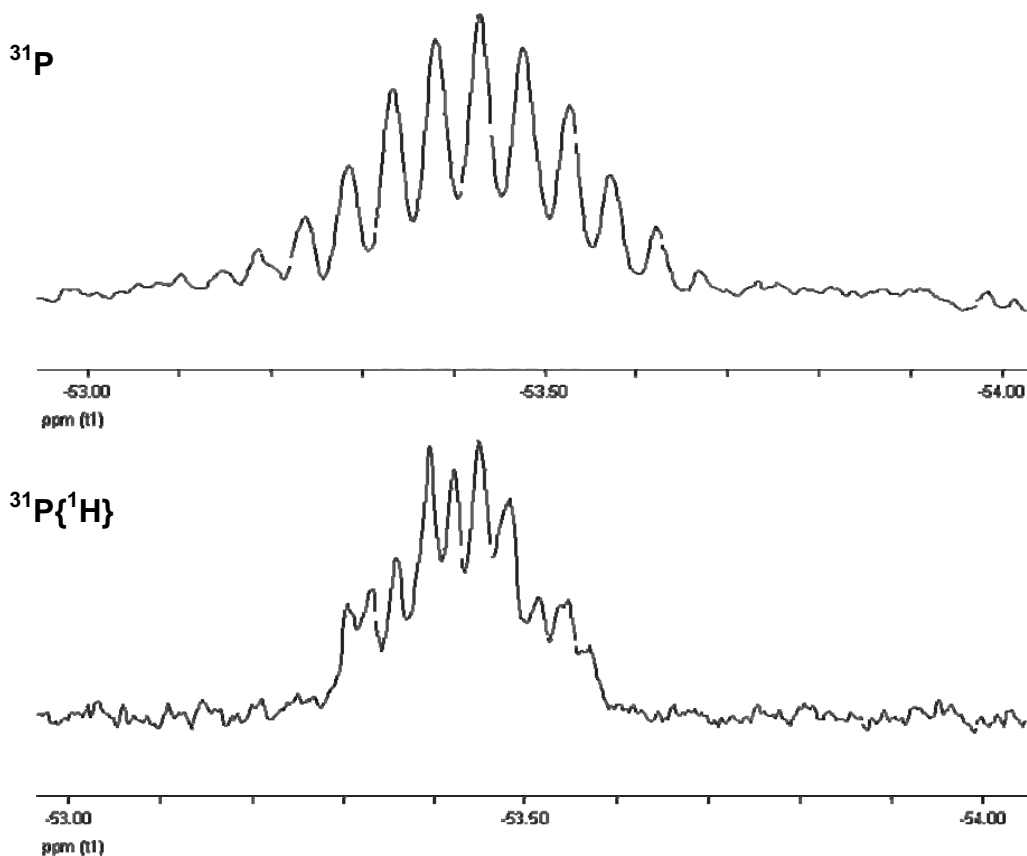


Figura 25. Ampliaciones de los espectros de RMN de ^{31}P (superior) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (inferior), mostrando la multiplicidad de la señal asociada a la señal de la fosfina *trans* al cloro coordinado en el compuesto **28**.

Cristales únicos del complejo **29**, útiles para difracción de rayos-X, se obtuvieron directamente de la mezcla de reacción y fueron estudiados por esta vía. La figura 26 muestra la representación ORTEP del catión complejo en cuestión, con el contra-ión fenolato estabilizado por la presencia de una segunda molécula de sustrato a través de un puente de hidrógeno (**29a**). Los detalles adicionales de esta determinación se ubican en la tabla 18 al final de la sección.

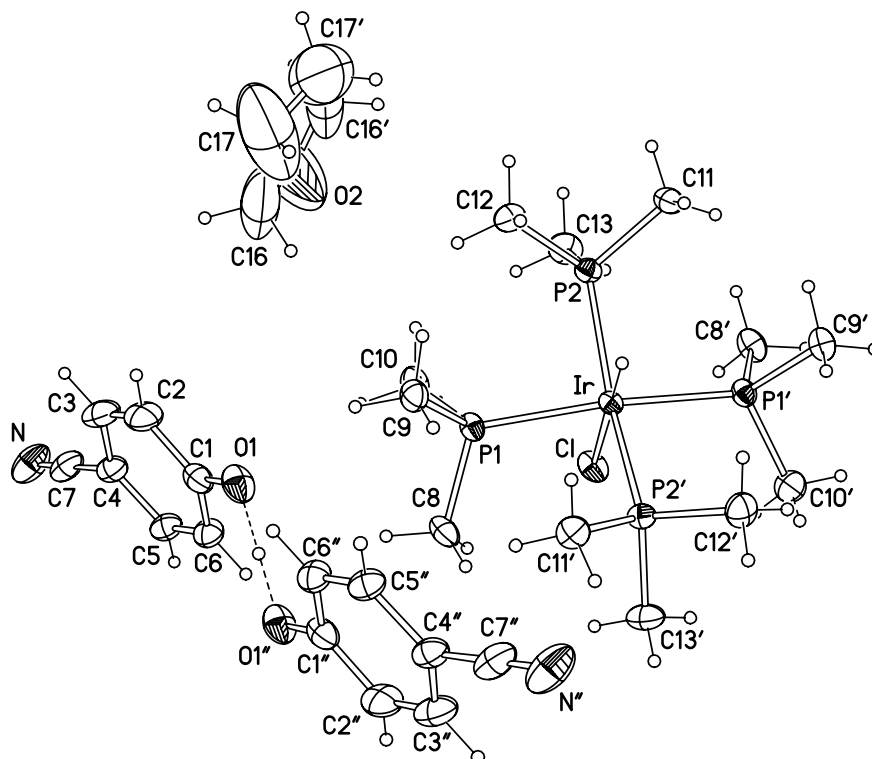


Figura 26. Representación ORTEP del compuesto **29a** (**29**·THF) al 50% de probabilidad; los átomos con prima generados por un eje- C_2 y los átomos con doble prima, a través de un centro de inversión. Enlaces selectos (Å): Ir–H(1) = 1.45(3), Ir–Cl = 2.4950(5), Ir–P(1) = 2.3460(4), Ir–P(1') = 2.3460(4), Ir–P(2) = 2.3290(4), Ir–P(2') = 2.3291(4). Ángulos selectos (grados): P(1)–Ir–P(2) = 91.456(13), P(2)–Ir–P(1') = 90.991(13), P(1)–Ir–Cl = 83.673(9), P(2)–Ir–H(1) = 78.835(17), Cl–Ir–H(1) = 180.00(2).

El catión de **29a** se encuentra situado en un eje cristalográfico- C_2 que cruza a través de los átomos de Ir, Cl e hidruro (una molécula de THF de cristalización se localiza también en dicho eje) y muestra una coordinación *trans*-octaédrica distorsionada. El anión *p*-NC–C₆H₄–O[−] y su equivalente simétrico, interactúan vía un puente de hidrógeno y en este sentido, el contra-ión {(NCC₆H₄O)₂H}[−] se comporta como un monoanión. La distancia O[⋯]O'' (2.438(3) Å) es consistente con esta descripción, dicha distancia comparada con la encontrada en otros sistemas

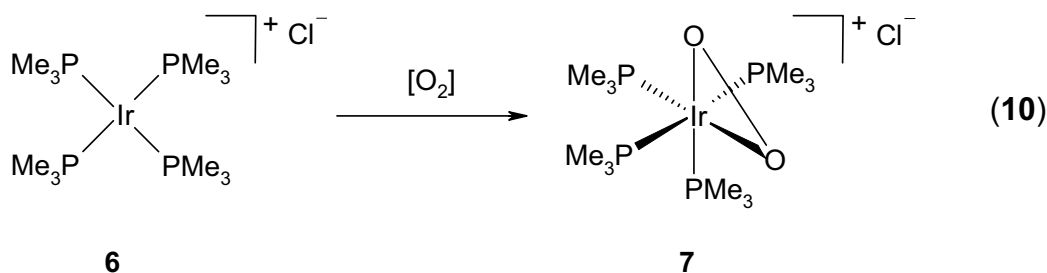
relacionados, estructuralmente caracterizados tales como, $[\text{NBu}_4][\text{PhOHOPh}]$ (2.471(5) Å)^[73] y $(\text{NH}_2\text{Et}_2)_2 \cdot [(\text{p-OC}_6\text{H}_4\text{O})(\text{p-HOC}_6\text{H}_4\text{OH})]$ (2.44 Å).^[74] El núcleo de hidrógeno puente en el monoanión se ubicó en el mapa de densidad electrónica y se refinó exitosamente.

El complejo **29a** es de los pocos casos reportados del tipo IrHP_4Cl que ha sido caracterizado estructuralmente y es el segundo que ha presentado una configuración *trans* después del complejo, $[\text{Hlr}(\text{depe})_2\text{C}_1]^+[\text{CH}(\text{CN})_2]^-$.^[59b] Sin embargo, mientras que en éste último los ángulos alrededor del centro de iridio se desvían ligeramente de la geometría octaédrica (en los cationes **24–26**, las fosfinas adyacentes se inclinan en torno del ligante con menor impedimento estérico; en estos casos, el hidruro), en el complejo **29a** los cuatro ligantes fosfina adoptan un arreglo pseudo-tetraédrico eclipsado.

La estructura de **29a** se comparó con las de otros compuestos relacionados que muestran un átomo de iridio inmerso en un arreglo octaédrico, con ligantes hidruro y cloro apicales mutuamente *trans*, tales como, a) *anti*- $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\mu\text{-NH}_2)_2\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PEt}_3)_2]$ ($d_{\text{Ir-Cl}} = 2.504 \text{ Å}$),^[69n] b) *trans*- $\{[(R)-(S)\text{-PPF-PPH}_2\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})\{1-\mu\text{-NH}_2, 6-\mu\text{-CH}_2\text{-}(2\text{-metil-6-metilen anilina})\}]\}$ ($d_{\text{Ir-Cl}} \text{ media} = 2.54 \text{ Å}$)^[69e] y c) $[\text{H}_2\text{lr}((\text{P})\text{-NCH}_2\text{Me})((\text{P})\text{-NMe}_2)]$ ($d_{\text{Ir-Cl}} = 2.488 \text{ Å}$),^[75] encontrándose que la distancia Ir-Cl (2.4950(5) Å) en el compuesto **29a** es muy similar en los tres casos. Las fórmulas químicas de los compuestos mencionados en b) y c) se ilustran en el inciso (j) de la sección de Anexos.

4.12 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**6**) en presencia de aire seco: adición de dioxígeno a iridio(I), para dar $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**7**).

El complejo **7** se preparó con el propósito de ensayar la hidratación de acetonitrilo en catálisis, inviable empleando el complejo **6** ya que éste complejo inevitablemente produce la activación C-H del sustrato en lugar de la coordinación de la función $-\text{CN}$, requerida para llevar a cabo la reacción de hidratación. La utilización del complejo **7** resultó exitosa, como se discute más adelante en esta tesis. Cabe destacar que la estructura del complejo **7** es novedosa. Su preparación se realizó burbujeando aire seco a una suspensión de complejo **6** en THF, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h. La ecuación 9 muestra la reacción que tuvo lugar. La estrategia sintética es bien conocida para la preparación de complejos- d^6 con fórmula $[\text{M}(\text{L})_4(\text{O}_2)]^+$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)^[76] con dioxígeno coordinado de forma- κ^2 (*side on*; compuestos peroxo),^[76d] así como sus análogos con ligantes disfosfina, $[\text{M}(\text{L}_2)_2(\text{O}_2)]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$).^[77]



Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **7** son todos muy simples, en consistencia con la presencia de solamente dos ambientes de fósforo en dicho compuesto, que en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se corroboraron a través de la aparición de tripletes centrados en -27.62 (t , $J = 16.4$ Hz, PMe_3 *trans* a oxígeno) y -51.25 ppm (t , $J = 16.4$ Hz, PMe_3 mutuamente *trans*).

El espectro de RMN de ^1H mostró un doblete en 1.76 ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 9.8$ Hz) para las dos fosfinas en posición *trans* a los átomos de oxígeno coordinados y un triplete en 1.46 ppm ($^2J_{\text{H-P}} = ^4J_{\text{H-P-trans-PMe}_3} = 3.9$ Hz) para las fosfinas mutuamente *trans*. La misma multiplicidad se observó también en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en el que la señal debida a las dos fosfinas *trans* a oxígeno se asignó a un doblete en 21.3 ppm ($^1J_{\text{C-P}} = 37.5$ Hz), mientras que las fosfinas mutuamente *trans* se asignaron a un triplete en 13.6 ppm ($^1J_{\text{C-P}} = ^3J_{\text{C-P-trans-PMe}_3} = 19.7$ Hz), en este caso atribuido al acoplamiento virtual entre los metilos de una y otra fosfina con los núcleos de fósforo a tres enlaces de distancia, respectivamente.

Diversos intentos de cristalización del compuesto **7** dieron como resultado dos pseudo-polimorfos (**7a** y **7b**), ambos conteniendo un catión y un anión por unidad asimétrica que confirmaron la coordinación- κ^2 de la molécula de dióxigeno al centro de iridio(III) en ambas estructuras. Las figuras 27 y 28 muestran las representaciones ORTEP de **7a** y **7b**, respectivamente (datos de cristales incluidos en la tabla 18).

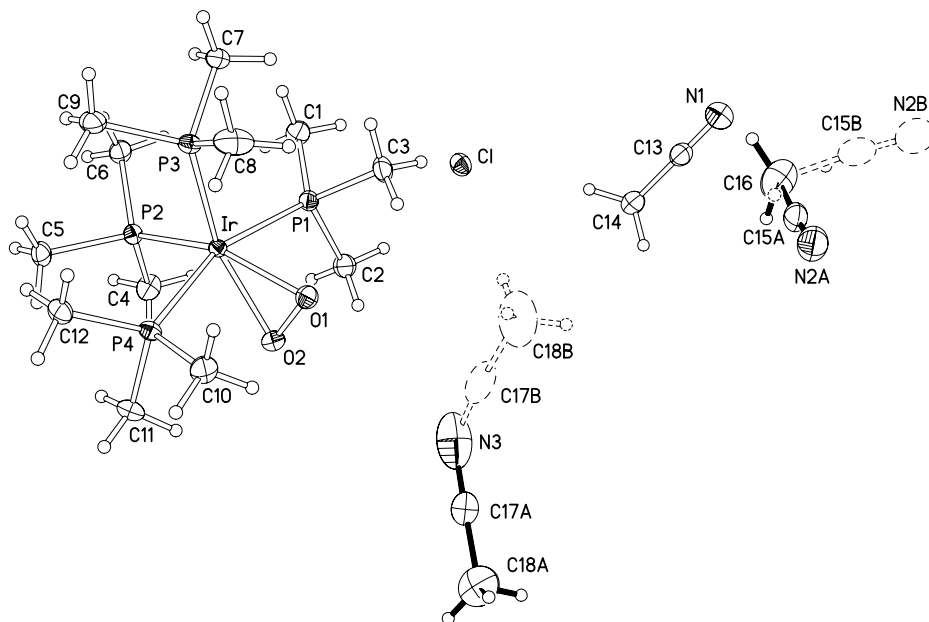


Figura 27. Representación ORTEP del compuesto **7a** (**7**·3MeCN) al 50% de probabilidad. Enlaces selectos (Å): O(1)–O(2) = 1.475(3), Ir–O(1) = 2.056(2), Ir–O(2) = 2.064(2), Ir–P(1) = 2.3667(7), Ir–P(2) = 2.2778(7), Ir–P(3) = 2.2833(6), Ir–P(4) = 2.3596(7). Ángulos selectos (grados): O(1)–Ir–O(2) = 41.95(7); P(2)–Ir–P(3) = 94.63(2).

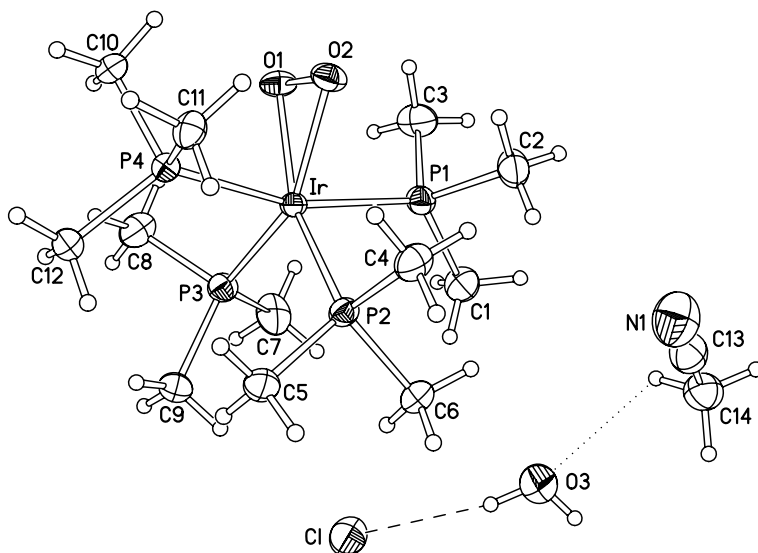


Figura 28. Representación ORTEP del compuesto **7b** (**7**·H₂O·MeCN) al 50% de probabilidad. Enlaces selectos (Å): O(1)–O(2) = 1.481(5), Ir–O(1) = 2.057(3), Ir–O(2) = 2.073(3), Ir–P(1) = 2.3611(1), Ir–P(2) = 2.2980(1), Ir–P(3) = 2.2872(1), Ir–P(4) = 2.3564(1). Ángulos selectos (grados): O(1)–Ir–O(2) = 42.02(13); P(2)–Ir–P(3) = 99.66(4).

El pseudo-polimorfo **7a** contiene tres moléculas de acetonitrilo (dos de ellas desordenadas) y el **7b**, una molécula de acetonitrilo y una de agua. Las moléculas de agua y los aniones cloruro se encuentran enlazados entre sí a través de una cadena infinita de puentes de hidrógeno con la cual las moléculas de acetonitrilo interactúan también a través de enlaces débiles, C–H···O y C–H···Cl. Los cationes en **7a** y **7b** tienen una geometría idéntica que podría ser descrita en una primera instancia como trigonal-bipiramidal, toda vez que los átomos Ir, P(2), P(3), O(1) y O(2) yacen en el plano ecuatorial de la molécula. Sin embargo, dado que los ángulos P(2)–Ir–P(3) en **7a** y **7b** de 94.63(2)° y 99.66(4)° respectivamente, se pueden describir más apropiadamente en términos de una geometría octaédrica distorsionada. Como es usual para una geometría de este tipo, los enlaces “axiales” Ir–P son más largos que los enlaces “ecuatoriales” en ambas estructuras. Las distancias Ir–P de ambos cationes **7a** y **7b** son apenas ~0.03 Å más cortas que las encontradas en el catión iso-estructural, [Ir(O₂)(PMe₂Ph)₄]⁺,^[76e] para el cual la coordinación a dioxígeno es prácticamente la misma y en este sentido, ninguna de las estructuras derivadas de las diferentes cristalizaciones del peroxo complejo muestra ambigüedad; aún si las comparaciones se hacen conservadoramente.

4.13 Cristalización del complejo [Ir(PMe₃)₄][BPh₄] (**30**), análogo del complejo de iridio(I), [Ir(PMe₃)₄]Cl (**6**).

De forma adicional a los estudios de reactividad del complejo **6**, discutidos arriba, se llevó a cabo la cristalización del complejo análogo [Ir(PMe₃)₄][BPh₄] (**30**), en el interés de obtener información estructural del complejo de partida **6** o de un análogo del mismo. Los datos cristalográficos completos del complejo **30** se

presentan también en la tabla 18 al final de la sección. La figura 29 muestra la representación ORTEP de este compuesto, encontrándose que para el mismo la celda cristalina cristal contiene dos cationes $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$ no equivalentes simétricamente. Ambos átomos de iridio en estos cationes se encuentran situados en ejes cristalográficos- C_2 y una molécula de THF de cristalización muestra desorden entre dos posiciones relacionadas por el mismo eje. El cristal es isomórfico con el de $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4][\text{BPh}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ ^[78] y exhibe distorsión de la geometría plana-cuadrada hacia la tetraédrica con ángulos pseudo-*trans*, P(1)–Ir(1)–P(1') 158.55(4), P(2)–Ir(1)–P(2') 160.40(4), P(3)–Ir(2)–P(3') 152.82(4) y, P(4)–Ir(2)–P(4') 158.87(4)°, que son considerablemente menores a 180°.

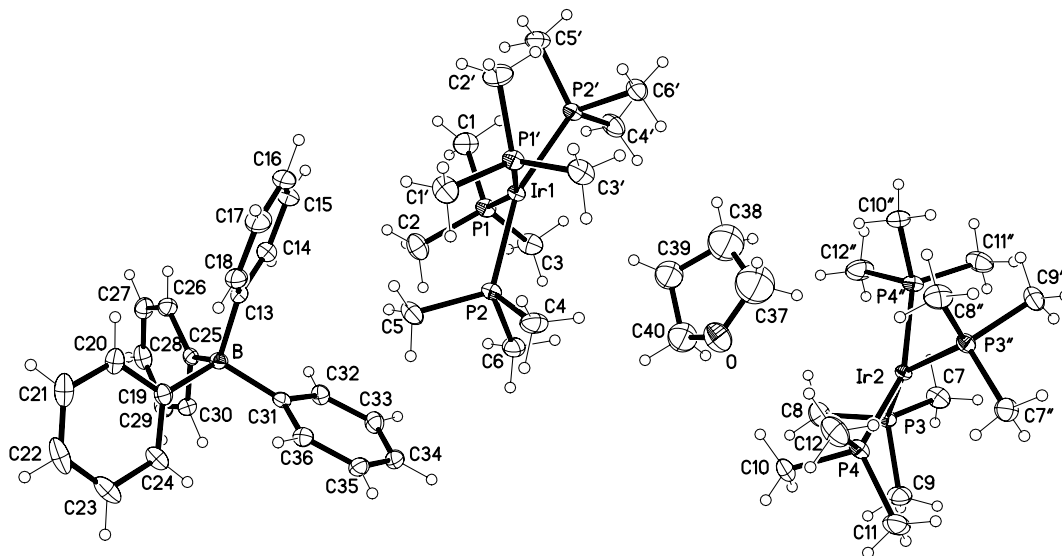


Figura 29. Representación ORTEP del compuesto **30** ($30 \cdot \frac{1}{2}\text{THF}$) al 50% de probabilidad, mostrando una de las posiciones alternativas de la molécula de THF;

átomos primados en los cationes metálicos generados mediante un eje- C_2 .

Enlaces selectos (Å): Ir(1)–P(1) = 2.2963(7), Ir(1)–P(2) = 2.3056(7), Ir(2)–P(3) = 2.2874(7), Ir(2)–P(4) = 2.3034(8). Ángulos selectos (grados): P(1)–Ir(1)–P(1') = 158.55(4), P(2)–Ir(1)–P(2') = 160.40(4), P(3)–Ir(2)–P(3') = 152.82(4), P(4)–Ir(2)–P(4') = 158.87(4).

La estructura de **30** se comparó además con la del complejo, $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{PF}_6]^{[78]}$ que es el único complejo del tipo IrP_4 , reportado en la literatura. Los ángulos pseudo-*trans* encontrados son aún más cerrados que los hallados en el complejo **30** ($149.3(1)$ y $150.3(1)^\circ$).

4.14 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**7**) en hidratación catalítica.

Como se mencionó anteriormente, el complejo **7** se utilizó en experimentos dirigidos a la hidratación catalítica de AN. Para hacerlo, se utilizaron mezclas de AN/ H_2O (**A**), AN/ D_2O (**B**), AN- d_3 / H_2O (**C**) y AN- d_3 / D_2O (**D**) usando una proporción estequiométrica de substratos en atmósfera inerte, utilizando tubos de RMN equipados con válvulas de J. Young a los que se adicionaron cargas iguales del compuesto **7** en proporción catalítica (0.1 %mol). El uso de este en particular respondió a la hipótesis de promover la formación *in situ* de especies con carácter electrofílico del tipo $[\text{Ir}(\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$, que fuesen en principio capaces de coordinar moléculas de acetonitrilo a partir del complejo precursor coordinativamente saturado, **7**; sobre el cual tuviese lugar la eliminación de óxido de fosfina ($\text{O}=\text{PMe}_3$).^[79] Los resultados que se obtuvieron para la hidratación catalítica de AN y AN- d_3 demostraron la efectividad de dicho complejo precursor incluso en la formación de isotopo-análogos de acetamida (acetamidas deuteradas), cuyas distribuciones mostraron una dependencia con el enriquecimiento particular de deuterio en los substratos empleados para los ensayos de catálisis (mezclas **A–D**).^[80]

La preparación de acetamidas deuteradas constituye una prueba indirecta de la coordinación de la función $-\text{CN}$ del AN al complejo **7** o a las especies

derivadas de éste. En particular, el monitoreo por medio de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las reacciones ocurridas sobre sustratos deuterados (mezclas **B**, **C** y **D**) corroboraron la formación gradual de O=PMe_3 en el medio de reacción, que se asignó a un singlete en 47 ppm en dichos espectros.

Las tablas 15 y 16 resumen los resultados obtenidos en la hidratación catalítica de AN y AN- d_3 . La tabla 15 muestra las conversiones totales obtenidas así como las actividades catalíticas determinadas para las mezclas **A–D** y la tabla 16 muestra los rendimientos individuales para todas las acetamidas deuteradas preparadas de esta forma.

Tabla 15. Conversión (%),TON y TOF (TON/h) derivados de los experimentos **A–D**, empleando cargas de 0.1 %mol del complejo **7**, a 140 °C durante 200h.

No.	Substratos	Conv. (%)	TON	TOF (TON/h)
A	AN, H ₂ O	81.5	846	4.2
B	AN, D ₂ O	74.9	778	3.9
C	AN- d_3 , H ₂ O	85.1	884	4.4
D	AN- d_3 , D ₂ O	67.3	699	3.5

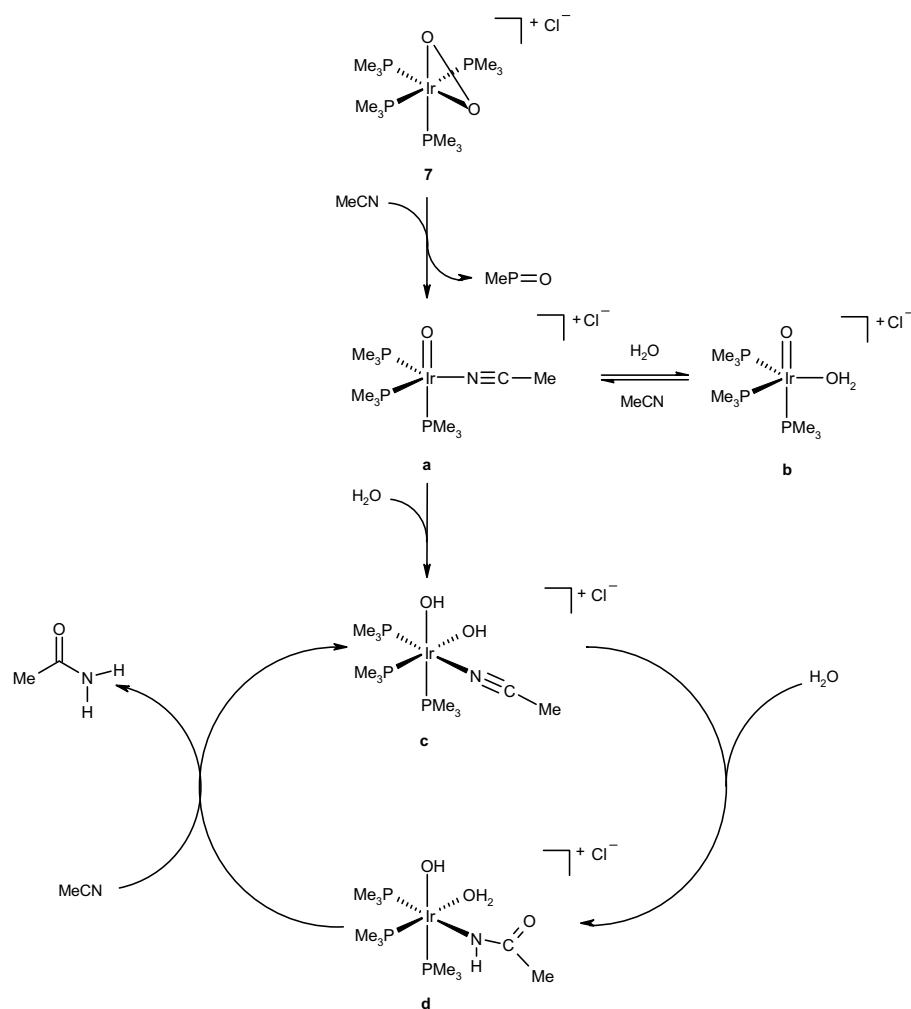
Tabla 16. Rendimientos de las diferentes acetamidas deuteradas (%), obtenidas de los experimentos **A–D** empleando cargas de 0.1 %mol.

No.	MeCONH ₂ (%)	MeCONHD (%)	MeCOND ₂ (%)	H ₂ DCCOND ₂ (%)	H ₂ DCCONH ₂ (%)	HD ₂ CCONH ₂ (%)	D ₃ CCONH ₂ (%)	D ₃ CCONHD (%)	D ₃ CCOND ₂ (%)
A	81.5	--	--		--	--	--	--	--
B	11.5	43.9	34.1	10.4	--	--	--	--	--
C	15.6	--	--		20.3	40.7	23.5	--	--
D	--	--	--		3.8	8.0	35.1	48.6	4.5

Como se aprecia de los resultados en la tabla 15, la actividad del catalizador de iridio en términos de TON es en general bastante alta, comparable con aquellas mostradas por sistemas considerablemente activos de níquel, platino y paladio que utilizan fosfinas como ligantes auxiliares.^[32g] La conversión de AN y AN-*d*₃ en sus correspondientes acetamidas deuteradas se vio afectada aparentemente por la presencia de H₂O ó D₂O (entradas **A-B** y **C-D**), de acuerdo con los valores de TOF indicados en dicha tabla. Aparentemente, el uso de H₂O en lugar de D₂O dio origen a frecuencias de conversión mayores (4.2 y 4.4 ciclos por hora para el AN y el AN-*d*₃, respectivamente) que las correspondientes frecuencias derivadas del uso de D₂O (3.9 y 3.5 ciclos por hora).

En el caso del sistema enteramente protonado, AN/H₂O (entrada **A** de la tabla 16), la reacción dio acetamida como único producto. El uso de D₂O en presencia de MeCN (entrada **B**) dio origen a una distribución de acetamidas deuteradas caracterizadas por una parcial ó total *N*-deuteración,^[81] en su caso atribuidas a la presencia de HOD y H₂O en el lote de D₂O que se utilizó, además de un 10.4 % de un cuarto componente de mayor peso molecular (62 Da) atribuido a H₂DCCOND₂. La presencia de este producto sugiere que el intercambio H/D ocurre en alguna medida en el ciclo catalítico empleando iridio(III). El uso de AN-*d*₃ y agua (entrada **C**) resultó en la formación de una distribución de productos de diversa isotopía en el intervalo de [Acetamida + 3Da], consistente con la persistencia de la deuteración sobre el metilo proveniente del AN-*d*₃. Un resultado similar se encontró también en el caso del sistema AN-*d*₃/D₂O (entrada **D**) cuya distribución de productos mostró una preferencia por el isotopo-análogo de

acetamida con la formulación de [Acetamida + 4Da] (47.4%); en su caso atribuido a un producto con fórmula $D_3CCONDH$. En general, la selectividad de la reacción de hidratación hacia las distribuciones de acetamidas deuteradas sugiere que esta reacción pudiera estar favorecida sobre aquella de intercambio H/D a partir de la activación competitiva de enlaces C–H(D) y O–H(D) de los diferentes substratos, en las mezclas utilizadas.^[82] El esquema 19 ilustra una propuesta de mecanismo de reacción tentativo para la reacción de hidratación de AN empleando el complejo **7** como precursor catalítico.



Esquema 19. Mecanismo tentativo para la hidratación de AN utilizando el complejo de iridio(III), $[Ir(O_2)(PMe_3)_4]Cl$ (**7**) como precursor catalítico.

El ciclo catalítico que se propone en el esquema anterior ocurre a través de especies que resultan de la pérdida de O=PMe₃, a partir del compuesto **7**. Los intermediarios mantienen un estado de oxidación alto de 3+, sobre las cuales, la coordinación- κ^1 del acetonitrilo se ve favorecida. Como tal, la propuesta elaborada es similar a la hecha por Jensen y Trogler,^[11w] relativa al uso sistemas monometálicos de platino(II) del tipo *trans*-[Pt(H)(OH)(PR₃)] (R = Me, Et),^[83] en hidratación de nitrilos. El sistema catalítico derivado del complejo **7** se propone que pueda ocurrir a través de intermediarios oxo^[79] e hidroxido de iridio(III);^[84] la formación de solvatos de iridio(III) con fórmula general *fac*-[Ir(O)(S)(PMe₃)₃]⁺ (S = H₂O, MeCN) esto es, un compuesto oxo de 18e con acetonitrilo coordinado, *fac*-[Ir(O)(κ^1 -NCMe)(PMe₃)₃]⁺ (**a**) ó su análogo de la forma acuo, *fac*-[Ir(O)(OH₂)(PMe₃)₃]⁺ (**b**) en equilibrio entre sí,^[85] propuestos como segundo paso de reacción posterior a la pérdida de O=PMe₃ del compuesto peroxo de partida, **7**. El compuesto oxo-acetonitrilo, **a**, reacciona con agua, resultando en la formación de un intermediario de 18e de tipo bis hidroxido-acetonitrilo, *fac*-[Ir(κ^1 -NCMe)(OH)₂(PMe₃)₃]⁺ (**c**).^[86] Posteriormente se propone el ataque nucleofílico intramolecular de uno de los ligandos hidroxido en **c**,^[87] sobre la molécula de acetonitrilo coordinada en forma similar a la propuesta de Tyler empleando un catalizador monometálico de molibdeno.^[11p] La coordinación de una siguiente molécula de agua en la vacancia generada en **c** como resultado de este ataque se propone que lleve a la formación de un intermediario hidroxido-acuo-amido facial de 18e, *fac*-[Ir(κ^1 -N(H)C(O)Me)(OH)(OH₂)(PMe₃)₃]⁺ (**d**), cuya geometría está inspirada en el compuesto **24** de esta tesis.^[88] Posteriormente, el paso final de

transferencia de protón tiene lugar con la consecuente generación de acetamida libre y regeneración del compuesto **c**.

Un manuscrito que incorpora estos resultados, así como aquellos empleando el complejo $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ fue elaborado y se incluye en la sección de Publicaciones derivadas de la presente tesis. Este documento se encuentra en su fase final de revisión y se enviará a publicar próximamente.

4.15 Comparación final de reactividad entre complejos de níquel(0), iridio(I) e iridio(III).

Los resultados obtenidos de la utilización de complejos de níquel(0) e iridio(I/III) en la presente tesis han mostrado que de estos, los primeros presentan coordinación tipo π al centro metálico y funcionan como catalizadores homogéneos neutros que son efectivos para llevar a cabo reacciones de hidratación de nitrilos. Estos catalizadores son robustos y permitieron lograr dicha transformación de manera selectiva a la formación de las amidas correspondientes utilizando nitrilos diversos (como es el caso de BN y AN, así como los dinitrilos alifáticos SuN y AdN). La utilización del complejo de iridio(I), **6**, dio como resultado reacciones estequiométricas de activación de enlaces X–H (X = C, N, O) de las cuales fue posible aislar y caracterizar los productos. La activación de estos enlaces se vio favorecida sobre la coordinación de la función –CN al centro de iridio(I), a partir del cual se pensaba sería posible propiciar la formación de complejos *side on* semejantes a los que caracterizan a los complejos de níquel(0). En contraste con este último, la utilización del complejo de iridio(III) **7** sí permitió llevar a cabo la formación de acetamida en forma catalítica. El proceso ocurre

presumiblemente a través de intermediarios catiónicos de iridio(III) y requiere de la pérdida de $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$ del complejo de partida. En contraste con los complejos de níquel(0), es factible que los intermediarios en el ciclo catalítico de hidratación de AN derivado del empleo del complejo **7** presenten coordinación tipo σ . La temperatura requerida para llevar a cabo la hidratación de AN partiendo del complejo **7** resultó menor que la requerida empleando el complejo **4** de níquel(0) y fue posible lograr una conversión de 80% luego de 200 h de calentamiento a 140 °C, empleando una carga de 0.1 mol% de iridio(III). La diferencia en reactividad entre ambos sistemas se atribuye a las diferencias en la forma de coordinación que adopta el nitrilo en uno y otro caso, en forma tal que el carbono coordinado- η^2 se presume menos electrofílico. El mismo argumento podría emplearse para explicar la menor conversión lograda para AN contra BN empleando níquel(0), aunque las diferencias fisicoquímicas entre los substratos (punto de ebullición), así como la desactivación del catalizador por la formación irreversible del producto de níquel(II) correspondiente se proponen como las causas principales de la baja reactividad encontrada con este sistema. El uso de PTSA permite mejorar substancialmente la conversión de AN y BN empleando níquel(0) y como tal, un incremento en el carácter electrofílico del carbono coordinado π a dicho centro metálico fue propuesto. Los resultados presentados muestran la factibilidad de empleo de complejos con nitrilos coordinados- η^2 en reacciones de hidratación de nitrilos, estrategia que es novedosa dada la omnipresencia de sistemas que muestran coordinación σ en la literatura del área. En el caso del complejo peroxo

de iridio(III), su uso como precursor catalítico en la misma reacción fue también demostrada por primera vez en esta tesis.

Tabla 17. Datos cristalográficos y detalles experimentales de los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal para los complejos **11** y **13**.

	11	13
Fórmula	C ₃₀ H ₅₉ BNiP ₂	C ₃₆ H ₈₇ BNi ₂ P ₄
Peso fórmula	551.23	772.17
Temperatura	100(2) K	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	Cc	P-1
Dimensiones de celda unitaria	$a = 16.697(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 11.156(2) \text{ \AA}$, $\beta = 107.592(4)^\circ$, $c = 17.320(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$.	$a = 9.704(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.588(5)^\circ$, $b = 15.282(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.823(5)^\circ$, $c = 15.492(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 90.702(5)^\circ$.
Volumen	3075.0(11) Å ³	2224.7(10) Å ³
Z	4	2
Densidad (calculada)	1.191 Mg/m ³	1.153 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.752 mm ⁻¹	1.012 mm ⁻¹
F(000)	1208	848
Tamaño de cristal	0.23 x 0.14 x 0.12 mm ³	0.32 x 0.26 x 0.17 mm ³
Intervalo de Theta para colección de datos	2.23 to 25.04°.	1.36 to 28.32°.
Intervalo de índices	-19 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 10, -11 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 14
Reflecciones colectadas	5403	16089
Reflecciones independientes	3350 [R(int) = 0.0333]	9949 [R(int) = 0.0445]
Completéz a theta = 25.04°	95.9 %	89.9 %
Corrección de absorción	Ninguno	Ninguno
Método de refinamiento	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>
Datos/ Restricciones/ Parámetros	3350 / 2 / 313	9949 / 0 / 420
<i>Goodness-of-fit</i> en F ²	1.054	0.895
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0425, wR ₂ = 0.0933	R ₁ = 0.0499, wR ₂ = 0.0937
Índices R (datos totales)	R ₁ = 0.0470, wR ₂ = 0.0955	R ₁ = 0.0870, wR ₂ = 0.1016
Parámetro estructural absoluto	0.030(18)	
Mayor pico de difracción y hoyo	0.546 y -0.300 e.Å ⁻³	0.799 y -0.515 e.Å ⁻³

Tabla 18. Datos cristalográficos y detalles experimentales de los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal de los sistemas **24**·2H₂O–**30**·½THF.

	24 ·2H ₂ O	25 ·H ₂ O	26 ·MeCN- <i>d</i> ₃	29a	7 ·3MeCN	7 ·H ₂ O·MeCN	30 ·½THF
Fórmula	[C ₁₄ H ₃₆ D ₃ IrN- P ₄] ⁺ Cl ⁻ ·2H ₂ O	[C ₁₄ H ₄₁ IrNO- P ₄] ⁺ Cl ⁻ ·H ₂ O	[C ₁₉ H ₄₂ IrN ₂ P ₄] ⁺ Cl ⁻ ·C ₂ D ₃ N	[C ₁₂ H ₃₇ ClIrP ₄] ⁺ [H- (C ₇ H ₄ NO) ₂] ⁻ ·C ₄ H ₈ O	[C ₁₂ H ₃₆ IrO ₂ P ₄] ⁺ Cl ⁻ ·3C ₂ H ₅ N	[C ₁₂ H ₃₆ IrO ₂ P ₄] ⁺ Cl ⁻ ·H ₂ O·C ₂ H ₅ N	[C ₁₂ H ₃₆ IrP ₄] ⁺ C ₂₄ H ₂₀ B ⁻ ·½ C ₄ H ₈ O
<i>M_r</i>	612.04	609.02	694.15	842.28	687.10	623.01	851.75
Tamaño de cristal (mm ³)	0.29×0.20×0.1 5	0.40×0.22×0.1 3	0.22×0.18×0.0 8	0.31×0.26×0.13	0.43×0.40×0.2 2	0.40×0.25×0.10	0.25×0.16×0 .16
<i>T</i> (K)	120	120	120	120	120	120	120
Sistema cristalino	triclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$ (no.2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (no.14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (no.14)	<i>P</i> 2/ <i>n</i> (no.13)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (no.15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (no.14)	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (no.15)
<i>a</i> (Å)	9.115(1)	9.403(1)	10.147(3)	13.0293(7)	16.792(2)	15.443(1)	19.795(2)
<i>b</i> (Å)	10.442(1)	13.291(2)	16.152(4)	6.6050(3)	12.806(2)	9.8877(4)	19.114(2)
<i>c</i> (Å)	13.052(2)	19.032(2)	17.815(5)	21.672(1)	27.675(4)	16.591(1)	21.176(2)
<i>α</i> (°)	104.27(2)	90	90	90	90	90	90
<i>β</i> (°)	95.44(3)	92.54(2)	95.12(1)	90.60(1)	104.68(1)	104.22(1)	102.14(1)
<i>γ</i> (°)	95.66(2)	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1188.9(3)	2376.2(5)	2908(1)	1865.0(2)	5757(1)	2455.8(3)	7832.9(15)

4. Resultados y Discusión

Z	2	4	4	2	8	4	8
D_c (g cm ⁻³)	1.710	1.702	1.585	1.500	1.586	1.685	1.445
$\mu_{Mo-K\alpha}$ (mm ⁻¹)	6.00	6.01	4.92	3.85	4.97	5.82	3.60
2θ max (°)	60	60	58	70	60	60	60
Reflecciones totales	14715	33006	33905	31651	39790	34092	55081
Reflecciones únicas	6575	6781	7698	7935	8110	7144	11196
Reflecciones, $I > 2\sigma(I)$	6135	6204	6753	7541	7563	6757	8466
Transmisión	0.25 – 0.43	0.17 – 0.51	0.21 – 0.43	0.23 – 0.55	0.09 – 0.28	0.31 – 0.55	0.43 – 0.66
R_{int} (%) ^a	6.8, 2.6	14.5, 2.9	8.5, 4.1	9.5, 2.2	14.7, 2.6	10.2, 7.1	6.0, 3.6
No. de parámetros	259	250	302	202	311	243	429
R_1, wR_2 (%) ^b	2.2, 5.0	1.8, 4.0	2.3, 4.7	1.9, 4.3	2.2, 4.7	4.3, 10.6	2.7, 6.2

^a Antes y después de corrección por absorción, ^b $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ para datos con $I > 2\sigma(I)$; ^c $wR_2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$ para todos los datos

Referencias y Notas.

[42] Compuestos de la forma, $[L_2M(H)(OH)]$, han sido propuestos como intermediarios catalíticos de diversos procesos de hidratación de nitrilos; indicados por ejemplo en la ref. ^[11w] por Jensen y Trogler; y aún antes por el grupo de Otsuka, en: (a) Yoshida, T.; Matsuda, T.; Okano, T.; Kitani, T.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2027 – 2038. (b) Bennett, M. A.; Yoshida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1750 – 1759.

[43] Vivic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855 – 10856.

[44] La presencia de $LiBEt_4$, como resultado de la reacción 4, ha sido confirmada en lotes particularmente viejos de $LiHBEt_3$; reportada en: (a) Cameron, T. S.; Peach, M. E. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28* (12), 919 – 924. (b) Fryzuk, M. D.; Lloyd, B. R.; Clentsmith, G. K. B.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3804 – 3812. (c) Fryzuk, M. D.; Lloyd, B. R.; Clentsmith, G. K. B.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4332 – 4334. (d) Carmichael, D.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1554 – 1556. (e) Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 387 – 393. (f) Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2501 – 2507.

[45] Schlecht, S.; Hartwig J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435 – 9443.

[46] El carácter donador del enlace B–H en los complejos **8**, **9**, **10** puede ser confirmado comparando los desplazamientos químicos del ligante coordinado mediante RMN de ^{11}B indicados en la Tabla 2 (δ 46 ± 3), contra el mismo desplazamiento del ligante libre (δ 37.7): la mayor desprotección de la señal

asociada al ligante coordinado como resultado de la donación- σ de dicho enlace al centro de níquel(0), una evidencia concreta de esto último.

[47] (a) Hartwig, J. F.; Muhoro, C. N.; He, X.; Eisenstein, O.; Bosque, R.; Maseras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936 – 10937. (b) Muhoro, C. N.; He, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033 – 5046.

[48] (a) Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1305 – 1308. (b) Tulip, T. H.; Yamagata, T.; Yoshida, T.; Wilson, R. D.; Ibers, J. A.; Otsuka, S. *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (8), 2239 – 2250. (c) Knobler, C. B.; Kaesz, H. D.; Minghetti, G.; Bandini, A. L.; Bandittelli, G.; Bonati, F. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2324 – 2331.

[49] El ensayo de gota de mercurio permite distinguir entre procesos homogéneos y procesos heterogéneos, puesto que en los últimos la presencia de mercurio lleva al envenenamiento de los catalizadores involucrados (típicamente metales nobles) debido a su amalgamamiento, dando como resultado la inhibición del proceso catalítico. En el caso de los procesos homogéneos, la presencia de mercurio no tiene ningún efecto sobre la catálisis. Ref.: Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317 – 341.

[50] La presencia de KI resultó en la inhibición efectiva de la reacción de hidratación de acrilonitrilo utilizando el catalizador de platino(II), sólo reiniciada luego de agregar AgBF_4 ; ver ref. ^[11s]. A destacar, el KI es substancialmente menos soluble en el medio orgánico de lo que es el Bu_4NI y en este sentido, la prueba correspondiente utilizando este último en lugar de KI pudiera considerarse una prueba más estricta.

[51] La *N,N*-dihidro-C-oxo-biadicción de agua sobre alquinos coordinados- η^2 a sales de mercurio, ha sido reportada en la ref. ^[5a], pp. 995 – 996.

[52] La síntesis de complejos similares a los intermediarios hidroxi-imino coordinados π ha sido realizada por el grupo de investigación empleando iminas-*N*-substituidas, en: Iglesias, A. L.; Muñoz-Hernández, M.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3498 – 3507.

[53] Una referencia importante al respecto de la hidratación de diversos nitrilos utilizando catalizadores de platino(0) que hace énfasis en el carácter hidrófobo de ligantes monofosfino, puede consultarse en la ref. ^[42a].

[54] La degradación de poliacrilamidas promovida por rutas semejantes de ciclización han sido revisadas en: Caulfield, M. J.; Qiao, G. G.; Solomon, D. H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3067 – 3083.

[55] Un estudio que revela la degradación térmica de poli[1,3-fenilenbis(metilen)adipamida] (MXD-6), generando gases tales como monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) además de residuos carbonáceos, tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre 235 y 300 °C. Ver: Shimasaki, C.; Sanagi, H.; Unishi, A.; Notoya, H.; Tsukurimichi, E.; Yoshimura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 983 – 989.

[56] La protonación de nitrilos coordinados- η^2 a un compuesto de tungsteno empleando ácidos de Brønsted entre otros electrófilos, reportado en: Lis, E. C. Jr.; Delafuente, D. A.; Lin, Y.; Mocella, C. J.; Todd, M. A.; Liu, W.; Sabat, M., Myers, W. H.; Harman, W. D. *Organometallics* **2006**, *25*, 5051 – 5058.

[57] *p*-Toluenesulfonic acid monohydrate, hoja-MSDS: *Aldrich MSDS* **1**, 1714:D

[58] Dallinger, D.; Kappe, C. O. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2563 – 2591.

[59] Una referencia de esta reacción utilizando acetonitrilo, intentada en para llevar a cabo el acoplamiento en tándem de CO₂, seguida por medio de RMN de ³¹P{¹H} fue reportada por Herskovitz e English, en: (a) English, A. D.; Herskovitz, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (5), 1648 – 1649. Un sistema posterior involucrando la activación del enlace C–H del malononitrilo (CH₂(CN)₂), empleando el complejo [Ir(H)(PMe₃)₄] en condiciones estequiométricas e inspirado en la referencia anterior fue publicado por Behr y Herrmann, en: (b) Behr, A.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A.; Keim, W.; Kipshagen, W. *Organometallics* **1987**, *6*, 2307 – 2313. Un reporte adicional al respecto de la activación de enlaces CH-α de nitrilos, utilizando compuestos de rutenio puede consultarse, en: (c) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Taki, H.; Mizuno, M.; Takaya, H.; Komiya, S.; Mizuho, Y.; Oyasato, N.; Hiraoka, M.; Hirano, M.; Fukuoka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12436 – 12451. Para otros reportes al respecto de la activación estequiométrica de enlaces CH-α utilizando complejos de iridio del tipo, [Ir(PMe₃)₄]⁺, o bien, el análogo metilado, [Ir(PMe₃)₄(Me)]⁺, de este último (Ref. ^[59d]), consultar: (d) Dahlenburg, L.; Hache, R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 77 – 85. (e) Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1982**, *1*, 1580 – 1586. (f) Thorn, D. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 197 – 204. (g) Thorn, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7109 – 7110. Manuscritos adicionales que describen la formación de complejos del platino de la forma, [Pt(H)(CH₂CN)(PPh₃)₂], consultar: (h) Del Pra, A.; Forsellini, E.; Bombieri, G.; Michelin, R. A.; Ros, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1862. (i) Ros, R.;

Michelin, R. A.; Belluco, U.; Zanotti, G.; Del Pra, A.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, L187 – L188.

[60] Wasylishen, R. E.; Burford, N. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2707 – 2712.

[61] Cristales únicos del compuesto **23** fueron crecidos al aire, lo que resultó en la co-cristalización de agua. Esfuerzos posteriores para llevar a cabo el crecimiento de estos cristales en atmósfera de nitrógeno no fueron exitosos.

[62] Dahlenburg, L.; Hache, R. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *350*, 77 – 85.

[63] Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *Organometallics*, **1982**, *1*, 1580 – 1586.

[64] Porta, F.; Ragaini, F.; Cenini, S.; Demartin, F. *Organometallics*, **1990**, *9*, 929 – 935.

[65] Otros informes concernientes a la preparación de carboxamidas metálicas no involucrando el uso de iridio pueden consultarse, en: (a) Leung, C. W.; Zheng, W.; Wang, D.; Ng, S. M.; Yeung, C. H.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1924 – 1933. (b) Kobayashi, A.; Konno, H.; Sakamoto, K.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Iida, M.; Ishitani, O. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4219 – 4226. (c) Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1674 – 1684. (d) Ilan, Y.; Kapon, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2350 – 2354.

[66] Nagao, H.; Hirano, T.; Tsuboya, N.; Shiota, S.; Mukaida, M.; Oi, T.; Yamasaki, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6267 – 6273.

[67] Prohl, H. –H.; Blaschette, A.; Jones, P. G. *Acta Cryst.*, **1997**, *C53*, 1434 – 1436.

[68] Irgartinger, H.; Strack, S.; Gredel, F.; Dreuw, A.; Della, E. W. *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1253 – 1257.

[69] Un estudio previo referente a la adición oxidativa del enlace N–H del norbornileno empleando el compuesto de iridio(I), $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{PF}_6]$, muy cercano; publicado por el grupo de Milstein, puede consultarse en: (a) Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738 – 6744. Para informes adicionales al respecto de la escisión de dicho enlace empleando aminas y aún amoniaco, utilizando diversos metales de transición, consultar: (b) Koike, T.; Ikariya, T. *Organometallics*, **2005**, *24*, 724 – 730. (c) Kanzelberger, M.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S.; Zhao, J.; Incarvito, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13644 – 13645. (d) Dorta, R.; Togni, A. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 119 – 127. (e) Dorta, R.; Togni, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 3423 – 3428. (f) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **1997**, *16*, 5706 – 5715. (g) Dorta, R.; Egli, P.; Zürcher, F.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857 – 10858. (h) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4206 – 4207. (i) Glueck, D. S.; Newman Winslow, L. J.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 1462 – 1479. (j) Koelliker, R.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (6), 707 – 709. (k) Alcock, N. W.; Bergamini, P.; Kemp, T. J.; Pringle, P. G.; Sostero, S.; Traverso, O. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1594 – 1598. (l) Cowan, R. L.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4750 – 4761. (m) Cowan, R. L.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1987**, *6*, 2451 – 2453. (n) Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (7), 971 – 973. (o) Park, S.; Hedden, D.; Roundhill, D. M. *Organometallics* **1986**, *5*, 2151 – 2152. (p) Hedden, D.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 9 – 15. (q) Bryan, E. G.; Johnson, B. F.G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1328 – 1330. Referencias tempranas al

respecto de la activación de enlaces N–H de tetrazoles empleando compuestos de platino y paladio, en: (r) Nelson, J. H.; Schmitt, D. L.; Henry, R. A.; Moore, D. W.; Jonassen, H. B. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2678 – 2681. (s) Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 254 – 258.

[70] La preparación de un compuesto carboxamido de rutenio mediante hidratación directa de acetonitrilo ha sido reportado recientemente por Yi y col.s, en: Yi, C. S.; He, Z.; Guzei, I. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 3641 – 3643.

[71] La existencia de un compuesto análogo al complejo **27**, *cis*-[Ir(Cl)(H)(PEt₃)₄][C₁₂H₈BO₄] (= *cis*-clorohidrurotetraquis(trietilfosfina)iridio(III) bis(pirocatecolato-O,O')borato), ha sido caracterizado por medio de difracción de rayos-X de monocristal, reportado en: Clegg, W.; Elsegood, M. R. J.; Scott, A. J.; Marder, T. B.; Dai, C.; Norman, N. C.; Pickett, N. L.; Robins, E. G. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *C55*, 733 – 739.

[72] La existencia de un sistema muy similar, mostrando la coexistencia de las especies *cis*- y *trans*-[Ir(H)(Cl)(PMe₃)₄][OSO₂-*p*-toluil] en una relación 6:1, en disolución de THF y piridina-*d*5 ha sido reportada por el grupo de Milstein, en: Blum, O.; Carmielli, R.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 4608 – 4612.

[73] Goddard, R.; Hertzog, H. M.; Reetz, M. T. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 7847 – 7850.

[74] Mahmoud, M. M.; Wallwork, S. C. *Acta Crystallogr.*, **1991**, *C47*, 1434 – 1438.

[75] Farnetti, E.; Nardin, G.; Graziani, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1264 – 1265.

[76] L = fósforo, (a) Lanci, M. P.; Brinkley, D. W.; Stone, K. L.; Smirnov, V. V.; Roth, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7273 – 7276. (b) Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1547 – 1552. (c) Norman, J. G., Jr.; Ryan, P. B. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3555 – 3557. (d) Vaska, L. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175 – 183. (e) Nolte, M.; Singleton, E. *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 1838 – 1841. (f) Weininger, M. S.; Taylor, I. F., Jr.; Amma, E. L. *Chem. Commun.* **1971**, 1172 – 1173. (g) McGinnety, J. A.; Doedens, R. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2243 – 2250. (h) La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2581 – 2586. L = nitrógeno, (i) de Bruin, B.; Peters, T. P. J.; Wilting, J. B. M.; Thewissen, S.; Smits, J. M. M.; Gal, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2671 – 2680.

[77] (a) Vigalok, A.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **1996**, 1673 – 1674. (b) Wang, J.-C.; Chou, L.-Y.; Hsien, W.-Y.; Liu, L.-K. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *C50*, 879 – 882. (c) Nolte, M.; Singleton, E.; Laing, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, *19*, 1979 – 1984. (d) Nolte, M. J.; Singleton, E.; Laing, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6396 – 6400. (e) Terry, N. W., III; Amma, E. L.; Vaska, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 653 – 655. (f) McGinnety, J. A.; Payne, N. C.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6301 – 6310. (g) McGinnety, J. A.; Ibers, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, *5*, 235 – 237. Un manuscrito de muy reciente publicación que informa la preparación de un complejo peroxo de manganeso(III) fue reportado en: Shook, R. L.; Gunderson, W. A.; Greaves, J.; Ziller, J. W.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, DOI: ja802775e.

[78] Blum, O.; Calabrese, J. C.; Frolow, F.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *174*, 149 – 151.

[79] La hipótesis de formación de especies electrofílicas, $[\text{Ir}(\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$, fue inspirada en los trabajos realizados por el grupo de J. R. Bleeker sobre la química de oxapentadienil-iridio con ligantes fosfina, en los cuales los compuestos oxo-coordinados mostrando un fragmento $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$, $[\{1,2-(\eta^2\text{-C,C})-5-(\kappa^1\text{-O})-(5\text{-oxapentadienil})\}\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ y $[\{1,2-(\eta^2\text{-C,C})-5-(\kappa^1\text{-O})-(4\text{-metil-5-oxapentadienil})\}\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$, fueron reportados como intermediarios en la síntesis de alil-carbonilos: (a) Bleeker, J. R.; New, P. R.; Blanchard, J. M. B.; Haile, T.; Beatty, A. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 5127 – 5137. (b) Bleeker, J. R.; Haile, T.; New, P. R.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 517 – 528. (c) Bleeker, J. R.; Haile, T.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1991**, *10*, 19 – 21. Relacionado con esto, un informe publicado por el grupo de Rheingold describiendo la formación de compuestos que llevan a cabo ciclotrimerizaciones $[2 + 2 + 1]$ de alquinos utilizando un fragmento *fac*- $[\text{Ir}(\text{triphos})]$ (triphos = 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano), fue asimismo tomado en cuenta como referencia para la hipótesis de trabajo mencionada; ver: (d) O'Connor, J. M.; Hiibner, K.; Merwin, R.; Gantzel, P. K.; Fong, B. S.; Adams, M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3631 – 3632.

[80] La presencia de H_2O en el lote de D_2O utilizado no se descarta como un factor importante adicional para las distribuciones de productos obtenidas; ver Sección Experimental.

[81] Una incorporación de total de 60% de deuterio en la distribución final de productos fue determinada para esta distribución de productos, con base en la relación {MeCONH₂:MeCONHD:MeCOND₂} experimental, comparada contra los valores teóricos asumiendo una relación (a+b)² entre H y D: Exp. 13:49:38; Calc., 16:48:36 (ver tabla 18).

[82] Milstein, D. Calabrese, J. C. Williams, I. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6387 – 6389.

[83] El ciclo catalítico propuesto por Jensen y Trogler, ocurre a partir de la formación del intermediario acu, *trans*-[Pt(H)(OH₂)(PMe₃)₂][OH], en equilibrio con la especie correspondiente con acetonitrilo coordinado- κ^1 , *trans*-[Pt(H)(κ^1 -NC-Me)(PMe₃)₂][OH], antecediendo ésta última a la formación del intermediario κ^1 -N-carboxamidohidruro, *trans*-[Pt(H)(κ^1 -N(H)C(O)Me)(PMe₃)₂], del cual tiene lugar la formación de acetamida libre (ver Ref. ^[11w]).

[84] El ataque intramolecular de ligantes hidroxilo sobre nitrilos coordinados para dar amidatos en reacciones de hidratación de nitrilos empleando el catalizador [(MeCp)₂Mo(OH)(H₂O)]⁺ ha sido reportado por el grupo de Tyler, en las ref.s ^[11o, p]

[85] Equilibrios similares han sido sugeridos en el mecanismo propuesto por A.W. Parkins y col.s partiendo del compuesto de platino(II), [Pt(H)(PMe₂OH)(PMe₂O)₂H], en estos casos sobrellevando un intercambio hidruro/hidroxilo inicial para dar pie a un solvato catalíticamente activo de la forma, [Pt(S)(PMe₂OH)(PMe₂O)₂H]. Ver ref. ^[11s]

[86] La deprotonación reversible del complejo [Cp*Ir(bpy)(H₂O)]²⁺ (bpy = 2,2'-bipiridina) para dar [Cp*Ir(bpy)(OH)]²⁺ a un pH de ~ 6.6 ha sido reportada por el

grupo de Ogo y Watanabe, en: (a) Ogo, S.; Makihara, N.; Kaneko, Y.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4903 – 4910. Un artículo más reciente que describe este tipo de equilibrio tanto en complejos de rodio como de iridio puede ser consultado en: (b) Wu, X.; Li, X.; Zanotti-Gerosa, A.; Pettman, A.; Liu, J.; James Mills, A.; Xiao, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2209 – 2222.

[87] Estudios cinéticos por el grupo de Kostić empleando catalizadores de paladio han indicado el mayor carácter básico de los ligantes hidroxilo sobre ligantes acuosos a pH neutro. Ver: ref. ^[11x]

[88] La estructura del compuesto $[(Tp)Ru(PPh_3)(H_2O)(\kappa^1-NHC(O)Me)]$, mencionado en la Ref. ^[65a] fue caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal y mostró una geometría facial similar a la postulada para el intermediario $fac-[Ir(\kappa^1-N(H)C(O)Me)(OH)(OH_2)(PMe_3)_3]^+$, **d**, en la propuesta de mecanismo de reacción.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

5. Conclusiones.

1. Se consiguió la hidratación selectiva de mono y dinitrilos para formar amidas en conversiones razonables y completa selectividad, empleando complejos de níquel(0) de la forma $[(P-P)Ni(\eta^2-N,C-R)]$ ($R = -Me, -C_6H_5, -(CH_2)_4CN$), bajo condiciones térmicas y en proporción catalítica.
2. La reactividad de los complejos precursores de níquel(I) $[(P-P)Ni(\mu-H)]_2$ ($P-P = dippe, dcype, dtbpe$) fue evaluada en presencia de agua a fin de descartar la formación de especies de níquel(II) de la forma $[(P-P)Ni(H)(OH)]$ potencialmente activas en procesos de hidratación; los estudios realizados confirmaron la relativa estabilidad de tales complejos en agua. La presencia de impurezas de $LiHBEt_3/BEt_3$ en las mezclas de reacción inicialmente evaluadas llevó en cambio a la preparación de complejos del tipo σ -alquilborano con fórmula, $[(P-P)Ni(HBEt_2)]$, así como la formación de especies hidruro-triple puente de níquel(II), $[(P-P)_2Ni_2(\mu-H)_3][BEt_4]$, a consecuencia de la dismutación de los complejos diméricos de partida en presencia de las impurezas mencionadas.
3. La reactividad de los complejos de níquel(0) empleados como catalizadores de la reacción de hidratación de nitrilos es más alta empleando la proporción estequiométrica de substratos y cargas bajas de catalizador (< 0.1 %mol). La hidratación resultó ser asimismo más favorable empleando el ligante difosfino alquílico con menor impedimento estérico, dippe, y en este

sentido una conclusión adicional se plantea considerando la hidrofobicidad asociada al tamaño de los sustituyentes R (ⁱPr vs. Cy vs. ^tBu) sobre los átomos de fósforo en dichos ligantes auxiliares.

4. La reacción de hidratación no fue inhibida por la presencia de mercurio elemental (ensayo a la gota de mercurio) en la mezcla de reacción, ni por la presencia de la sal de yodo, Bu₄Ni, y en este sentido, se concluye que el proceso catalítico ocurre en fase homogénea, a través de intermediarios de níquel(0) de la forma, [(P-P)Ni⁰].
5. En el caso de los dinitrilos estudiados, AdN y SuN, la reacción de hidratación empleando catalizadores de níquel(0) mostró una dependencia con la temperatura del proceso y la longitud de la cadena alifática de los substratos; el calentamiento de la mezcla de reacción por encima de 230 para el AdN (260 °C) ó 140 °C (t_r > 24h) para el SuN, resultando en la descomposición total para dar productos carbonáceos negros con un alto contenido de carbono elemental. La dependencia con la longitud de la cadena alifática fue particularmente notable en el caso de la hidratación del AdN, adipamida, se logró a partir de 230 °C –temperatura considerablemente superior a la requerida para la hidratación de AN ó BN, p.e., 180 °C–; debido posiblemente a la mayor energía para llevar a cabo la migración del fragmento catalítico, [(dippe)Ni], de un extremo al otro, luego de la formación del producto intermediario, 5-cianovaleramida.

6. La utilización de ácido *p*-toluensulfónico (PTSA) como co-catalizador de la reacción resulta en una mejora considerable en conversión tanto para mononitrilos como para dinitrilos.
7. La reactividad del complejo de iridio(I), $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$, en presencia de acetonitrilo produce la activación estequiométrica del enlace C–H, sobre la coordinación de la función nitrilo, requerida para dar lugar a su hidratación. El mismo tipo de reactividad fue confirmado para otros sustratos con enlaces X–H (X = N; acetamida, 4-aminobenzonitrilo y X = O, 4-cianofenol); el complejo de iridio(I) mostrando nula reactividad en presencia de benzonitrilos *p*-sustituidos, $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CN}$, (X = F, Me, MeO, y NH_2 ; todos ellos carentes de protones α , con grupos electrodonadores, exceptuando *p*-aminobenzonitrilo sobre el cual tiene lugar la adición oxidativa del enlace N–H. Los resultados obtenidos confirmaron la incapacidad del complejo de iridio(I) para promover reacciones de hidratación de nitrilos como consecuencia de la gran nucleofilicidad de este complejo debido a la presencia de ligantes PMe_3 y bajo estado de oxidación, a diferencia de los sistemas con níquel(0).
8. La utilización del complejo peroxo, $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ resultó efectivo en reacciones de hidratación de acetonitrilo empleando diferentes mezclas deuteradas y no deuteradas de dicho sustrato, con agua y/o D_2O , en proporción catalítica; permitiendo la preparación de acetamida y sus isotopo-análogos deuterados, comprobando de esta forma la necesidad de

emplear un sistema electrofílico de iridio(III) para llevar a cabo la reacción de hidratación de nitrilos.

CAPÍTULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

6. Parte experimental.

6.1 Consideraciones generales

A menos que se especifique lo contrario, todas las manipulaciones fueron realizadas siguiendo técnicas Schlenk y de caja de guantes bajo condiciones inertes. Cajas de guantes VAC ó MBraun (<1ppm H₂O, O₂) bajo atmósfera de argón (Praxair, 99.998) fueron utilizadas típicamente durante todo el trabajo experimental. Todos los disolventes próticos utilizados (J.T. Baker ó bien, Fisher Scientific) fueron grado reactivo y se les secó de acuerdo con técnicas estándar,^[89] ya sea por destilación de disoluciones oscuras de cetilo de benzofenona (THF, *n*-hexanos o tolueno) o por purificación empleando por columna, utilizando un purificador IT Pure-Solv 400 Solvent Purification System. Todos los disolventes y reactivos líquidos fueron desoxigenados antes de su uso, tanto por destilación/purificación bajo atmósfera inerte como por desgasificación en línea de vacío, bajo congelamiento (método *freeze-pump-thaw*). El AN utilizado (J. T. Baker) fue refluído sobre hidruro de calcio (CaH₂) hasta secado total, destilado bajo atmósfera inerte y almacenado sobre mallas moleculares (poros de 3Å) en una caja de guantes por lo menos 24h antes de su utilización. El BN utilizado (Aldrich) se adquirió como material anhidro, almacenó en una caja de guantes y se utilizó como fue recibido; lo mismo que los lotes de SuN y AdN (ambos obtenidos de Aldrich). El agua utilizada fue purificada por destilación y desoxigenada como se menciona arriba.

Los disolventes deuterados, THF-*d*₈, tolueno-*d*₈, dioxano-*d*₈, benceno-*d*₆, dimetilsulfóxido-*d*₆, D₂O y cloroformo-*d*₁, fueron adquiridos de Cambridge Isotope

Laboratories (CIL), desoxigenados en la línea de vacío y fueron almacenados en las cajas de guantes para su uso; todos éstos salvo D₂O, almacenados sobre mallas moleculares. El AN-*d*₃ utilizado fue adquirido de Aldrich, refluído sobre CaH₂ y destilado a presión reducida. Los lotes de súper-hidruro (LiHBEt₃, disolución 1.0 M en THF), BEt₃ y BH₃·THF fueron igualmente adquiridos de Aldrich y mantenidos en cajas de guantes para su utilización; el lote correspondiente de dietilborano, (HBEt₂)₂, preparado de acuerdo con el procedimiento informado.^[90] Otros reactivos utilizados como parte de esta Tesis, tales como *p*-aminobenzonitrilo (98%), *p*-tolunitrilo (98%), *p*-fluorobenzonitrilo (99%) y acetamida (99%) fueron adquiridos de Alfa-Aesar, Avocado y Lancaster. NiCl₂·6H₂O fue comprado de Baker; el *p*-metoxibenzonitrilo (99%), *p*-cianofenol (95%) y el ácido *p*-toluensulfónico monohidrato, PTSA, obtenidos de Aldrich y utilizados como fueron recibidos.

El complejo de níquel(I), [(dippe)Ni(μ-H)]₂ (**1**), fue preparado empleando súper-hidruro (LiHBEt₃) y [(dippe)NiCl₂] (**22**)^[91] en suspensión de *n*-hexanos, en forma similar al procedimiento informado;^[24] [(dcype)Ni(μ-H)]₂ (**8**) y [(dtbpe)Ni(μ-H)]₂ (**9**), preparados en manera enteramente análoga a partir de [(dcype)NiCl₂] (**31**) y [(dtbpe)NiCl₂] (**32**), respectivamente. Los ligantes difosfino auxiliares, dippe^[92] y dtbpe^[93] fueron sintetizados a partir de 1,2-bis(diclorofosfino)etano (Strem), utilizando los correspondientes reactivos alquilantes (Grignard u organolitio; Aldrich); dcype adquirido directamente de Strem. La preparación del complejo de iridio(I), [Ir(PMe₃)₄]Cl (**6**), se realizó de acuerdo con el procedimiento informado.^[94] Todos los otros reactivos (Bu₄NI, NaOH; Aldrich), filtros y materiales

cromatográficos (p.e., sílica, alúmina ó celita) fueron utilizados en grado reactivo. Todos los complejos organometálicos derivados así como productos orgánicos producidos fueron purificados mediante cristalización y/o cromatografía en columna.

Los espectros de RMN de ^1H (399.9, 499.8 MHz), $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ (76.7 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 or 125.7 MHz), ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 or 202.3 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}+^2\text{H}\}$ (202.3 MHz), ^{11}B y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (96.3 MHz) de dicho complejos fueron adquiridos a temperatura ambiente, utilizando los siguientes tipos de espectrómetros: Varian-Unity de 300 MHz, Varian-Inova de 400 MHz, Bruker-400 Avance de 400 MHz y Varian-Inova 500 de 500 MHz. Los desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN de ^1H se reportan con respecto a las resonancias residuales de protón, de los disolventes deuterados correspondientes; los desplazamientos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, reportados con respecto a las señales de carbono de los disolventes deuterados. Los espectros de RMN de ^{31}P y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se reportan relativos a 85% H_3PO_4 , utilizado con referencia externa; los espectros de RMN de ^{11}B y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ reportados con relación a una referencia igualmente external de $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, en CDCl_3 . Los experimentos de RMN de $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ se reportan relativos a las resonancias residuales de deuterio en el disolvente prótico correspondiente. A menos que se indique lo contrario, todas las muestras correspondientes a complejos organometalicos fueron manipuladas bajo atmósfera inerte (argón o nitrógeno), empleando tubos de RMN-WILMAD de pared delgada (0.38mm), equipados con válvulas de J Young. Los espectros de RMN de materias primas orgánicas así como de productos orgánicos libres fueron obtenidos en CDCl_3 o

DMSO-*d*₆; los espectros de éstos últimos, comparados en la medida de lo posible con aquellos de estándares, así como espectros de referencia publicados en diversas fuentes;^[95] todos los espectros teóricos de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} para los compuestos orgánicos, fueron calculados empleando ACD/HNMR^[96] y ACD/CNMR^[97] Predictor, a partir de estructuras químicas optimizadas en ACD/ChemSketch.^[98]

No fue posible realizar análisis espectrométricos ni de análisis elemental de los compuestos de níquel(0), debido a la extrema sensibilidad de estos al aire. En el caso de los complejos de níquel(II), **13-15**, los análisis elementales se llevaron a cabo por USAI-UNAM, empleando un analizador FISIONS EA 1108. En el caso de los complejos de iridio(III), **7**, **23**, **24**, **25** y **26**, los espectros de masas fueron obtenidos mediante técnica de electrospray (ES⁺) tanto en modalidad de baja (MS) cómo alta resolución (HRMS) en disolución de AN; todos estos en un espectrómetro Thermo-Finnigan LTQ FT. Los análisis elementales de éstos complejos fueron obtenidos utilizando un analizador Exeter Analytical, Inc. (EAI) CE-440. La mezcla de los productos **27-29** fue analizada mediante RMN y espectrometría de masas, utilizando los espectrómetros mencionados arriba.

Los diversos productos orgánicos preparados fueron analizados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) utilizando tanto un equipo Varian Saturn 3 como un LECO-Pegasus 4D; éste último, equipado en particular con un cromatógrafo Agilent 6890N y un analizador másico de tiempo de vuelo. Análisis adicionales de espectrometría de masas de los productos puros se realizaron también por USAI-UNAM en la modalidad de

ionización electrónica (MS-EI⁺), empleando un espectrómetro Jeol SX-102A. Los análisis elementales de estos productos se obtuvieron empleando el analizador FISIONS EA 1108. Los puntos de fusión de estos productos fueron obtenidos en capilares en un instrumento Electrothermal digital (Electrothermal Digital Melting Point Apparatus). Los espectros infrarrojos de los productos orgánicos se determinaron empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1600 FT. Todas las mediciones de pH de las mezclas de reacción se realizaron utilizando un potenciómetro Corning Scholar 425. Los rayos-X de polvos se realizaron utilizando radiación monocromática de grafito CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en un difractor Siemens D5000, también por USAI-UNAM.

Las estructuras de rayos de monocristal de los compuestos **11** y **13** fueron obtenidas a 100 K empleando un difractor Bruker APEX CCD con radiación monocromática Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las estructuras de los compuestos **24**·2H₂O, **25**·H₂O, **26**·MeCN-*d*₃, **7a** (7·3MeCN) y **30**·½THF fueron obtenidas a 120 K en difractómetros Bruker 3-círculos con detectores de área CCD SMART 1K. La estructura del compuesto **29a**·THF fue obtenida en un difractor SMART 6K a la misma temperatura y la del compuesto **7b** (7·H₂O·MeCN), en un difractor Rigaku R-Axis SPIDER equipado con placa para imagen; a 120 K, empleando radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; detalles adicionales en la sección de Anexos.

Se utilizaron reactores de acero inoxidable (T316SS) de las series Parr 4590, 4561M, Bench Top Mini Reactors (100, 300 mL) y 4750 (125 mL) para experimentos de catálisis, además de tubos de Carius estándar con adaptación de válvulas de J. Young. Tanto los reactores como los tubos de Carius fueron

cargados en cajas de guantes, sin excepción; la cantidad de nitrilo utilizada en cada corrida calculada con respecto al %mol correspondiente del catalizador de níquel(0), [(dippe)Ni(η^2 -N,C-R)] (R = Me,^[16g] Ph,^[16i, j] -(CH₂)₂-CN, -(CH₂)₄-CN) preparado *in situ*: las funciones -CN de cada dinitrilo consideradas como entidades independientes. Los productos de hidratación fueron recuperados de los vasos de los reactores empleando etanol o acetona, los productos crudos cuantificados una vez secos y purificados por filtración a través de un dedo de alúmina (p.e., acetamida y benzamida) o por cromatografía en columna (5-cianovaleramida y adipamida), previo a su completa caracterización analítica y espectroscópica. Todas las conversiones resultantes de catálisis fueron determinadas de acuerdo con la cantidad total de producto obtenido (en mol), dividida por el substrato total; el número de ciclos catalíticos (*turnover numbers*, TON), calculados con respecto al total de agua incorporada por mol de producto aislado sobre níquel(0) total (p.e., {[(mol de 5-cianovaleramida)x(1 H₂O)]+[(mol de adipamida)x(2 H₂O)]}/[mol of [Ni(0)]]). Las frecuencias de hidratación (TOF) corresponden a los valores de TON divididos por el tiempo (h) de reacción (TON/h).

6.2 Preparación de complejos

6.2.1 Preparación de [(dippe)Ni(σ -HBEt₂)] (10) y [(dippe)₂Ni₂(H)₃][BEt₄] (13) empleando [(dippe)Ni(μ -H)]₂ (1) y una mezcla de LiHBEt₃/BEt₃. A una mezcla de BEt₃ (0.014 mL, 0.096 mmol) y súper-hidruro (0.0115 mL, 0.096 mmol) en THF (10 mL), se agregaron 2 equiv. de **1 (0.0618 g, 0.096 mmol), en una caja de**

guantes. La mezcla se dejó reaccionar por 1h, bajo agitación constante. El disolvente fue entonces removido en vacío dejando un residuo de apariencia aceitosa de color rojo oscuro; el residuo remanente secado en la línea de vacío durante 4h, luego de las cuales se agregó hexano, dando una disolución roja oscura. Esta fue filtrada a través de una columna de alúmina (5 cm), el producto **10** recuperado como la primera fracción en hexano; el producto **13** recuperado después, eluyendo sólo con THF. El disolvente de ambas fracciones fue removido entonces, en la línea de vacío; los residuos remanentes secados a vacío durante 12h ($P < 10^{-4}$ mmHg). Rendimiento de **10**: 26 %. Rendimiento de **13**: 83 %. A. E. (%) para **13**; calculado como $C_{36}H_{87}BNi_2P_4$: C, 55.99; H, 11.35. Encontrado: C, 55.8; H, 11.3. Asignaciones de RMN para **10**, en THF- d_8 : 1H : δ (ppm) -6.96 (*m*, B-H), 1.07 – 1.12 (*m*, 12H, CH_3), 1.14 – 1.24 (*m*, 12H, CH_3), 1.54 – 1.58 (*m*, 4H, CH_2), 2.10 – 2.15 (*m*, 4H, CH). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) 77.52 (*d*, $^2J_{P-P} = 67.8$ Hz), 66.43 (*d*, $^2J_{P-P} = 67.8$ Hz). ^{11}B : δ (ppm) 45.4 (*m*). $^{11}B\{^1H\}$: δ (ppm) 45.4 (*m*). Asignaciones de RMN para **13**, en THF- d_8 : 1H : δ (ppm) -13.31 (*quinteto*, $^2J_{H-P} = 26.67$ Hz, 3H, Ni-H), 1.14 – 1.21 (*m*, 48H, CH_3), 1.94 – 2.03 (*m*, 8H, CH_2), 2.10 – 2.18 (*m*, 8H, CH). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) 98.9 (*s*). ^{31}P : δ (ppm) 98.9 (*q*, $^2J_{P-H} = 26.67$ Hz). ^{11}B : δ (ppm) -17.5 (*s*). $^{11}B\{^1H\}$: δ (ppm) -17.5 (*s*).

6.2.2 Preparación de [(dcype)Ni(σ -HB Et_2)] (11) y [(dcype) $_2$ Ni $_2$ (H) $_3$][B Et_4] (14) empleando [(dcype)Ni(μ -H)] $_2$ (8) y una mezcla de LiHB Et_3 /B Et_3 . A una mezcla de B Et_3 (0.014 mL, 0.096 mmol) y súper-hidruro (0.0115 mL, 0.096 mmol) en THF (10 mL), se agregaron 2 equiv. de **8** (0.0926 g, 0.096 mmol), siguiendo el procedimiento 6.2.1. Rendimiento de **11**: 30 %. Rendimiento de **14**: 84 %. A. E.

(%) para **14**; calculado como $C_{60}H_{119}BNi_2P_4$: C, 65.95; H, 10.97. Encontrado: C, 65.75; H, 10.89. Asignaciones de RMN para **11**, en THF- d_8 : 1H : δ (ppm) -7.0 (*m*, B-H), 1.1 – 2.1 (*m*, 48H, ciclohexilo). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) 72.2 (*d*, $^2J_{P-P} = 77.8$ Hz), 58.3 (*d*, $^2J_{P-P} = 77.8$ Hz). ^{11}B : δ (ppm) 43.32 (*m*). $^{11}B\{^1H\}$: δ (ppm) 43.32 (*m*). Asignaciones de RMN para **14**, en THF- d_8 : 1H : δ (ppm) -13.42 (*quinteto*, $^2J_{H-P} = 26.67$ Hz, 3H, Ni-H), 1.2 – 2.1 (*m*, 96H, ciclohexilo). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) 88.5 (*s*). ^{31}P : δ (ppm) 88.5 (*q*, $^2J_{P-H} = 26.67$ Hz). ^{11}B : δ (ppm) -17.5 (*s*). $^{11}B\{^1H\}$: δ (ppm) -17.5 (*s*).

6.2.3 Preparación de $[(dtbpe)Ni(\sigma-HBEt_2)]$ (**12**) y $[(dtbpe)_2Ni_2(H)_3][BEt_4]$ (**15**)

empleando $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$ (**9**) y una mezcla de LiHBEt₃/BEt₃. A una mezcla de (0.014 mL, 0.096 mmol) y súper-hidruro (0.0115 mL, 0.096 mmol) en THF (10 mL), se agregaron 2 equiv. de **9** (0.0726 g, 0.096 mmol), siguiendo el procedimiento 6.2.1. Rendimiento de **12**: 21 %. Rendimiento de **15**: 83 %. A. E. (%) para **15**; calculado como $C_{44}H_{103}BNi_2P_4$: C, 59.75; H, 11.73. Encontrado: C, 59.63; H, 11.71. Asignaciones de RMN para **12**, en THF- d_8 : 1H : δ (ppm) -7.5 (*m*, B-H), 1.3 (*s*, 36H, CH₃), 1.5 – 1.6 (*m*, 4H, CH₂). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) 95.9 (*d*, $^2J_{P-P} = 63.9$ Hz), 84.1 (*d*, $^2J_{P-P} = 63.9$ Hz). ^{11}B : δ (ppm) 48 (*m*). $^{11}B\{^1H\}$: δ (ppm) 48 (*m*). Asignaciones de RMN para **15**, en THF- d_8 : 1H : δ (ppm) -15.5 (*quinteto*, $^2J_{H-P} = 26.52$ Hz, 2H, Ni-H), 1.3 (*s*, 72H, CH₃), 1.5 – 1.6 (*m*, 8H, CH₂). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) 110.1 (*s*). ^{31}P : δ (ppm) 110.1 (*q*, $^2J_{H-P} = 26.52$ Hz). ^{11}B : δ (ppm) -17.5 (*s*). $^{11}B\{^1H\}$: δ (ppm) -17.5 (*s*).

6.2.4 Preparación directa de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ (10**) empleando $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (**1**) y $(\text{HBEt}_2)_2$.** A una mezcla de BEt_3 (0.058 mL, 0.4 mmol) y $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (0.019 mL, 0.2 mmol) en THF (5 mL) se agregaron 3 equiv. de **1** (0.1874 g, 0.3 mmol), a temperatura ambiente. La mezcla se dejó reaccionar bajo agitación por un periodo de 1h, luego del cual fue filtrada a través de una columna de alúmina (5 cm); el disolvente fue removido a vacío y el residuo remanente secado a vacío por 12h ($P < 10^{-4}$ mmHg). Rendimiento de **10**: 12 %.

6.2.5 Preparación directa de $[(\text{dcype})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ (11**) empleando $[(\text{dcype})\text{NiH}]_2$ (**8**) y $(\text{HBEt}_2)_2$.** A una mezcla de BEt_3 (0.058 mL, 0.4 mmol) y $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (0.019 mL, 0.2 mmol) en THF, se agregaron 3 equiv. de **8** (0.2807 g, 0.3 mmol) siguiendo el procedimiento 6.2.4. Rendimiento de **11**: 15 %.

6.2.6 Preparación directa de $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ (12**) empleando $[(\text{dtbpe})\text{NiH}]_2$ (**9**) y $(\text{HBEt}_2)_2$.** A una mezcla de BEt_3 (0.058 mL, 0.4 mmol) y $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (0.019 mL, 0.2 mmol) en THF, se agregaron 3 equiv. de **9** (0.22 g, 0.3 mmol) siguiendo el procedimiento 6.2.4. Rendimiento de **12**: 10 %.

6.2.7 Preparación de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\sigma\text{-HBEt}_2)]$ (10**) y $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\text{H})_3][\text{BEt}_4]$ (**13**) empleando $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ (**22**) y LiHBEt_3 .** A una disolución del complejo **20** (1 g, 2.551 mmol) en THF (10 mL) se agregó súper-hidruro (6.37 mL, 6.37 mmol) a temperatura ambiente. La adición se hizo por goteo y con agitación constante; la disolución cambiando gradualmente de naranja a rojo oscuro, con constante evolución de $\text{H}_{2(g)}$ mismo que fue ventilado a la caja de guantes. La mezcla se dejó reaccionar por 1h luego de la cual, la disolución fue filtrada a través de un dedo de

alúmina neutra (2 cm) pre-eluida con THF. El disolvente se removió del filtrado a vacío, dejando un residuo aceitoso de color rojo oscuro. El residuo fue secado en la línea de vacío por un periodo de 4h, al término de lo cual se agregó hexano; la disolución resultante, filtrada a través de alúmina siguiendo el procedimiento 6.2.1. Rendimiento de **10**: 7 %. Rendimiento de **13**: 58 %.

6.2.8 Preparación de [(dcype)Ni(σ -HBet₂)] (11) y [(dcype)₂Ni₂(H)₃][Bet₄] (14) empleando [(dcype)NiCl₂] (31) y LiHBet₃. El procedimiento se llevó a cabo siguiendo el mismo descrito en 6.2.7, empleando **31** (1 g, 1.81 mmol) y súper-hidruro (4.52 mL, 4.52 mmol). Rendimiento de **11**: 10 %. Rendimiento de **14**: 65 %.

6.2.9 Preparación de [(dtbpe)Ni(σ -HBet₂)] (12) y [(dtbpe)₂Ni₂(H)₃][Bet₄] (15) empleando [(dtbpe)NiCl₂] (32) y LiHBet₃. El procedimiento se llevó a cabo siguiendo el mismo descrito en 6.2.7, empleando **32** (1 g, 2.231 mmol) y súper-hidruro (5.57 mL, 5.57 mmol). Rendimiento de **12**: 6 %. Rendimiento de **15**: 60 %.

6.2.10 Preparación de [(dippe)Ni{ η^2 -N,C-(CH₂)₂-CN}] (18). A una disolución de **1** (0.100 g, 0.156 mmol) en THF (5 mL), se agregaron 2 equiv. of SuN (0.025 g, 0.312 mmol). La mezcla resultó en la rápida evolución de H_{2(g)} y un evidente cambio de color de rojo a amarillo oscuro. El sistema se mantuvo bajo agitación por los siguientes 15 min, hasta la total evolución del gas que se ventiló a la caja de guantes. La disolución remanente se llevó a sequedad en la línea de vacío, dejando un residuo café que fue secado por las siguientes 6h (P < 30 mTorr). Rendimiento de **18**: 96 % (0.124 g, 0.298 mmol) de un sólido café. Asignaciones de RMN para **18**, en THF-d₈: ¹H: δ (ppm) 3.1 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.8 (t, ³J =

7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.1 (*septuplete ancho*, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH), 2.03 (*septuplete ancho*, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH), 1.6 (*m*, 4H, CH₂), 1.2 – 1.05 (*m*, 24H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 164.6 (*dd*, $J_1 = ^2J_{\text{C-P-trans}} = 29$ Hz, $J_2 = ^2J_{\text{C-P-cis}} = 9$ Hz, –CN coordinado), 119.3 (*s*, –CN no coordinado), 26.5 (*t*, $^1J_{\text{C-P}} = 17.6$ Hz, CH), 25.07 (*dd*, $J_1 = 17.8$ Hz, $J_2 = 5$ Hz, CH₂), 22.4 (*dd*, $J_1 = 21.4$ Hz, $J_2 = 19.9$ Hz, CH₂), 20.5 (*dd*, $J_1 = 19.9$ Hz, $J_2 = 15.4$ Hz, CH₂), 19.6 (*d*, $^2J_{\text{C-P}} = 8$ Hz, CH₃), 19.2 (*d*, $^2J_{\text{C-P}} = 7.8$ Hz, CH₃), 18.7 (*d*, $^2J_{\text{C-P}} = 3.1$ Hz, CH₃), 18.6 (*d*, $^2J_{\text{C-P}} = 1.8$ Hz, CH₃), 15.8 (*d ancho*, $J = 4.6$ Hz, CH₂). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 84.4 (*d ancho*, $^2J = 68$ Hz), 70.1 (*d ancho*, $^2J = 68$ Hz).

6.2.11 Preparación de [(dippe)Ni $\{\eta^2\text{-N,C-(CH}_2\text{)}_4\text{-CN}\}]$ (19**).** La preparación de **17** se llevó a cabo siguiendo el procedimiento 6.2.10, agregando 2 equiv. de AdN (36 μL , 0.316 mmol) a una disolución de **1** (0.100 g, 0.156 mmol) en THF (5 mL). Rendimiento de **19**: 95 % (0.131 g, 0.295 mmol) de sólido café. Asignaciones de RMN para **19**, en THF-*d*₈: ^1H : δ (ppm) 2.8 (*m*, 2H, CH₂), 2.4 (*t ancho*, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH₂), 2.1 – 1.97 (*m ancho*, 4H, CH), 1.85 (*quinteto ancho*, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH₂), 1.77 (*quinteto ancho*, $^3J = 7$ Hz, 2H, CH₂), 1.59 (*m*, 4H, CH₂), 1.2 – 1.03 (*m*, 24H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 165.7 (*dd*, $J_1 = ^2J_{\text{C-P-trans}} = 25.5$ Hz, $J_2 = ^2J_{\text{C-P-cis}} = 9.5$ Hz, –CN coordinado), 120.3 (*s*, –CN no coordinado), 30.7 (*t*, $^1J_{\text{C-P}} = 15$ Hz, CH), 28.2 (*d ancho*, $^3J_{\text{C-P}} = 3.3$ Hz, CH₂), 25.7 – 25.2 (*m*, CH), 25.7 (*s ancho*, CH₂), 24.95 (*s*, CH₂), 23.3 (*t ancho*, $^1J_{\text{C-P}} = 20.5$ Hz, CH₂ puente), 21.45 (*dd*, $^1J_{\text{C-P}} = 19.5$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 15.5$ Hz, CH₂ puente), 20.5 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 8.3$ Hz, CH₃), 20.2 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 8$ Hz, CH₃), 19.7 (*d ancho*, $^3J_{\text{C-P}} = 3.4$ Hz, CH₃), 19.5 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 1.6$ Hz, CH₃), 17.05 (*s*, CH₂). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 80.5 (*d ancho*, $^2J = 74$ Hz), 65.9 (*d ancho*, $^2J = 74$ Hz). La adición de menos de 2 equiv. de AdN (p.e., 1 equiv, 18 μL , 0.158 mmol) a una disolución

de **1** (0.100 g, 0.156 mmol) en THF (5 mL), resultó en la formación de mezclas de **19** y la especie doblemente coordinada, **33**, [{"(dippe)Ni} $\{\eta^2-$, $\eta^2-N,C-(1,4-(CN)_2-$ butane}]. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **33**: δ (ppm) 80.1 (*d* ancho, $^2J = 76.6$ Hz), 65.5 (*d* ancho, $^2J = 76.6$ Hz).

6.2.12 Preparación de [(dippe)Ni $\{\eta^2-N,C-(CH_2)_4-CONH_2\}$] (20**).** A una disolución de **1** (0.100 g, 0.156 mmol) en THF (5 mL) se agregaron 2 equiv. de 5-cyanovaleramida (0.0394 g, 0.312 mmol). La mezcla reaccionó de forma inmediata, liberando una cantidad importante de $\text{H}_{2(g)}$; la disolución cambiando de una coloración roja a amarilla oscura. Un sólido beige precipitó asimismo. El disolvente fue removido en vacío; el residuo sólido remanente, redisolto en metanol y recristalizado goteando una mezcla 1:1 (v/v) de THF y tolueno, en la caja. El sólido fue secado a vacío ($P < 30$ mTorr), por 6h. Rendimiento de **20**: 85 % (0.0612 g, 0.132 mmol) de cristales amarillos. Asignaciones de RMN para **20**, en THF- d_8 : ^1H : δ (ppm) 6.85 (*s* ancho, 1H, NH), 6.3 (*s* ancho, 1H, NH), 2.8 (*m*, 2H, CH_2), 2.37 (*t* ancho, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.17 (*quinteto* ancho, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.1 – 1.95 (*m*, 4H, CH), 1.73 (*m*, 2H, CH_2), 1.7 – 1.6 (*m*, 4H, CH_2), 1.2 – 1.01 (*m*, 24H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 177.5 (*s*, carbonilo no coordinado), 169.2 (*dd* ancho, $J_1 = ^2J_{\text{C-P-trans}} = 19.3$ Hz, $J_2 = ^2J_{\text{C-P-cis}} = 8.3$ Hz, $-\text{CN}$ coordinado), 38.6 (*s* ancho, CH_2), 37.6 (*s* ancho, CH_2), 34.1 (*t* ancho, $J = 14.5$ Hz), 31.4 (*s* ancho, CH_2), 28.9 – 28.1 (*m*, CH), 25.7 (*t* ancho, $^1J_{\text{C-P}} = 22.8$ Hz, CH_2 puente), 23.9 (*t* ancho, $^1J_{\text{C-P}} = 17.3$ Hz, CH_2 puente), 23 – 22.6 (*m*, CH_3), 22.1 – 21.9 (*m*, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 81.2 (*d* ancho, $^2J = 74.5$ Hz), 66.6 (*d* ancho, $^2J = 74.5$ Hz).

6.2.13 Preparación de *cis*-[Ir(H)(η^1 -CH₂CN)(PMe₃)₄]Cl (23**).** El complejo de iridio(I), **6**, (0.050 g, 0.094 mmol) fue disuelto en AN (1 mL) a temperatura ambiente; el resultado de esto, la formación de una disolución de color amarillo pálido. La adición de tolueno resultó en la precipitación de un sólido blanco de apariencia cristalina que fue separado de las aguas madres de reacción por filtración simple empleando vidrio sinterizado. El sólido fue entonces lavado con éter etílico (3 x 10 mL) y secado a vacío por 12h (P < 30 mTorr). Rendimiento de **23**: 56.6 % de cristales incoloros. A. E. (%) para **23**; calculado como C₁₄H₃₉Cl₁Ir₁N₁P₄: C, 29.34; H, 6.86; N, 2.44. Encontrado: C, 29.07; H, 6.92; N, 2.19. HRMS-ES⁺ para **23**; masa teórica calculada como C₁₄H₃₉¹⁹¹Ir₁N₁P₄ ([M]⁺): 536.16336 Da. Encontrada: 536.16334 Da; Delta (ppm): -0.03. Asignaciones de RMN para **23** en AN-d₃, ¹H: δ (ppm) 1.75 (*d*, ²J_{H-P} = 3.2 Hz, 18H, fosfinas mutuamente *trans*), 1.74 (*d*, ²J_{H-P} = 2.4 Hz, 9H, PMe₃ *trans* a hidruro), 1.46 (*d*, ²J_{H-P} = 8 Hz, 9H, PMe₃ *trans* a -CH₂CN), 1.27 (*tddd*, J₁ = 7.5 Hz, J₂ = 9 Hz, J₃ = 6 Hz, J₄ = 3 Hz, 2H, -CH₂CN), -13.2 (*ddt*, J₁ = ²J_{H-P-trans} = 132 Hz, J₂ = ²J_{H-P-cis-a} = 21 Hz, J₃ = ²J_{H-P-cis-b} = 16 Hz, 1H, Ir-H). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 133.24 (*ddd*, J₁ = ³J_{C-P-trans} = 10.7 Hz, J₂ = ³J_{C-P-cis-a} = 3 Hz, J₃ = ³J_{C-P-cis-b} = 1.7 Hz, -CN), 23.76 (*ddd*, J₁ = ¹J_{C-P} = 35 Hz, J₂ = ³J_{C-P-cis-a} = 3.5 Hz, J₃ = ³J_{C-P-cis-b} = 2 Hz, PMe₃ *trans* a hidruro), 21.1 (*tdt*, J₁ = ¹J_{C-P} = ³J_{C-P-trans-PMe3} = 19.9 Hz, J₂ = ³J_{C-P-cis-a} = 3.15 Hz, J₃ = ³J_{C-P-cis-b} = 1.7 Hz, fosfinas mutuamente *trans*), 18.75 (*dq*, J₁ = ¹J_{C-P} = 29.3 Hz, J₂ = J₃ = J₄ = J₅ = 1.7 Hz, PMe₃ *trans* a -CH₂CN), -32.9 (*ddd*, J₁ = ²J_{C-P-trans} = 60 Hz, J₂ = ²J_{C-P-cis-a} = 5 Hz, ²J_{C-P-cis-b} = 2.3 Hz, -CH₂-). ³¹P: δ (ppm) -53.4 (*m*, fosfinas mutuamente *trans*), -59.2 (*m*, PMe₃ *trans* a -CH₂CN), -60.5 (*d* ancho, ²J_{P-H-trans} = 132 Hz, PMe₃

trans to hidruro). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) -53.4 (*t*, $J = 19.8$ Hz, fosfinas mutuamente *trans*), -59.2 (*dt*, $J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 20.2$ Hz, PMe_3 *trans* a $-\text{CH}_2\text{CN}$), -60.55 (*dtd*, $J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 19.6$ Hz, $J_3 = 4.9$ Hz, PMe_3 *trans* a hidruro).

6.2.14 Preparación de *cis*-[Ir(D)(η^1 - CD_2CN)(PMe_3) $_4$]Cl (24**).** El complejo **24** se preparó a partir de **6** (0.050g, 0.093 mmol) utilizando AN- d_3 (1 mL), a temperatura ambiente, siguiendo el procedimiento 6.2.13. Rendimiento de **24**: 54.7 % de cristales incoloros. A. E. (%) para **24**; calculado como $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{D}_3\text{ClIr}_1\text{N}_1\text{P}_4$: C, 29.19; H, 7.35, N, 2.43. Encontrado: C, 29.14; H, 6.85; N, 2.14. MS-ES $^+$ de **24**; encontrada para $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{D}_3\text{Ir}_1\text{N}_1\text{P}_4$ ($[\text{M}]^+$): 541.1 Da. Asignaciones de RMN para **24** en AN- d_3 , ^1H : δ (ppm) 1.75 (*d*, $^2J_{\text{H-P}} = 3.6$ Hz, 18H, fosfinas mutuamente *trans*), 1.74 (*d*, $^2J_{\text{H-P}} = 2.0$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* a deuteruro), 1.45 (*d*, $^2J_{\text{H-P}} = 8.0$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* a $-\text{CD}_2\text{CN}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 133.2 (*dd*, $J_1 = ^3J_{\text{C-P-trans}} = 10.5$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, $-\text{CN}$), 23.7 (*d*, $^1J_{\text{C-P}} = 35$ Hz, PMe_3 *trans* a deuteruro), 21.1 (*t*, $^1J_{\text{C-P}} = ^3J_{\text{C-P-trans-PMe}_3} = 19.8$ Hz, fosfinas mutuamente *trans*), 18.7 (*d*, $^1J_{\text{C-P}} = 29.7$ Hz, PMe_3 *trans* a $-\text{CD}_2\text{CN}$), -32.9 (*m* ancho, $-\text{CD}_2-$). ^{31}P : δ (ppm) -52.5 (*m*, fosfinas mutuamente *trans*), -58.3 (*m*, PMe_3 *trans* a $-\text{CD}_2\text{CN}$), -59.6 (*m*, PMe_3 *trans* a deuteruro). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) -52.5 (*t*, $J = 20$ Hz, fosfinas mutuamente *trans*), -58.3 (*q*, $J = 19.5$ Hz, PMe_3 *trans* to $-\text{CD}_2\text{CN}$), -59.6 (*tq*, $J^t = 75$ Hz, $J^q = 19.6$ Hz, PMe_3 *trans* a deuteruro). $^{31}\text{P}\{^1\text{H} + ^2\text{H}\}$: δ (ppm) -52.5 (*t*, $J = 20$ Hz, fosfinas mutuamente *trans*), -58.3 (*q*, $J = 19.5$ Hz, PMe_3 *trans* a $-\text{CD}_2\text{CN}$), -59.6 (*q*, $J = 19$ Hz, PMe_3 *trans* a deuteruro). RMN $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ en AN: δ (ppm) 1.23 (*s* ancho, 2D, $-\text{CD}_2-$), -13.1 (*dq* ancho, $^2J_{\text{D-P-trans}} = 20.5$ Hz, $^2J_{\text{D-P-cis}} = 2.6$ Hz, 1D, Ir-D).

6.2.15 Preparación de *cis*-[Ir(H)(κ^1 -N(H)C(O)Me)(PMe₃)₄]Cl (25**).** A una suspensión de **6** (0.050 g, 0.094 mmol) en THF (1 mL), se agregó acetamida cristalina (0.006 g, 0.094 mmol), a temperatura ambiente. La mezcla se dejó reaccionar por 72h, tiempo durante el cual la suspensión gradualmente cambió de naranja a blanca. El residuo blanco final fue entonces disuelto por adición de AN y recristalizado agregando tolueno; el producto recuperado por filtración, lavado con THF (3 x 20 mL) y secado a vacío durante la noche. Rendimiento de **25**: 54.7 % de cristales incoloros. A. E. (%) para *cis*-[Ir(H)(κ^1 -N(H)C(O)Me)(PMe₃)₄]Cl·H₂O (**25**·H₂O); calculado como C₁₄H₄₃Cl₁Ir₁N₁O₂P₄: C, 27.61; H, 7.12, N, 2.30. Encontrado: C, 27.58; H, 7.17; N, 2.13. Una segunda preparación del complejo **25**, recristalizando antes la acetamida de THF caliente, permitió remover agua de cristalización. A. E. (%) para **25**; calculado como C₁₄H₄₁Cl₁Ir₁N₁O₁P₄: C, 28.45; H, 6.99, N, 2.37. Encontrado: C, 28.80; H, 7.11; N, 2.36. HRMS-ES⁺ para **25**; masa teórica calculada como C₁₄H₄₁¹⁹¹Ir₁N₁O₁P₄·([M]⁺): 554.17392 Da. Encontrada: 554.17394 Da; Delta (ppm): 0.03. Asignaciones de RMN para **25** en AN-d₃, ¹H: δ (ppm) 3.9 (s ancho, 1H, -N(H)), 1.95 (s ancho, 3H, -Me), 1.7 (*d* ancho, ²J_{H-P} = 9.2 Hz, 9H, PMe₃ *trans* a hidruro), 1.6 (*m* ancho, 18H, fosfinas mutuamente *trans*), 1.5 (*d* ancho, ²J_{H-P} = 8 Hz, 9H, PMe₃ *trans* a -N(H)C(O)Me), -11.3 (*d* ancho, ²J_{H-P-trans} = 143 Hz, 1H, Ir-H). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.2 (*d* ancho, ³J_{C-P-trans} = 3.8 Hz, carbonilo), 25.7 (*d*, ⁴J_{C-P-trans} = 4.7 Hz, -Me), 23.5 (*d*, ¹J_{C-P} = 43 Hz, PMe₃ *trans* a hidruro), 20.56 (*td*, ¹J_{C-P} = ³J_{C-P-trans-PMe3} = 19.8 Hz, ³J_{C-P-cis} = 3.9 Hz, fosfinas mutuamente *trans*), 19.01 (*d*, ¹J_{C-P} = 28.5 Hz, PMe₃ *trans* a -N(H)C(O)Me). ³¹P: δ (ppm) -45.7 (*m*, fosfinas mutuamente *trans*), -56.6 (*m*, PMe₃ *trans* a -

$N(H)C(O)Me$), -57.3 (*m*, PMe_3 *trans* a hidruro). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) -45.7 (*m*, fosfinas mutuamente *trans*), -56.64 (*m*, PMe_3 *trans* a $-N(H)C(O)Me$), -57.29 (*m*, PMe_3 *trans* a hidruro).

6.2.16 Preparación de *cis*- $[Ir(H)(\kappa^1-N-1-(NH)-4-(CN)-benzeno)(PMe_3)_4]Cl$

(26). A una suspensión de **6** (0.050 g, 0.094 mmol) en THF (1 mL) a temperatura ambiente, se agregó *p*-aminobenzonitrilo (0.011 g, 0.094 mmol), siguiendo el procedimiento 6.2.15. La mezcla se dejó bajo agitación por 12h, durante las cuales cambió de una coloración naranja a una blanca; la recristalización del producto blanco, efectuada siguiendo el mismo procedimiento que el llevado a cabo en el caso del complejo **25**. Rendimiento de **26**: 41 % de cristales incoloros. A. E. (%) para **26**; calculado como $C_{19}H_{42}Cl_1Ir_1N_2P_4$: C, 35.10; H, 6.51, N, 4.31. Encontrado: C, 35.32; H, 6.48; N, 4.94. HRMS-ES⁺ para **26**; masa teórica calculada como $C_{19}H_{42}^{191}Ir_1N_2P_4 \cdot ([M]^+)$: 613.18991 Da. Encontrada: 613.19043 Da; Delta (ppm): 0.85. Asignaciones de RMN para **26** en $AN-d_3$, 1H : δ (ppm) 7.23 (*dd*, $J_1 = 8.8$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, 1H, Ar), 7.01 (*dd*, $J_1 = 8.8$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, 1H, Ar), 6.6 (*dd*, $J = 8.8$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 1H, Ar), 6.51 (*dd*, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 1H, Ar), 2.0 (s ancho, 1H, $-NH$), 1.77 (*d*, $^2J_{H-P} = 9.6$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* a hidruro), 1.6 (*d*, $^2J_{H-P} = 7.6$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* a $-N(H)C_6H_4CN$), 1.56 (*t*, $^2J_{H-P} = ^4J_{H-P-trans-PMe_3} = 3.5$ Hz, 18H, fosfinas mutuamente *trans*), -11.52 (*dq*, $^2J_{H-P-trans} = 139$ Hz, $^2J_{H-P-cis} = 18.4$ Hz, 1H, Ir-H). $^{13}C\{^1H\}$: δ (ppm) 161.7 (s, *ipso*- $N(H)$), 135.1 (s, CH, Ar), 133.7 (s, CH, Ar), 123.2 (s, CH, $-CN$), 115.6 (s, CH, Ar), 115.2 (s, CH, Ar), 91.5 (s, *ipso*- CN), 23.45 (*d*, $^1J_{C-P} = 40.6$ Hz, PMe_3 *trans* a hidruro), 20.6 (*td*, $^1J_{C-P} = ^3J_{C-P-trans-PMe_3} = 19.6$ Hz, fosfinas mutuamente *trans*), 18.0 (*d*, $^1J_{C-P} = 29$ Hz, PMe_3 *trans* a $-N(H)C_6H_4CN$).

^{31}P : δ (ppm) -45 (*m*, fosfinas mutuamente *trans*), -55.8 (*d* ancho, $^2J_{\text{P-H-trans}} = 139$ Hz, PMe_3 *trans* a hidruro), -57.3 (*m*, PMe_3 *trans* a $-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) -45 (*t* ancho, $J = 19.8$ Hz, fosfinas mutuamente *trans*), -55.8 (*q*, $J = 19.1$ Hz, PMe_3 *trans* a hidruro), -57.3 (*q*, $J = 19.6$ Hz, PMe_3 *trans* a $-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

6.2.17 Reacción entre $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**6**) y *p*-cianofenol: activación del enlace

O–H precediendo intercambio aniónico. A una suspensión del complejo **6** (0.050 g, 0.094 mmol) en THF (1 mL) se agregó *p*-cianofenol (0.022 g, 0.188 mmol), a temperatura ambiente; la suspensión cambiando del color naranja distintivo a uno blanco, en 15 min con agitación. En tal punto se agregó AN a la mezcla, con el interés de recrystalizar el producto, de acuerdo con lo descrito para el complejo **26**, la adición de tolueno a la disolución resultante, llevando a la precipitación de la mezcla de productos: *cis*- $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^1\text{-O-4-(CN)-benzene})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**27**), *cis*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PMe}_3)_4][\text{OPhCN}]$ (**28**) y *trans*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PMe}_3)_4][\text{OPhCN}]$ (**29**) en una relación aproximada de 8:1:1, con base en el análisis de HRMS-ES⁺ y RMN de ^1H de la mezcla cruda, disuelta en AN. ***cis*- $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^1\text{-O-4-(CN)-benzene})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**27**)**, HRMS-ES⁺ para **27**; masa teórica calculada de acuerdo con $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{O}_1\text{N}_1^{191}\text{Ir}_1\text{P}_4 \cdot ([\text{M}]^+)$: 614.17573 Da. Encontrada: 614.17392 Da; Delta (ppm): 2.94. Asignaciones de RMN para **27** en AN-*d*₃, ^1H : δ (ppm) 7.35 (*d* ancho, $J = 8.5$ Hz, 2H, Ar), 6.71 (*d* ancho, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 1.78 (*d* ancho, $^2J_{\text{H-P}} = 10$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* a hidruro), 1.59 (*d* ancho, $^2J_{\text{H-P}} = 8.5$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* a $-\text{OHPPhCN}$), 1.56 (*t* ancho, $^2J_{\text{H-P}} = ^4J_{\text{H-P-trans-PMe}_3} = 3.5$ Hz, 18H, fosfinas mutuamente *trans*), -11.04 (*dq*, $^2J_{\text{H-P-trans}} = 144$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 18.5$ Hz, 1H, Ir–H). ^{31}P : δ (ppm) -39.3 (*m*, fosfinas mutuamente *trans*), -45.5 (*d* ancho, $^2J_{\text{P-H-trans}}$

= 144 Hz, PMe₃ *trans* a hidruro), -46.9 (*m*, PMe₃ *trans* a -OHPPhCN). ³¹P{¹H}: δ (ppm) -39.34 (*td* parcialmente resuelto, *J*₁ = 20.4 Hz, *J*₂ = 4.2 Hz, fosfinas mutuamente *trans*), -45.5 (*m*, PMe₃ *trans* a hidruro), -46.87 (*dt* parcialmente resuelto, *J*₁ = 19 Hz, *J*₂ = 5.2 Hz, PMe₃ *trans* a -OHPPhCN). **cis-[Ir(Cl)(H)(PMe₃)₄][OPhCN] (28)**, HRMS-ES⁺ para **28**; masa teórica calculada de acuerdo con C₁₂H₃₇³⁵Cl₁¹⁹³Ir₁P₄·([M]⁺): 531.11583. Encontrada: 531.11557; Delta (ppm): -0.48. Asignaciones de RMN para **28** en AN-*d*₃, ¹H: δ (ppm) 7.35 (*d* ancho, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar), 6.71 (*d* ancho, *J* = 9 Hz, 2H, Ar), 1.78 (*d* ancho, ²*J*_{H-P} = 10 Hz, 9H, PMe₃ *trans* a hidruro), 1.74 (*m*, PMe₃ *trans* a -Cl), 1.56 (*t* ancho, ²*J*_{H-P} = ⁴*J*_{H-P-trans-PMe3} = 3.5 Hz, 18H, fosfinas mutuamente *trans*), -11.8 (*dq*, ²*J*_{H-P-trans} = 148 Hz, ²*J*_{H-P-cis} = 18.5 Hz, 1H, Ir-H). ³¹P: δ (ppm) -39.3 (*m*, fosfinas mutuamente *trans*), -45.5 (*d* ancho, ²*J*_{P-H-trans} = 148 Hz, PMe₃ *trans* a hidruro), -53.4 (*tg*, *J* = 9.8 Hz, PMe₃ *trans* a -Cl). ³¹P{¹H}: δ (ppm) -39.34 (*td*, *J*₁ = 20.4 Hz, *J*₂ = 4.2 Hz, fosfinas mutuamente *trans*), -45.5 (*m*, PMe₃ *trans* a hidruro), -53.44 (*tqd*, *J*₁ = 18.5 Hz, *J*₂ = 5.5 Hz, *J*₃ = 1.6 Hz, PMe₃ *trans* a -Cl). **trans-[Ir(Cl)(H)(PMe₃)₄][OPhCN] (29)**, HRMS-ES⁺ para **29**; masa teórica calculada de acuerdo con C₁₂H₃₇³⁵Cl₁¹⁹³Ir₁P₄·([M]⁺): 531.11583 Da. Encontrada: 531.11557 Da; Delta (ppm): -0.48. Asignaciones de RMN para **29** en AN-*d*₃, ¹H: δ (ppm) 7.35 (*d* ancho, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar), 6.71 (*d* ancho, *J* = 9 Hz, 2H, Ar), 1.56 (*s* ancho, PMe₃), -21.66 (*quinteto*, ²*J*_{H-P-cis} = 14.4 Hz, 1H, Ir-H). ³¹P: δ (ppm) -45.4 (*m*, PMe₃). ³¹P{¹H}: δ (ppm) -45.42 (*s* ancho, PMe₃).

6.2.18 Preparación de [Ir(O₂)(PMe₃)₄]Cl (7). A una suspensión de **6** (0.050 g, 0.094 mmol) en THF (5 mL) se burbujó aire seco (Linde-Praxair), a -78 °C por un

periodo de 1h, con agitación continua. El burbujeo se suspendió después de este tiempo; el sistema cerrado y puesto a reaccionar por las siguientes 24h; durante las cuales, la suspensión cambió gradualmente de naranja a blanco. El volumen de disolvente se redujo a un tercio y el polvo suspendido disuelto *in situ* agregando AN, lo que llevó a la formación de una disolución verdosa. A esta se agregó tolueno, lo que llevó a la precipitación de cristales, mismos que se separaron de las aguas madres de reacción mediante filtración simple. Los cristales fueron entonces lavados con hexano (3 x 10 mL) y THF frío (3 x 10 mL) y secados a vacío por 1h. Rendimiento de **7**: 51.7 % de cristales verdosos. A. E. (%) para **7** calculado como $C_{12}H_{36}Cl_1Ir_1O_2P_4$: C, 25.56; H, 6.43. Encontrado: C, 25.75; H, 6.32. HRMS-ES⁺ para **7**; masa teórica calculada como $C_{12}H_{36}^{191}Ir_1O_2P_4 \cdot ([M]^+)$: 527.12664 Da. Encontrada: 527.12671 Da; Delta (ppm): 0.14. Asignaciones de RMN para **7** en AN-*d*₃, ¹H: δ (ppm) 1.76 (*d*, ²J_{H-P} = 9.8 Hz, 18H, PMe₃ *trans* a oxígeno), 1.46 (*t*, ²J_{H-P} = ⁴J_{H-P-trans-PMe3} = 3.9 Hz, 18H, fosfinas mutuamente *trans*). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 21.26 (*d*, ¹J_{C-P} = 37.5 Hz, PMe₃ *trans* a oxígeno), 13.58 (*t*, ¹J_{C-P} = ³J_{C-P-trans-PMe3} = 19.7 Hz, fosfinas mutuamente *trans*). ³¹P{¹H}: δ (ppm) -27.62 (*t*, J = 16.4 Hz, PMe₃ *trans* a oxígeno), -51.25 (*t*, J = 16.4 Hz, fosfinas mutuamente *trans*).

6.3 Estudios de reactividad

6.3.1 Reacción entre LiHBEt₃ y BEt₃: formación de (HBEt₂)₂ y LiBEt₄. A una disolución incolora de súper-hidruro (0.0115 mL, 0.096 mmol) en THF-*d*₈ se agregó 1 equiv. de BEt₃ (0.014 mL, 0.096 mmol), a temperatura ambiente y bajo agitación. Asignaciones de RMN para (HBEt₂)₂ y LiBEt₄. ¹H: δ (ppm) 1.02 – 0.95

(*m*, BEt₃), 0.95 – 0.78 (*m*, (HBEt₂)₂), 0.59 (*tq* de intensidad 1:1:1:1, 12H, B–CH₂–CH₃, *J*(CH₃,B) = 2.99 Hz), -0.195 (*qq* de intensidad 1:1:1:1, 8H, B–CH₂, *J*(CH₂,B) = 4.19 Hz). ¹¹B{¹H}: δ (ppm) 70.7 (*m*, BEt₃), 37.72 (*m*, (HBEt₂)₂), -17.5 (*s*, LiBEt₄).

6.3.2 Reacción entre [(dippe)Ni(μ–H)]₂ (1) y BN ó AN en D₂O: evaluación de la estabilidad de los complejos de níquel(0), [(dippe)Ni(η²–N,C–Ph)] (2) y [(dippe)Ni(η²–N,C–Me)] (4) en medio acuoso. A una disolución de [(dippe)Ni(μ–H)]₂, **1**, (0.030 g, 0.046 mmol) en D₂O se agregaron 2 equiv. del mononitrilo correspondiente (BN: 0.010 mL, 0.098 mmol, AN: 0.005 mL, 0.095 mmol), a fin de preparar *in situ* alguno de los complejos de níquel(0), **2** ó **4**. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 5 min, resultando en evolución suave de H_{2(g)}, que fue ventilado por completo a la caja de guantes. Asignaciones de RMN para **2**, en D₂O: ¹H, δ (ppm) 7.8 – 7.3 (fenilo), 2.2 – 0.9 (dippe). ³¹P{¹H}: δ (ppm) 79.25 (*d* ancho, ²J_{P-P} = 68 Hz), 67.25 (*d* ancho, ²J_{P-P} = 68 Hz). Asignaciones de RMN para **4**, en D₂O: ¹H, δ (ppm) 2.4 (*d*, ⁴J_{H-P} = 4.8 Hz, 3H, CH₃), 2.1 – 1.9 (*m*, 4H, CH), 1.65 – 1.5 (*m*, 4H, CH₂), 1.25 – 1 (*m*, 24H, CH₃). ³¹P{¹H}: δ (ppm) 82.2 (*d* ancho, ²J = 77 Hz), 66.8 (*d* ancho, ²J = 77 Hz). Resultados similares fueron obtenidos preparando los complejos **2** y **3** en disolventes orgánicos (THF–*d*₈, tolueno–*d*₈ or dioxano–*d*₈), en la presencia adicional de agua.

6.3.3 Ensayo de inhibición de actividad catalítica en presencia de mercurio elemental: prueba de homogeneidad. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con mezclas de **1** (0.026 g, 0.04 mmol), BN (20 mL, 0.20 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol), o bien con **1** (0.05 g, 0.078 mmol), AN (20

mL, 0.38 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol), agregando a cada uno, dos gotas de mercurio elemental. Las mezclas fueron calentadas a 180 °C con agitación vigorosa, durante 72h; luego de las cuales se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, antes de abrírseles en una campana extractora. Rendimiento de benzamida, luego de purificación: 41 % (9.7105 g, 0.080 mol), con un TON de 993 y un TOF de 14 ciclos por hora. Rendimiento de acetamida, luego de purificación: 4 % (1.0012 g, 0.017 mol), con un TON de 109 y un TOF de 2 ciclos por hora. Ambos resultados son consistentes con aquellos obtenidos en ausencia de mercurio a las mismas condiciones de reacción (ver experimentos 6.4.1.5 y 6.4.1.6). P.f. de benzamida purificada: 131 °C. A. E. (%) de benzamida; calculado como C_7H_7NO : C 69.41, H 5.82, N 11.56. Encontrado: C 69.67, H 6.00, N 11.70. Asignaciones de RMN para benzamida en $CDCl_3$, 1H : δ (ppm) 7.80 (*d* ancho, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH), 7.51 (*t* ancho, $J = 7.2$ Hz, 1H, CH), 7.42 (*t* ancho, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH), 6.47 (*s* ancho, 1H, NH), 6.32 (*s* ancho, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$: δ (ppm) 169.89 (*s*, carbonilo), 133.21 (*s*, ipso), 132.21 (*s*, CH), 128.83 (*s*, CH), 127.55 (*s*, CH). P.f. de acetamida purificada: 78 - 80 °C. A. E. (%) de acetamida; calculado como C_2H_5NO : C 40.67, H 8.53, N 23.71. Encontrado: C 40.73, H 8.70, N 23.88. Asignaciones de RMN para acetamida en $CDCl_3$, 1H : δ (ppm) 5.72 (*s* ancho, 1H, NH), 5.53 (*s* ancho, 1H, NH), 1.95 (*s*, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$: δ (ppm) 173.7 (*s*, carbonilo), 22.80 (*s*, CH_3).

6.3.4 Ensayo de inhibición de actividad catalítica en presencia de Bu_4NI : confirmación de intermediarios neutros. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con mezclas de **1** (0.026 g, 0.04 mmol), BN (20

mL, 0.20 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol), además de Bu₄Ni (0.0612 g, 0.165 mmol) o bien, con **1** (0.0498 g, 0.077 mmol), AN (20 mL, 0.38 mol), agua (5 mL, 0.28 mol) y Bu₄Ni (0.1172 g, 0.32 mmol). Ambas mezclas fueron calentadas a 180 °C durante 72h, conforme a lo descrito en 6.3.3. Rendimiento de benzamida, luego de purificación: 41 % (9.7846 g, 0.081 mol), con un TON de 1000 y un TOF de 14 ciclos por hora. Rendimiento de acetamida, luego de purificación: 4 % (0.9142 g, 0.015 mol), con un TON de 100 y un TOF de 1 ciclo por hora. Ambos resultados son consistentes con aquellos obtenidos en ausencia de Bu₄Ni, a las mismas condiciones de reacción (ver experimentos 6.4.1.5 y 6.4.1.6).

6.3.5 Hidratación de BN empleando [(dippe)Ni(η²-N,C-Ph)] (2) preparado exprofeso: confirmación de intermediarios mononucleares. A un reactor de acero inoxidable se colocó una mezcla de **2** (0.1116 g, 0.26 mmol), BN (2.8 mL, 0.03 mol) y agua (21 mL, 1.17 mol). La mezcla fue calentada a 160 °C con agitación vigorosa como se describió en 6.3.3, durante 72h. Rendimiento de benzamida, luego de purificación: 39 % (1.3022 g, 0.011 mol), con un TON de 41 y un TOF de 1 ciclo por hora. El mismo resultado se obtuvo utilizando el complejo **1** (0.085 g, 0.13 mmol) a las mismas condiciones de reacción; la cantidad correspondiente de **1** en presencia de BN, dando origen a la misma cantidad de catalizador de níquel(0), **2**, *in situ* que aquella utilizada de manera exprofesa en este experimento.

6.3.6 Evaluación del efecto de medio básico sobre la hidratación de BN. A un reactor de acero inoxidable se colocó una mezcla de **1** (0.0264 g, 0.04 mmol), BN (20 mL, 0.20 mol) y 5 mL de una disolución acuosa, no amortiguada, de NaOH a

pH = 10. La mezcla se calentó a 180 °C durante 72h, siguiendo el procedimiento general mencionado para los casos anteriores. Rendimiento de benzamida, luego de purificación: 15 % (3.5133 g, 0.029 mol), con un TON de 354 y un TOF de 5 ciclos por hora. El pH de la fase acuosa remanente fue medido después de llevar a cabo la reacción: un pH de 7 determinado para dicha fase.

6.4 Catálisis: mononitrilos.

6.4.1 Ensayos de catálisis empleando reactores de acero inoxidable.

6.4.1.1 Experimentos de control: ensayo de hidratación de nitrilos en ausencia de catalizadores de níquel(0). Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con mezclas de nitrilo y agua: a) BN (20 mL, 0.20 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol) y b) AN (20 mL, 0.38 mol) y agua (9.5 mL, 0.53 mol); ambas mezclas calentadas a 180 °C con agitación vigorosa durante 72h, siguiendo el procedimiento general. En ninguno de estos casos hubo formación de amida (benzamida o acetamida).

6.4.1.2 Ensayo de hidratación empleando una relación volumétrica alta de agua (90 %vol) y 1 %mol de [Ni(0)], variación de temperatura de proceso.

Reactores de acero inoxidable fueron cargados con una mezcla de **1** (0.080 g, 0.11 mmol; 1 %mol de [Ni(0)]), BN (2.5 mL, 0.02 mol) y agua (20 mL, 1.11 mol); posteriormente los reactores fueron calentados en un caso a 160 y en otro, a 180°C por un periodo de 72h. Rendimiento de benzamida obtenida a 160 °C, luego de purificación: 40% (1.3423 g, 0.011 mol), con un TON de 40 y un TOF de 1 ciclo por hora. Rendimiento de benzamida obtenida a 180 °C, luego de

purificación: 68% (2.0222 g, 0.017 mol), con un TON de 67 y un TOF de 1 ciclo por hora.

6.4.1.3 Ensayo de hidratación empleando una relación volumétrica alta de agua (90 %vol) y 0.04 %mol de [Ni(0)]: variación de temperatura de proceso.

Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con mezclas de **1**, nitrilo y agua: a) **1** (0.0058 g, 0.009 mmol; 0.04 %mol de [Ni(0)]), BN (5 mL, 0.05 mol) y agua (37.5 mL, 2.08 mol), o bien 2) **1** (0.004 g, 0.006 mmol; 0.04 %mol de [Ni(0)]), AN (1.5 mL, 0.03 mol) y agua (11 mL, 0.61 mol); la reactividad de las mezclas resultantes, ensayada a diferentes temperaturas (140 or 160°C), durante un periodo de 72h en todos los casos. Rendimiento de benzamida obtenida a 140 °C, luego de purificación: 6 % (0.3342 g, 0.003 mol), con un TON de 148 y un TOF de 2 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida obtenida a 160 °C, luego de purificación: 14 % (0.8393 g, 0.007 mol), con un TON de 372 y un TOF de 5 ciclos por hora. Rendimiento de acetamida obtenida a 140 °C, luego de purificación: 1 % (0.0122 g, 0.0002 mol), con un TON de 17 y un TOF de 0.2 ciclos por hora. Rendimiento de acetamida obtenida a 160 °C, luego de purificación: 3 % (0.05 g, 0.0008 mol), con un TON de 68 y un TOF de 1 ciclo por hora.

6.4.1.4 Ensayo de hidratación variando la relación volumétrica de agua.

Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con una cantidad constante de **1** (0.0800 g, 0.12 mmol) y mezclas de nitrilo y agua de diferentes proporciones (50 ó 20 %vol): a) BN (10 mL, 0.1 mol) y agua (10 mL, 0.56 mol), o bien b) BN (20 mL, 0.2 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol); resultando en

cargas de níquel(0) de 0.25 y 0.1 %mol, respectivamente. Las dos mezclas fueron calentadas a 180°C durante 72h. Rendimiento de benzamida obtenida al 50 %vol de agua, luego de purificación: 26 % (3.099 g, 0.026 mol), con un TON de 103 y un TOF de 1 ciclo por hora. Rendimiento de benzamida obtenida al 20 %vol de agua, luego de purificación: 19 % (4.5905 g, 0.038 mol), con un TON de 153 y un TOF de 2 ciclos por hora.

6.4.1.5 Ensayo de hidratación de BN empleando una relación volumétrica baja de agua (20 %vol), a 180°C: variación de la carga de catalizador de níquel(0). Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con cantidades constantes de BN (20 mL, 0.20 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol), variando la cantidad del complejo **1** agregado a éstas, a fin de obtener cargas de níquel(0) de 0.04 y 0.01 %mol, respectivamente: a) **1** (0.0262 g, 0.04 mmol) y b) **1** (0.006 g, 0.009 mmol). Ambas mezclas fueron calentadas a 180°C durante 72h. Rendimiento de benzamida obtenida empleando 0.04 %mol de níquel(0), luego de purificación: 41 % (9.6902 g, 0.080 mol), con un TON de 984 y un TOF de 14 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida obtenida empleando 0.01 %mol de níquel(0), luego de purificación: 13 % (3.0471 g, 0.025 mol), con un TON de 1350 y un TOF de 19 ciclos por hora.

6.4.1.6 Ensayo de hidratación de AN empleando una relación volumétrica baja de agua (20 %vol) y una carga de níquel(0) de 0.04 %mol, a 180°C. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con cantidades constantes de **1** (0.050 g, 0.078 mmol; 0.04 %mol de [Ni(0)]), AN (20 mL, 0.38 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol); todas estas, calentadas a 180°C por un

periodo de 72h tanto en ausencia como en presencia de presión adicional de argón (100 y 500 psi). Rendimiento de acetamida obtenida en ausencia de argón, luego de purificación: 4 % (0.909 g, 0.015 mol), con un TON de 99 y un TOF de 1 ciclo por hora. Rendimiento de acetamida obtenida en presencia de argon (tanto a 100 como a 500 psi), luego de purificación: 10 % (2.35 g, 0.04 mol), con un TON de 257 y un TOF de 4 ciclos por hora.

6.4.1.7 Ensayo de hidratación de BN utilizando diferentes precursores de compuestos de níquel(0): evaluación de la hidrofobicidad de los ligantes sobre la eficiencia de la catálisis. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: a) $[(dcype)Ni(\mu-H)]_2$, **6**, (0.035 g, 0.036 mmol; 0.04 %mol de $[Ni(0)]$), BN (20 mL, 0.20 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol) o bien, b) $[(dtbpe)Ni(\mu-H)]_2$, **7**, (0.0262 g, 0.035 mmol; 0.04 %mol de $[Ni(0)]$), BN (20 mL, 0.20 mol) y agua (5 mL, 0.28 mol); ambas mezclas calentadas a 180°C durante 72h. Rendimiento de benzamida obtenida empleando **6**, luego de purificación: 17 % (4.1079 g, 0.034 mol), con un TON de 467 y un TOF de 6 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida obtenida empleando **6**, luego de purificación: 23 % (5.4621 g, 0.045 mol), con un TON de 651 y un TOF de 9 ciclos por hora.

6.4.2 Ensayos de catálisis empleando tubos de Carius: confirmación de reactividad debida únicamente a complejos de níquel(0).

6.4.2.1 Hidratación de BN. A un tubo de Carius se agregó una disolución *neat* del complejo **2**, preparada haciendo reaccionar **1** (0.013 g, 0.020 mmol) con BN (10 mL, 0.10 mol), a temperatura ambiente en una caja de guantes. La disolución

resultante (0.04 %mol de [Ni(0)]) fue vertida cuidadosamente a un tubo de Carius de 30 mL equipado con una válvula de J. Young, utilizando un embudo largo de vidrio borosilicato insertado verticalmente a lo largo del cuello del tubo a fin de facilitar la transferencia de la disolución y evitar el contacto con las paredes internas del tubo. La adición de agua (2.5 mL, 0.14 mol) se realizó a continuación siguiendo el mismo procedimiento. La válvula del tubo fue cerrada en la caja de guantes y su contenido, desgasificado en línea de vacío siguiendo el método de congelamiento *freeze-pump-thaw* en vacío ($P < 30$ mTorr). El tubo de Carius fue sellado a la flama, insertado en un escudo de acero y colocado en un horno de laboratorio donde fue calentado a 180 °C, por un periodo de 72h. Pasado este tiempo, el calentamiento fue suspendido y el tubo dejado enfriar hasta temperatura ambiente, antes de retirarse del horno. El tubo fue abierto con un corte limpio y la benzamida producida, recuperada del interior del tubo. El tubo fue lavado con etanol y la disolución de benzamida resultante, filtrada a través de un dedo de sílica. El disolvente fue removido a presión reducida; la benzamida producida, secada a vacío durante 4h. Rendimiento de benzamida, luego de purificación: 98 % (11.90 g, 0.098 mol), con un TON de 2434 y un TOF de 34 ciclos por hora.

6.4.2.2 Hidratación de AN. La reacción se realizó siguiendo el procedimiento 6.4.2.1, utilizando **1** (0.025 g, 0.039 mmol; 0.04 %mol de [Ni(0)]), AN (10 mL, 0.19 mol) y agua (2.5 mL, 0.14 mol), a 180 °C por un periodo de 72h. Rendimiento de benzamida, luego de purificación: 21 % (2.3639 g, 0.040 mol), con un TON de 516 y un TOF de 7 ciclos por hora.

6.5 Catálisis: dinitrilos.

6.5.1 Ensayo de hidratación catalítica de AdN a 150 y 180 °C. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: **1** (0.012 g, 0.019 mmol; 0.04 mol% of [Ni(0)]), AdN (5 mL, 0.045 mol) y agua (1.8 mL, 0.10 mol), las mezclas calentadas a 150 y 180 °C durante 24h. Un residuo blanco fue recuperado de ambos reactores empleando lavados con etanol caliente; mismo que fue purificado por cromatografía en columna utilizando alúmina neutra. En ambos experimentos, una primera fracción fue recuperada eluyendo con una mezcla 1:1 (v/v) de *n*-hexanos y acetona, consistente en AdN sin reaccionar. Una segunda fracción eluida con una mezcla de 25:75 (v/v) de los mismos disolventes dio como resultado la obtención de una disolución de 5-cianovaleramida. El disolvente fue evaporado hasta sequedad empleando un rotavapor; el sólido remanente, secado en una línea de vacío ($P < 30$ mTorr) por 4h más. Rendimiento de 5-cianovaleramida producida a 150 °C, luego de purificación: 9 % (0.4828 g, 0.0038 mol) con un TON de 101 y un TOF de 4 ciclos por hora. Rendimiento de 5-cianovaleramida producida a 180 °C, luego de purificación: 25 % (1.3609 g, 0.0108 mol) con un TON de 290 y un TOF de 12 ciclos por hora. P.f. de 5-cianovaleramida = [67 – 69] °C. A. E. (%) de 5-cianovaleramida; calculado como $C_6H_{10}N_2O$: C, 57.12; H, 7.99; N, 22.21. Encontrado: C, 56.32; H, 7.80; N, 21.33. MS-EI⁺: $m/z = 127$ (0.9 %, [M⁺]), 110 (6.25 %, {[M⁺]-NH₂}), 77 (15.2 %, {[M⁺]-CH₂-CN}), 82 (25 %, {[M⁺]-CONH₂}), 72 (6.25 %, {[M⁺]-CH₂-CN}), 59 (100 %, {[M⁺]-CH₂-CN}), 54 (45.5 %, {[M⁺]-CH₂-CONH₂}), 44 (27.7 %, {[M⁺]-CH₂-CN}). FT-IR (disco de KBr, cm⁻¹): 3420 (fuerte, ν_{as} acoplado de enlace N-H), 3220

(fuerte, ν_s acoplado de enlace N–H, amida primaria), 2949 (medio, ν_s de enlace C–H alifático), 2249 (fuerte, ν_s de enlace C≡N), 1683 – 1619 (fuerte, traslape, estiramiento de C=O y torsión de enlace N–H), 1415 (medio, ν_{as} de enlace C–N), 632 (medio, torsión amplia de enlace N–H fuera de plano). Asignaciones de RMN para 5-cianovaleramida en DMSO- d_6 , ^1H : δ (ppm) 7.17 (s ancho, 1H, NH), 6.651 (s ancho, 1H, NH), 2.36 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.43 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 174.02 (s, carbonilo), 120.62 (s, $-\text{CN}$), 34.17 (s, $-\text{CH}_2-$), 24.49 (s, $-\text{CH}_2-$), 24.21 (s, $-\text{CH}_2-$), 16.05 (s, $-\text{CH}_2-$).

6.5.2 Ensayo de hidratación catalítica de AdN a 230 y 260 °C. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: **1** (0.0057 g, 0.009 mmol; 0.02 mol% of [Ni(0)]), AdN (5 mL, 0.045 mol) y agua (1.8 mL, 0.10 mol), las mezclas calentadas a 230 °C por a) 24 y, b) 36h; una última calentada hasta c) 260 °C por una noche (~ 12h). En los casos (a) y (b), un residuo blanco fue obtenido; mismo que fue recuperado de los reactores mediante lavados con etanol caliente. Un componente insoluble fue recuperado en ambos casos mediante filtración simple, que resultó en la obtención de lotes de adipamida analíticamente puros, mismos que fueron secados a vacío por 4h. Las disoluciones alcohólicas remanentes fueron llevadas a sequedad, los residuos correspondientes así recuperados, purificados posteriormente mediante cromatografía en columna, siguiendo el procedimiento descrito en 6.5.1. Conversión total de AdN, luego de 24h a 230 °C: 61 %, con un TON de 2738 y un TOF de 114 ciclos por hora. Conversión total de AdN, luego de 36h a 230 °C: 78 %, con un TON de 3203 y un TOF de 89 ciclos por hora. Rendimiento de 5-cianovaleramida producida luego de

24h, a 230 °C: 14 % (0.7665 g, 0.0061 mol). Rendimiento de 5-cianovaleramida producida luego de 36h, a 230 °C: 29 % (1.6121 g, 0.0128 mol). Rendimiento de adipamida producida luego de 24h, a 230 °C: 47 % (3.0096 g, 0.0209 mol). Rendimiento de adipamida producida luego de 36h, a 230 °C: 49 % (3.0931 g, 0.0215 mol). P.f. de adipamida = [227 – 230] °C. A. E. (%) de 5-cianovaleramida; calculado como $C_6H_{12}N_2O_2$: C, 49.98; H, 8.39; N, 19.43. Encontrado: C, 49.71; H, 8.02; N, 19.09. MS-EI⁺: m/z = 144 (1.8 %, [M⁺]), 127 (18.75 %, {[M⁺]-NH₂}), 110 (8 %, {[M⁺]-NH₂})₂}, 99 (60.7 %, {[M⁺]-CONH₂}), 86 (100 %, {[M⁺]-CH₂-CONH₂}), 72 (70.5 %, {[M⁺]-CH₂-CONH₂}), 59 (53.6 %, {[M⁺]-CH₂-CONH₂}), 44 (48.2 %, CONH₂). FT-IR (disco de KBr, cm⁻¹): 3425 (fuerte, ν_{as} acoplado de enlace N-H, amida primaria), 3223 (medio, ν_s acoplado de enlace N-H, amida primaria), 2944 (medio, ν_s de enlace C-H alifático), 1695 (fuerte, traslape, estiramiento de C=O y torsión de enlace N-H), 1429 (medio, ν_s de enlace C-N), 669 (medio, torsión amplia de enlace N-H fuera de plano). Asignaciones de RMN para adipamida en DMSO-*d*₆, ¹H: δ (ppm) 7.23 (s ancho, 2H, NH), 6.70 (s ancho, 2H, NH), 2.02 (*t* ancho, *J* = 6.3 Hz, 4H, -CH₂-), 1.44 (*t* ancho, *J* = 6.3 Hz, 4H, -CH₂-). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 174.22 (s, carbonilo), 34.98 (s, -CH₂-), 24.89 (s, -CH₂-). En el caso del sistema calentado a 260 °C, (c), se obtuvo un 100 % de conversión de AdN en una mezcla compleja de residuos carbonáceos (2.7404 g, TON = 4720, TOF = 393 ciclos por hora) insolubles con muy alto contenido de carbono de acuerdo con el análisis elemental de estos mismos (C, 75.98; H, 5.28; N, 8.78); sólo una pequeña parte de éstos, soluble en disolventes polares tales como THF, de los cuales no fue posible sin embargo, llevar una separación cromatográfica a pesar de

numerosos intentos. El punto de fusión de estos residuos tampoco pudo ser determinado en el intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y los 380 °C. A destacar, la formación de los materiales negros mencionados estuvo acompañada por una formación abundante de amoníaco dentro del reactor. La presencia de dicho gas fue confirmada burbujeándolo en HCl concentrado a temperatura ambiente antes de abrir el reactor, dando como resultado la formación de cloruro de amonio (NH_4Cl). P.f. de NH_4Cl = 340 °C (subl.). FT-IR (disco de KBr, cm^{-1}): 3283 (fuerte, estiramiento de enlace N–H), 1954 (medio, banda de combinación), 1704 (medio, banda de combinación), 1433 (fuerte, torsión de enlace N–H). Patrón de difracción de rayos-X polvos comparado contra un estándar de este producto, en escala 2θ (°): 3.872, 2.739, 2.235, 1.937, 1.733, 1.582, 1.370, 1.292, 1.226, 1.169, 1.119.

6.5.3 Hidratación catalítica de SuN. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: **1** (0.0039 g, 0.006 mmol; 0.01 mol% of $[\text{Ni}(0)]$), SuN (5 g, 0.06 mol) y agua (2.2 mL, 0.12 mol), los reactores calentados inicialmente a 60 °C por un periodo de 1h, con la finalidad de lograr la fusión total de SuN, así como la generación *in situ* del catalizador de níquel(0), **16**. Los reactores fueron entonces calentados a 120 (24h), 140 (24 y 72h), 160 (24h) y 230 °C (0.4h), siguiendo el procedimiento general utilizado para todos los experimentos en reactores de acero inoxidable. Ninguna conversión de SuN fue obtenida para el sistema calentado a 120 °C. El sistema calentado a 140 °C por un period de 24h mostró la formación de cantidades pequeñas de succinamida and succinimida en una relación estimada de 0.4:0.6 % (conversión total: ~ 5 %, TON =

535, TOF = 22 ciclos por hora), con base en RMN de ^1H de la mezcla de reacción cruda, disuelta en CDCl_3 . Su formación fue acompañada de la aparición de productos carbonáceos insolubles (0.3091 g; A. E.: C, 43.07; H, 6.59; N, 23.30), acompañados por la formación de amoníaco; confirmada burbujeando el gas en HCl concentrado, de acuerdo con la metodología descrita en 6.5.2 para sistemas con AdN calentados a 260 °C. Calentamiento prolongado de los reactores a 140 °C por un periodo de 72h, resultó en la conversión total de SuN en el residuo carbonáceo (6.7242 g) y amoníaco; sólo una pequeña porción de succinamida (0.2404 g) y succinimida en una proporción 0.4:3.4 % del total de la muestra (conversión: 100 %, TON = 10,311, TOF = 143 ciclos por hora), recuperada como una mezcla de productos en la sección superior del reactor y analizada por medio de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en CDCl_3 . Calentamiento a más altas temperaturas, 160 o 230 °C, dio en ambos casos una conversión total de SuN en materiales carbonáceos. No fue posible recuperar succinamida o succinimida de estos lotes. Conversión total de SuN a 160 °C, luego de 24h: 100 % con un TON de 10,311 y un TOF de 430 ciclos por hora. Conversión total de SuN a 230 °C, luego de 25 min: 100 % con un TON de 10,311 y un TOF de 25,777 ciclos por hora. Asignaciones de RMN para succinamida y succinimida obtenidas a 140 °C, en CDCl_3 , ^1H : δ (ppm) 9.26 (s ancho, 1H, NH, succinimida), 6.32 (s ancho, 1H, NH, succinamida), 6.07 (s ancho, 1H, NH, succinamida), 2.77 (s ancho, 4H, $-\text{CH}_2-$, succinimida), 2.74 (s ancho, 4H, $-\text{CH}_2-$, succinamida). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 179.12 (s, carbonilo, succinimida), 172.26 (s, carbonilo, succinamida), 29.88 (s, $-\text{CH}_2-$, succinamida), 29.15 (s, $-\text{CH}_2-$, succinimida).

6.6 Co-catálisis: mononitrilos.

6.6.1 Hidratación de BN empleando únicamente PTSA. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: BN (5 mL, 0.05 mol), agua (1.25 mL, 0.07 mol) y PTSA (0.095 g, 0.5 mmol; 1.0 %mol of PTSA). Los mismos fueron calentados a 160 y 180 °C durante 24h, luego de las cuales el calentamiento fue suspendido y los reactores abiertos al aire, en una campana extractora. Los reactores fueron lavados utilizando acetona y los extractos evaporados utilizando un rotavapor; los residuos crudos, cuantificados una vez secos. Los mismos residuos fueron redissueltos en acetona y filtrados por un dedo de alúmina para su purificación final. Rendimiento de benzamida producida a 160 °C, luego de purificación: 3 % (0.1870 g, 0.0015 mol), con un TON de 3 y un TOF de 0.1 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida a 180 °C, luego de purificación: 11 % (0.6197 g, 0.0051 mol) con un TON de 10 y un TOF de 0.4 ciclos por hora.

6.6.2 Hidratación catalítica de BN empleando [Ni(0)] y PTSA, a 160 y 180 °C: optimización de tiempo de reacción y temperatura de proceso. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: **1** (0.0133 g, 0.020 mmol; 0.1 %mol de [Ni(0)]), BN (5 mL, 0.05 mol), agua (1.25 mL, 0.07 mol) y PTSA (0.095 g, 0.5 mmol; 1.0 %mol de PTSA). Los reactores fueron calentados a 160 y 180 °C por un periodo de 24h. Rendimiento de benzamida producida a 160 °C, luego de purificación: 18 % (1.0747 g, 0.0089 mol) con un TON de 215 y un TOF de 9 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida a 180 °C, luego de purificación: 38 % (2.2187 g, 0.0183 mol) con un TON de 442 y un TOF de 18

ciclos por hora. La catálisis se ensayó a además calentando los sistemas a 180 °C durante 72h, utilizando la misma composición descrita arriba. Rendimiento de benzamida producida a 180 °C, luego de 72h: 72 % (4.2496 g, 0.0351 mol) con un TON de 859 y un TOF de 12 ciclos por hora.

6.6.3 Hidratación catalítica de BN empleando [Ni(0)] y PTSA, a 180 °C: variación combinada del %mol de catalizador y co-catalizador. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: BN (5 mL, 0.05 mol) y agua (1.25 mL, 0.07 mol), variando la proporción de **1** y PTSA, del valor de 0.1:1.0 %mol de {[Ni(0)]:PTSA} descrito en 6.6.2. Las cantidades correspondientes, así como los porcentajes en mol asociados de su uso se ilustran en la Tabla 19, a continuación.

Tabla 19

1			PTSA		
<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	%mol de [Ni(0)]	<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	%mol de PTSA
0.0139	0.022	0.1	0.0098	0.052	0.1
0.0139	0.022	0.1	0.0372	0.196	0.4
0.0016	0.002	0.01	0.0038	0.020	0.04
0.0624	0.097	0.4	--	--	--
0.0624	0.097	0.4	0.0372	0.196	0.4

Los reactores cargados fueron calentados a 180 °C durante 72h. Rendimiento de benzamida producida utilizando la proporción 0.1:0.1 %mol de {[Ni(0)]:PTSA}, luego de purificación: 22 % (1.2783 g, 0.0106 mol) con un TON de 224 y un TOF de 3 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida

utilizando la proporción 0.1:0.4 %mol de {[Ni(0)]:PTSA}, luego de purificación: 92 % (5.4325 g, 0.0448 mol) con un TON de 1078 y un TOF of 15 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida utilizando la proporción 0.01:0.04 %mol de {[Ni(0)]:PTSA}, luego de purificación: 11 % (0.6655 g, 0.0055 mol) con un TON de 1141 y un TOF de 16 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida utilizando únicamente 0.4 mol% de [Ni(0)], luego de purificación: 9 % (0.5072 g, 0.0042 mol) con un TON de 22 y un TOF de 0.3 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida utilizando la proporción 0.4:0.4 %mol de {[Ni(0)]:PTSA}, luego de purificación: 26 % (1.5090 g, 0.0125 mol) con un TON de 64 y un TOF de 1 ciclo por hora.

6.6.4 Hidratación catalítica de AN empleando [Ni(0)] y PTSA. Se usaron reactores de acero inoxidable cargados en distintas ocasiones con: AN (5 mL, 0.10 mol) y agua (1.25 mL, 0.07 mol), utilizando diferentes proporciones de **1** y PTSA, siguiendo el procedimiento descrito en 6.6.3. Las proporciones utilizadas se indican en la Tabla 20.

Tabla 20

1			PTSA		
<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	%mol de [Ni(0)]	<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	%mol de PTSA
0.0301	0.047	0.1	--	--	--
0.0301	0.047	0.1	0.0188	0.099	0.1
0.0301	0.047	0.1	0.0723	0.380	0.4
0.1250	0.194	0.4	--	--	--
0.1250	0.194	0.4	0.0723	0.380	0.4

Los reactores fueron calentados a 180 °C, durante 72h. Rendimiento de acetamida producida utilizando únicamente 0.1 mol% de [Ni(0)] , luego de purificación: 3 % (0.1461 g, 0.0025 mol) con un TON de 27 y un TOF de 0.4 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida utilizando la proporción 0.1:0.1 de {[Ni(0)]:PTSA}, luego de purificación: 66 % (3.7399 g, 0.0633 mol) con un TON de 673 y un TOF de 9 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida utilizando la proporción 0.1:0.4 de {[Ni(0)]:PTSA}, luego de purificación: 55 % (3.1170 g, 0.0528 mol) con un TON de 561 y un TOF de 8 ciclos por hora. Rendimiento de acetamida producida utilizando únicamente 0.4 mol% de [Ni(0)], luego de purificación: 12 % (0.6801 g, 0.0115 mol) con un TON de 30 y un TOF de 0.4 ciclos por hora. Rendimiento de benzamida producida utilizando la proporción 0.4:0.4 de {[Ni(0)]:PTSA}, luego de purificación: 76 % (4.2917 g, 0.0727 mol) con un TON de 186 y un TOF de 3 ciclos por hora.

6.6.5 Hidratación catalítica de BN empleando NiCl₂·6H₂O y NiCl₂·6H₂O/PTSA.

Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: BN (5 mL, 0.05 mol), agua (1.25 mL, 0.07 mol) y NiCl₂·6H₂O (0.0097 g, 0.041mmol; 0.1 %mol de [Ni(II)]), tanto en ausencia como en presencia de PTSA (0.0381 g, 0.2 mmol; 0.4 %mol de PTSA). Los reactores fueron calentados a 180 °C por un periodo de 24h. Rendimiento de benzamida producida utilizando únicamente 0.1 %mol de NiCl₂·6H₂O, luego de purificación: 12 % (0.6883 g, 0.0057 mol) con un TON de 140 y un TOF de 2 ciclos por hora. El rendimiento de benzamida producida utilizando la proporción 0.1:0.4 %mol de {NiCl₂·6H₂O:PTSA}, luego de

purificación: 21 % (1.2233 g, 0.0101 mol) con un TON de 246 y un TOF de 3 ciclos por hora.

6.6.6 Hidratación catalítica de BN empleando [(dippe)NiCl₂] (22**) y **22**/PTSA.**

Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: BN (5 mL, 0.05 mol), agua (1.25 mL, 0.07 mol) y **22** (0.0152 g, 0.039 mmol; 0.1 %mol de [Ni(II)]), tanto en ausencia como en presencia de PTSA (0.0381 g, 0.2 mmol; 0.4 %mol de PTSA). Los reactores fueron calentados a 180 °C por un periodo de 24h. Rendimiento de benzamida producida utilizando únicamente 0.1 %mol de **22**, luego de purificación: 4 % (0.2183 g, 0.0018 mol) con un TON de 46 y un TOF de 1 ciclo por hora. Rendimiento de benzamida producida utilizando la proporción 0.1:0.4 %mol de {**22**:PTSA}, luego de purificación: 34 % (2.0117 g, 0.0166 mol) con un TON de 437 and a TOF de 6 ciclos por hora.

6.7 Co-catálisis: dinitrilos.

6.7.1 Hidratación catalítica de AdN empleando [Ni(0)] y PTSA. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: AdN (5 mL, 0.045 mol), agua (1.6 mL, 0.09 mol), **1** (0.0279 g, 0.043 mmol; 0.1 %mol de [Ni(0)]) y PTSA (0.0669 g, 0.350 mmol; 0.4 %mol de PTSA). Los reactores fueron calentados a 230 °C durante 24h. Al término de la reacción, el contenido de los reactores fue lavado empleando etanol caliente, siguiendo los procedimientos 6.5.1 y 6.5.2; sin embargo, a diferencia de ellos, en este experimento sólo se obtuvo adipamida. Rendimiento de adipamida, luego de purificación: 60 % (3.8331 g, 0.0316 mol) con un TON de 614 y un TOF de 26 ciclos por hora.

6.7.2 Hidratación catalítica de SuN empleando [Ni(0)] y PTSA. Reactores de acero inoxidable fueron cargados en distintas ocasiones con: SuN (5 g, 0.06 mol), agua (2.2 mL, 0.12 mol), **1** (0.0403 g, 0.063 mmol; 0.1 %mol de [Ni(0)]) y PTSA (0.0933 g, 0.490 mmol; 0.4 %mol de PTSA). El reactor fue calentado a 60 °C por 1h, siguiendo el procedimiento 6.5.3, en ausencia de co-catalizador; calentado posteriormente hasta 140 °C; temperatura a la que se mantuvo por las siguientes 24h. Al término de la reacción, la formación de NH_{3(g)} acompañada por 100 % de conversión a productos carbonáceos (6.5317 g) fue confirmada (TON = 998, with a TOF = 42 ciclos por hora).

6.8 Hidratación de AN utilizando el complejo [Ir(O₂)(PMe₃)₄]Cl (7**).**

Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de argon utilizando tubos de RMN equipados con válvulas de J. Young; el compuesto **7** (0.0054 g, 0.0096 mmol; 0.1 %mol) utilizado como precursor catalítico para estos experimentos. El D₂O utilizado originalmente había sido abierto al aire. Los tubos cargados fueron calentados a 140 °C en un baño de aceite de silicón y los sistemas con substratos deuterados, monitoreados continuamente mediante RMN; siendo estos las mezclas: (**B**) AN/D₂O (0.5 mL, 0.0096 mol; 0.17 mL, 0.0096 mol), (**C**) AN-d₃/H₂O (0.5 mL, 0.0096 mol; 0.17 mL, 0.0096 mol) y (**D**) AN-d₃/D₂O (0.5 mL, 0.0096 mol; 0.17 mL, 0.0096 mol). El sistema con la mezcla prótica, (**A**) AN/H₂O (0.5 mL, 0.0096 mol; 0.17 mL, 0.0096 mol), se calentó el mismo tiempo que aquel de los otros sistemas. Luego de 200h, el calentamiento fue suspendido dada la extensiva cristalización de acetamidas, mismas que impidieron mayor seguimiento. Las acetamidas se recuperaron de los tubos abriendo éstos últimos al aire, disolviendo

los productos en acetona y filtrando las disoluciones resultantes a través de un dedo de sílica, a fin de remover trazas de iridio. El disolvente se evaporó entonces hasta sequedad en una línea de vacío, los residuos secados posteriormente a vacío durante 6h. **(A) AN/H₂O**, conversión total: 81.5 %, con un TON de 846 y un TOF de 4.2 ciclos por hora. Rendimiento de MeC(O)NH₂: 81.5 %. GC/MS: 59 Da ([M]⁺, Int. Calc. (%) = 100; Int. Exp. (%) = 100), 60 ([M+1]⁺, Int. Calc. (%) = 2.6; Int. Exp. (%) = 6.2). **(B) AN/D₂O**, conversión total: 74.9 %, con un TON de 778 y un TOF de 3.9 ciclos por hora. Rendimiento de MeC(O)NH₂: 11.5 %. GC/MS: 59 Da ([M]⁺, Int.(%) = 25.6). Asignaciones por RMN, en D₂O+AN, ¹H: δ (ppm) 7.53 (s ancho, 1H, -NH), 6.95 (s ancho, 1H, -NH), 1.83 (*m*, 3H, -Me). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 169.30 (s, carbonilo), 21.57 (s, -Me). Rendimiento de MeC(O)NHD: 43.9 %. GC/MS: 60 Da ([M]⁺, Int.(%) = 97.4). Asignaciones por RMN, en D₂O+AN, ¹H: δ (ppm) 6.85 (s ancho, 1H, -NH), 1.82 (*m*, 3H, -Me). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.57 (*d*, ²J_{C-D} = 4.1 Hz, carbonilo), 22.35 (*d*, ²J_{C-D} = 2.4 Hz, -Me). Rendimiento de MeC(O)ND₂: 34.1 %. GC/MS: 61 Da ([M]⁺, Int.(%) = 75.7). Asignaciones por RMN, en D₂O+AN, ¹H: δ (ppm) 1.81 (*m*, 3H, -Me). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.3 (*m*, carbonilo), 22.3 (*d* ancho, ²J_{C-D} = 2.8 Hz, -Me). Rendimiento de H₂DCC(O)ND₂: 10.4 %. GC/MS: 62 Da ([M]⁺, Int.(%) = 23). Asignaciones por RMN, en D₂O+AN, ¹H: δ (ppm) 1.8 (*m*, -CH₂D). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.3 (*m*, carbonilo), 22.3 (*t*, -CH₂D). **(C) AN-d₃/H₂O**, conversión total: 85.1 %, con un TON de 884 y un TOF de 4.4 ciclos por hora. Rendimiento de MeC(O)NH₂: 15.6 %. GC/MS: 59 Da ([M]⁺, Int.(%) = 37.3). Asignaciones por RMN, en AN-d₃ + H₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (s ancho, 1H, -NH), 7.0 (s ancho, 1H, -NH), 1.81 (s, -CH₃). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 169.2 (s ancho, carbonilo), 23

– 21 (s, –CH₃). Rendimiento de H₂DCC(O)NH₂: 20.3 %. GC/MS: 60 Da ([M]⁺, Int.(%) = 48.6). Asignaciones por RMN, en AN–d₃ + H₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (s ancho, 1H, –NH), 7.0 (s ancho, 1H, –NH), 1.85 – 1.80 (m, –CH₂D). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.55 (s ancho, carbonilo), 22 (t, –CH₂D). Rendimiento de HD₂CC(O)NH₂: 40.7 %. GC/MS: 61 Da ([M]⁺, Int.(%) = 97.4). Asignaciones por RMN, en AN–d₃ + H₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (s ancho, 1H, –NH), 7.0 (s ancho, 1H, –NH), 1.8 (m, –CH₂D). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.55 (s ancho, carbonilo), 22 (q, –CHD₂). Rendimiento de D₃CC(O)NH₂: 23.5 %. GC/MS: 62 Da ([M]⁺, Int.(%) = 56.3). Asignaciones por RMN, en AN–d₃ + H₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (s ancho, 1H, –NH), 7.0 (s ancho, 1H, –NH). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.1 (m, carbonilo), 23 – 21 (*septuplete*, –CD₃). **(D) AN–d₃/D₂O**, conversión total: 67.3 %, con un TON de 699 y un TOF de 3.5 ciclos por hora. Rendimiento de H₂DCC(O)NH₂: 3.8 %. GC/MS: 60 Da ([M]⁺, Int.(%) = 7.7). Asignaciones por RMN, en AN–d₃ + D₂O, ¹H: δ (ppm) 7.50 (s ancho, 1H, –NH), 6.88 (s ancho, 1H, –NH), 1.9 – 1.6 (m, –CH₂D). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.51 (s ancho, carbonilo), *tripleto* esperado para –CH₂D, no observado debido a traslape con *septuplete* asociado a especies con substituyente –CD₃. Rendimiento de HD₂CC(O)NH₂: 8 %. GC/MS: 61 Da ([M]⁺, Int.(%) = 16). Asignaciones por RMN, en AN–d₃ + D₂O, ¹H: δ (ppm) 7.50 (s ancho, 1H, –NH), 6.88 (s ancho, 1H, –NH), 1.8 (m, –CHD₂). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.51 (s ancho, carbonilo), 22.11 (*quinteto*, ¹J_{C-D} = 19.7 Hz, –CH₂D). Rendimiento de D₃CC(O)NH₂: 35.1 %. GC/MS: 62 Da ([M]⁺, Int.(%) = 70.3). Asignaciones por RMN, en AN–d₃ + D₂O, ¹H: δ (ppm) 7.50 (s ancho, 1H, –NH), 6.88 (s ancho, 1H, –NH). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.78 (s ancho, carbonilo), 21.56 (*septuplete*, ¹J_{C-D} = 19.6 Hz, –CD₃). Rendimiento de

D₃CC(O)NHD: 48.6 %. GC/MS: 63 Da ([M]⁺, Int.(%) = 97.4). Asignaciones por RMN, en AN-d₃ + D₂O, ¹H: δ (ppm) 5.67 (s ancho, 1H, -NH). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.78 (s ancho, carbonilo), 21.56 (*septuplete*, ¹J_{C-D} = 19.6 Hz, -CD₃). Rendimiento de D₃CC(O)ND₂: 4.5 %. GC/MS: 64 Da ([M]⁺, Int.(%) = 9). Asignaciones por RMN, en AN-d₃ + D₂O, ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.78 (s ancho, carbonilo), 21.56 (*septuplete*, ¹J_{C-D} = 19.6 Hz, -CD₃).

6.9 Determinación de estructuras **11** y **13**.

Los datos de difracción de rayos-X de los complejos **11** y **13** se colectaron a T = 100 K utilizando el programa SMART^[99] en un difractómetro Bruker APEX CCD, utilizando radiación monocromática de grafito Mo-K_α (λ = 0.71073 Å). Las asignaciones de grupo espacial se realizaron con base en estadísticas de ausencias sistemáticas e intensidades utilizando el programa XPREP.

Refinamientos de celda y reducción de datos fueron realizados utilizando el programa SAINT; el programa SADABS, utilizado para hacer correcciones de haz incidente, decaimiento y absorción, empleando el software SAINT-Plus v. 6.0 suite.^[100] Las estructuras de **11** y **13** fueron resueltas entonces por medio de métodos directos con el programa SHELXS y refinados por técnicas de mínimos cuadrados de matriz completa (*full-matrix*) con SHELXL, en SHELXTL v. 6.1 suite.^[101] Todos los datos cristalinos, así como los restantes detalles experimentales listados en la tabla 17 en la sección de Resultados y Discusión.

6.10 Determinación de estructuras 24–30.

Esferas completas de difracción fueron medidas a $T = 120$ K, en difractómetros Bruker 3-círculos con detectores de área CCD, SMART 1K para **24**·2H₂O, **25**·H₂O, **26**·MeCN-*d*₃, **7a** (**7**·3MeCN) y **30**·½THF, SMART 6K para **29a** o bien, un difractómetro Rigaku R-Axis SPIDER con plato para imagen en el caso de **7b** (**7**·H₂O·MeCN), utilizando radiación monocromática de grafito Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073$ Å) y criostatos de flujo abierto de N₂, Cryostream (Oxford Cryosystems). Los datos se corrigieron para absorción por método semi-empírico basado en equivalentes de Laue (**24**·2H₂O, **26**·MeCN-*d*₃) o por integración numérica basada en indizado de caras del cristal (**25**·H₂O, **29a**, **7a**, **7b** y **30**·½THF), utilizando el programa SADABS^[102] (para **7b**, NUMABS). Las estructuras se resolvieron por método de Patterson (**24**·2H₂O, **25**·H₂O, **7a**) o por métodos directos y fueron refinados por matriz completa de mínimos cuadrados contra F^2 para todos los datos, utilizando SHELXTL.^[103] Átomos no-hidrógeno fueron refinados mediante aproximación anisotrópica (aprox. isotrópica para átomos de carbono desordenados en **7b**). Todos los átomos de deuterio en **24**·2H₂O, los átomos H enlazados a Ir (excepto en **26**·MeCN-*d*₃) y los átomos de N ó O (excepto en **7b**) fueron refinados mediante aproximación isotópica. Grupos metilo fueron tratados como cuerpos rígidos; los otros átomos de H tratados utilizando un modelo “riding”. Todos los datos cristalinos, así como los restantes detalles experimentales listados en la tabla 18 en la sección de Resultados y Discusión. Un listado comparativo de distancias de enlace en los complejos **24–30** se incluye en el apartado 8.4 de la sección de Anexos.

Referencias y Notas.

- [89] Errington, R. J. *Advanced practical inorganic and metalorganic chemistry*, 1st ed., Blackie Academic & Professional: Great Britain, **1997**, pp. 99 - 100.
- [90] Wrackmeyer, B. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 313 – 320.
- [91] Scott, F.; Krüger, C.; Betz, P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 113 – 121.
- [92] Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227 – 2229.
- [93] Pörschke, K. -R.; Pluta, C.; Proft, B.; Lutz, F.; Krüger, C. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1993**, *48*, 608 – 626.
- [94] Herskovitz, T. *Inorg. Synth.* **1982**, 99 – 103.
- [95] SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>
- [96] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/HNMR Predictor, version 5.11, **2001**.
- [97] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/CNMR Predictor, version 5.10, **2001**.
- [98] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/ChemSketch, version 5.08, **2001**.
- [99] Sheldrick, G. M. *SMART* Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, **2000**.
- [100] Sheldrick, G. M. *SAINT-Plus 6.0* Bruker AXS, Inc. Madison, WI, USA, **2000**.
- [101] Sheldrick, G. M. *SHELXTL 6.10* Bruker AXS, Inc. Madison, WI, USA, **2000**.
- [102] Sheldrick, G. M. *SADABS 2006/1*, Bruker-Nonius AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2006**.

[103] Sheldrick, G. M. *SHELXTL*, version 6.14, Bruker AXS, Madison WI, USA,

2003.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS Y NOTAS

7. Referencias y Notas.

[1] El término hidratación definido como *la adición de agua o los elementos del agua (H y OH) a una entidad molecular*, en este caso un nitrilo. Ref. <http://goldbook.iupac.org/>

[2] Las amidas son utilizadas ampliamente como agentes tensoactivos, emulsificadores, detergentes, modificadores de viscosidad, lubricantes, componentes de materiales con propiedades antiestáticas, inhibidores de corrosión, agentes de mojado, precursores de fármacos para la industria farmacéutica e intermediarios en numerosas rutas sintéticas orgánicas. Ver, por ejemplo: Johansson, I., En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Amides, Fatty acid*, 5th ed.; Vol. 2; Seidel, A., Exec. Ed.; John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA; **2004**; pp. 442 – 463.

[3] (a) Sheldon, R. A. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233 – 1246. (b) Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259 – 281. (c) Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471 – 1477.

[4] (a) Chin, J. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 145 – 152. (b) Challis, B. C.; Challis, J. A., En: *The chemistry of amides: Reactions of the carboxamide group*, (Capítulo 13, Sección X: Hydrolysis and Solvolysis) Zabicky, J., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Great Britain; **1970**, pp.816 – 847.

[5] (a) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms, and structure*, 5th ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New York, USA; **2001**, pp. 1179 – 1180. (b) Beckwith, A. L. J., En: *The chemistry of amides:*

Synthesis of amides, (Capítulo 2, Sección III: Preparation of Amides from Nitriles)

Zabicky, J., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Great Britain; **1970**, pp. 119 – 125.

[6] Murahashi, S.-I.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 225 – 233.

[7] Procedimientos recientemente reportados para la preparación selectiva de amidas por métodos ácido/base pueden consultarse, en: (a) J. N. Moorthy, N. Singhal, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1926 – 1929. (b) Basu, M. K.; Luo, F.-T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3005 – 3006.

[8] Revisiones recientes al respecto de la hidratación estequiométrica de nitrilos utilizando metales de transición que resaltan la importancia de esta reacción, pueden ser consultadas en: (a) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1 – 21. (b) Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 153 – 170. (c) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771 – 1802.

[9] Para revisiones recientes sobre catálisis enzimática, consultar: (a) Martínková, L.; Mylerová, V. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1279 – 1295. (b) Kobayashi, M.; Shimizu, S. *Curr. Opin. Chem Biol.* **2000**, *4*, 95 – 102.

[10] Dos ejemplos importantes de catalizadores con platino y paladio en presencia de ligantes fosfinito y que son excepcionalmente activos, fueron publicados por el grupo de Parkins en 1995, y pueden consultarse en las referencias ^[11r, s, u, v].

[11] Para ejemplos recientes de catálisis homogénea, ver: [Co] (a) Kim, J. H.; Britten, J.; Chin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3618 – 3622. (b) Chin, J.; Kim, J., J. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 523 – 525. [Ru], (c) Yi, C. S.; Zeczycki, T. N.; Lindeman, S. V. *Organometallics* **2008**, *27*, 2030 – 2035. (d) Oshiki, T.; Yamashita, H.; Sawada, K.; Utsunomiya, K., M.; Takahashi, K.; Takai,

K. *Organometallics* **2005**, *24*, 6287 – 6290. (e) Fung, W. K.; Huang, X.; Man, M. L.; Ng, S. M.; Hung, M. Y.; Lin, Z.; Lau, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11539 – 11544. (f) Fagalde, F.; Katz, N. D. L. D.; Katz, N. E. *J. Coord. Chem.* **2002**, *55*, 587 – 593. (g) Murahashi, S.-I.; Naota, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1805 – 1824. (h) Murahashi, S.-I.; Sasao, S.; Saito, E.; Naota, T. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8805 – 8826. [Rh], (i) Goto, A.; Endo, K.; Saito, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3607 – 3609. (j) Djoman, M. C. K.-B.; Aijou, A. N. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4845 – 4849. [Ir], (k) Takaya, H.; Yoshida, K.; Isozaki, K.; Terai, H.; Murahashi, S.-I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3302 – 3304. (l) Chin, C. S.; Chong, D.; Lee, S.; Park, Y. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 4043 – 4050. (m) Chin, C. S.; Chong, D.; Lee, B.; Jeong, H.; Won, G.; Do, Y.; Park, Y. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 638 – 648. (n) Chin, C. S.; Kim, S. Y.; Joo, K.-S.; Won, G.; Chong, D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 535 – 538. [Mo], (o) Breno, K. L.; Pluth, M. D.; Landorf, C. W.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1738 – 1746. (p) Breno, K. L.; Pluth, M. D.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2003**, *22*, 1203 – 1211. [Pt], (q) Jiang, X.-b.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L.; de Vries, J. G. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2327 – 2331. (r) North, M.; Parkins, A. W.; Shariff, A. N. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7625 – 7627. (s) Ghaffar, T.; Parkins, A. W. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, *160*, 249 – 261. (t) Cobley, C. J.; van den Heuvel, M.; Abbadi, A.; de Vries, J. G. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2467 – 2470. (u) Akisanya, J.; Parkins, A. W.; Steed, J. W. *Org. Process Res. Dev.* **1998**, *2*, 274 – 276. (v) Ghaffar, T.; Parkins, A. W. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8657 – 8660. (w) Jensen, C. M.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 723 – 729. [Pd] (x) Kaminskaia, N. V.; Kotić, N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3677 – 3686. (y) McKenzie, C. J.; Robson, R. *J. Chem. Soc.,*

Chem. Commun. **1988**, 112 – 114. [Zn], (z) Kopylovich, M. N.; Kukushkin, V. Y.; Haukka, M.; da Silva, J. J. R. F.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4798 – 4804.

[12] (a) Yamaguchi, K.; Matsushita, M.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1576 – 1580. (b) Sohly, A.; Smahi, A.; El Badaoui, H.; Elaabar, B.; Amoukal, A.; Tikad, A.; Sebti, S.; Macquarrie, D. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4031 – 4033. (c) Vink, M. K. S.; Schortinghuis, C. A.; Luten, J.; van Maarseveen, J. H.; Schoemaker, H. E.; Hiemstra, H.; Rutjes, F. P. J. T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7869 – 7871. (d) Khadilkar, B. M.; Madyar, V. R. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 1731 – 1734. (e) Mori, K.; Yamaguchi, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chem. Commun.* **2001**, 461 – 462. (f) Merchant, K. J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3747 – 3749. (g) Millić, D. R.; Opsenica, D. M.; Adnađević, B.; Šolaja, B. A. *Molecules* **2000**, *5*, 118 – 126. (h) Breuilles, P.; Leclerc, R.; Uguen, D. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1401 – 1404. (i) Sugiyama, K.; Miura, H.; Nakano, Y.; Sekiwa, H.; Matsuda, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2983 – 2989. (j) Liu, K.-T.; Shih, M.-H.; Huang, H.-W.; Hu, C.-J. *Synthesis* **1988**, 715 – 717. (k) Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Chem. Lett.* **1983**, 1047 – 1050. (l) Takahashi, K.; Shibasaki, K.; Ogura, K.; Iida, H. *Chem. Lett.* **1983**, 859 – 862. (m) Nozaki, F.; Sodesawa, T.; Yamamoto, T. *J. Catalysis* **1983**, *84*, 267 – 269. (n) Ravindranathan, M.; Kalyanam, N.; Sivaram, S. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4812 – 4813. (o) Miura, H.; Sugiyama, K.; Kawakami, S. *Chem. Lett.* **1982**, 183 – 186. (p) Rao, C. G. *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 177 – 181. (q) Hayashi, H.; Nishi, H.; Watanabe, Y.; Okazaki, T. *J. Catalysis.* **1981**, *69*, 44 – 50.

- [13] La formación de especies metalacíclicas del tipo $[L_nM(\mu-\kappa^1-N, \mu-\kappa^1-O-\{N(H)-C(O)-R\})]$ (R = alquilo, arilo), también ha sido propuesta en algunos casos; ver por ejemplo la referencia ^[11o. p].
- [14] Huo, C.-F.; Zeng, T.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 6037 – 6042.
- [15] Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Bertani, R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299 – 338.
- [16] Wright, T. C.; Wilkinson, G.; Motevalli M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2017 – 2019.
- [17] Bullock, R. M.; Headford, C. E. L.; Kegley, S. E.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 727 – 729.
- [18] Anderson, S. J.; Wells, F. J.; Wilkinson, G.; Hussain B.; Hursthouse, M. B. *Polyhedron*, **1988**, *7*, 2615 – 2626.
- [19] (a) Barrera, J.; Sabat, M.; Harman, W. D. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4381 – 4390. (b) Barrera, J.; Sabat, M.; Harman, W. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8178 – 8180.
- [20] Chetcuti, P. A.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F. *Organometallics*, **1988**, *7*, 650 – 660.
- [21] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3^a ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., **2001**, pp. 115 – 117.
- [22] Cross, J. L.; Garrett, A. D.; Crane, T. W.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2831 – 2840.

- [23] García Alonso, F. J.; García Sanz, M.; Riera, V.; Anillo Abril, A.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F. *Organometallics*, **1992**, *11*, 801 – 808.
- [24] Hoffman, D. M.; Lee, S. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2675 – 2676.
- [25] Chisholm, M. H.; Cotton, F. A.; Extine, M. W.; Rankel, L. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 807 – 811.
- [26] (a) Chisholm, M. H.; Huffman J. C.; Marchant, N. S. *Organometallics*, **1987**, *6*, 1073 – 1080. (b) Chisholm, M. H.; Huffman J. C.; Marchant, N. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6162 – 6163.
- [27] (a) Andrews, M. A.; Knobler C. B.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 7260 – 7264. (b) Andrews, M. A.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7238 – 7244.
- [28] Keller E.; Walters, D. *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 1572 – 1582.
- [29] Bassi, I. W.; Benedicenti, C.; Calcaterra, M.; Intrito, R.; Rucci, G.; Santini, C. *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *144*, 225 – 237.
- [30] Walther, D.; Schönberg, H.; Dinjus, E.; Sieler, J. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *334*, 377 – 388.
- [31] En el caso del sistema binuclear, $[(CO)_6(\mu-dppm)Mn_2\{\mu-\kappa^1, \eta^2-(N,C-Me)\}]$, mostrando una apertura de hasta 163° (ver ref.^[23]).
- [32] (a) Ateşin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2008**, DOI: om800424s. (b) Swartz, B. D.; Reinartz, N. M.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8548 – 8554. (c) Ateşin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7562 – 7569. (d) Acosta-Ramírez, A.;

Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 5766 – 5769. (e) Acosta-Ramírez, A.; Flores-Gaspar, A.; Muñoz-Hernández, M.; Arévalo, A.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1712 – 1720. (f) Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *266*, 139 – 148. (g) Crestani, M. G.; Arévalo, A.; García, J. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 732 – 742. (h) Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3895 – 3901. (i) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997 – 4002. (j) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627 – 3641. (k) Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547 – 9555. (l) Garcia, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544 – 5545.

[33] La determinación de los parámetros de activación de Eyring para los enlaces C–H ($\Delta H^\ddagger = 11.4 \pm 5.3$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -45 \pm 15$ e.u.) y C–CN ($\Delta H^\ddagger = 17.3 \pm 2.6$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -29 \pm 7$ e.u.), de 2-metil-2-butenonitrilo (2M3BN), empleando el complejo **1** –publicada a fechas muy recientes (ver Ref. ^[32c])–, ha mostrado que la activación del enlace C–H se favorece entálpica pero no entrópicamente sobre la activación del enlace C–C; sugiriendo por tanto, un estado de transición más ordenado en el caso de este último.

[34] La utilización de complejos coordinados– η^2 como los utilizados en este trabajo ha sido invocado sólo en algunos informes, como el de: J. J. Eisch, X. Ma, K. I. Han, J. N. Gitua, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 77 – 78.

[35] (a) Mckinney, R. J.; DeVitto, S. C., En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Nitriles*, 5th ed.; Vol. 17; Seidel, A., Exec. Ed.; John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA; **2006**; pp. 227 – 249. Para una revision histórica corta de la manufactura industrial de AdN, consultar también: (b) Luedeke, V. D., In: *Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Adiponitrile*, Vol. 2; Mcketta, J. J., Exec. Ed.; Marcel Dekker, New York, USA; **1977**; pp. 146 – 162.

[36] La preparación industrial de poliamidas alifáticas y aromáticas, incluyendo su uso en manufactura de fibras y plásticos ha sido revisada ampliamente. Para referencias recientes, consultar: (a) Gallini, J. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Vol. 19 (Ed.: Seidel, A.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2006**, pp. 713 – 738. (b) Anton, A.; Baird, B. R. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Vol. 19 (Ed.: Seidel, A.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2006**, pp. 739 – 772. (c) Palmer, R. J. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Vol. 19 (Ed.: Seidel, A.), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2006**, pp. 772 – 797.

[37] Aproximadamente 4×10^6 tons de fibra nylon fueron producidas anualmente hacia 1998, de las cuales las fibras de nylon-6 y nylon-6,6 contabilizaron cerca de 98 % de la producción total. El mercado mundial de fibras de nylon estuvo dominado en un 27 % por DuPont, 9 % por BASF, 9 % por Rhodia, 7 % por Solutia; anteriormente, *Monsanto fibers*, 7 % por AlliedSignal, el restante 41 % controlado por pequeños productores. Ver ref. ^[36b].

[38] Leung, C. W.; Zheng, W.; Wang, D.; Ng, S. M.; Yeung, C. H.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2007**, 26, 1924 – 1933.

- [39] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4648 – 4661.
- [40] (a) Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9808 – 9813. (b) Taw, F. L.; White, P. S.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4192 – 4193.
- [41] Tellers, D. M.; Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4810 – 4818.
- [42] Compuestos de la forma, $[L_2M(H)(OH)]$, han sido propuestos como intermediarios catalíticos de diversos procesos de hidratación de nitrilos; indicados por ejemplo en la ref. ^[11w] por Jensen y Trogler; y aún antes por el grupo de Otsuka, en: (a) Yoshida, T.; Matsuda, T.; Okano, T.; Kitani, T.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2027 – 2038 (b) Bennett, M. A.; Yoshida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1750 – 1759.
- [43] Vicić, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855 – 10856.
- [44] La presencia de $LiBEt_4$, como resultado de la reacción 4, ha sido confirmada en lotes particularmente viejos de $LiHBEt_3$; reportada en: (a) Cameron, T. S.; Peach, M. E. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28* (12), 919 – 924. (b) Fryzuk, M. D.; Lloyd, B. R.; Clentsmith, G. K. B.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3804 – 3812. (c) Fryzuk, M. D.; Lloyd, B. R.; Clentsmith, G. K. B.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4332 – 4334. (d) Carmichael, D.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1554 – 1556. (e) Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 387 – 393. (f) Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2501 – 2507.

- [45] Schlecht, S.; Hartwig J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435 – 9443.
- [46] El carácter donador del enlace B–H en los complejos **8**, **9**, **10** puede ser confirmado comparando los desplazamientos químicos del ligante coordinado mediante RMN de ^{11}B indicados en la Tabla 2 ($\delta 46 \pm 3$), contra el mismo desplazamiento del ligante libre ($\delta 37.7$): la mayor desprotección de la señal asociada al ligante coordinado como resultado de la donación- σ de dicho enlace al centro de níquel(0) es una evidencia concreta de esto último.
- [47] (a) Hartwig, J. F.; Muhoro, C. N.; He, X.; Eisenstein, O.; Bosque, R.; Maseras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936 – 10937. (b) Muhoro, C. N.; He, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033 – 5046.
- [48] (a) Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1305 – 1308. (b) Tulip, T. H.; Yamagata, T.; Yoshida, T.; Wilson, R. D.; Ibers, J. A.; Otsuka, S. *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (8), 2239 – 2250. (c) Knobler, C. B.; Kaesz, H. D.; Minghetti, G.; Bandini, A. L.; Bandittelli, G.; Bonati, F. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2324 – 2331.
- [49] El ensayo de gota de mercurio permite distinguir entre procesos homogéneos y procesos heterogéneos, puesto que en los últimos la presencia de mercurio lleva al envenenamiento de los catalizadores involucrados (típicamente metales nobles) debido a su amalgamamiento, dando como resultado la inhibición del proceso catalítico. En el caso de los procesos homogéneos, la presencia de mercurio no tiene ningún efecto sobre la catálisis. Ref.: Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317 – 341.

[50] La presencia de KI resultó en la inhibición efectiva de la reacción de hidratación de acrilonitrilo utilizando el catalizador de platino(II), sólo reiniciada luego de agregar AgBF_4 ; ver ref. ^[11s]. A destacar, el KI es substancialmente menos soluble en el medio orgánico de lo que es el Bu_4NI y en este sentido, la prueba correspondiente utilizando este último en lugar de KI pudiera considerarse una prueba aún más estricta.

[51] La *N,N*-dihidro-C-oxo-biadiición de agua sobre alquinos coordinados- η^2 a sales de mercurio, ha sido reportada en la ref. ^[5a], pp. 995 – 996.

[52] La síntesis de complejos similares a los intermediarios hidroxí-imino coordinados π ha sido realizada por el grupo de investigación empleando iminas-*N*-substituidas, en: Iglesias, A. L.; Muñoz-Hernández, M.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3498 – 3507.

[53] Una referencia importante al respecto de la hidratación de diversos nitrilos utilizando catalizadores de platino(0) que hace énfasis en el carácter hidrófobico de ligantes monofosfino, puede consultarse en la ref. ^[42a].

[54] La degradación de poliacrilamidas promovida por rutas semejantes de ciclización han sido revisadas en: Caulfield, M. J.; Qiao, G. G.; Solomon, D. H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3067 – 3083.

[55] Un estudio que revela la degradación térmica de poli[1,3-fenilenbis(metilen)adipamida] (MXD-6), generando gases tales como monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2) además de residuos carbonáceos, tiene lugar en el rango de temperaturas comprendido entre 235 y 300 °C. Ver:

Shimasaki, C.; Sanagi, H.; Unishi, A.; Notoya, H.; Tsukurimichi, E.; Yoshimura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 983 – 989.

[56] La protonación de nitrilos coordinados- η^2 a un compuesto de tungsteno empleando ácidos de Brønsted entre otros electrófilos, reportado en: Lis, E. C. Jr.; Delafuente, D. A.; Lin, Y.; Mocella, C. J.; Todd, M. A.; Liu, W.; Sabat, M., Myers, W. H.; Harman, W. D. *Organometallics* **2006**, *25*, 5051 – 5058.

[57] *p*-Toluenesulfonic acid monohydrate, hoja-MSDS: *Aldrich MSDS* **1**, 1714:D

[58] Dallinger, D.; Kappe, C. O. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2563 – 2591.

[59] Una referencia de esta reacción utilizando acetonitrilo, intentada en para llevar a cabo el acoplamiento en tándem de CO₂, seguida por medio de RMN de ³¹P{¹H} fue reportada por Herskovitz e English, en: (a) English, A. D.; Herskovitz, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (5), 1648 – 1649. Un sistema posterior involucrando la activación del enlace C–H del malononitrilo (CH₂(CN)₂), empleando el complejo [Ir(H)(PMe₃)₄] en condiciones estequiométricas e inspirado en la referencia anterior fue publicado por Behr y Herrmann, en: (b) Behr, A.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A.; Keim, W.; Kipshagen, W. *Organometallics* **1987**, *6*, 2307 – 2313. Un reporte adicional al respecto de la activación de enlaces CH- α de nitrilos, utilizando compuestos de rutenio puede consultarse, en: (c) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Taki, H.; Mizuno, M.; Takaya, H.; Komiya, S.; Mizuho, Y.; Oyasato, N.; Hiraoka, M.; Hirano, M.; Fukuoka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12436 – 12451. Para otros reportes al respecto de la activación estequiométrica de enlaces CH- α utilizando complejos de iridio del tipo, [Ir(PMe₃)₄]⁺, o bien, el análogo metilado, [Ir(PMe₃)₄(Me)]⁺, de este último (Ref. ^[59d]), consultar: (d) Dahlenburg, L.; Hache, R.

Inorg. Chim. Acta **2003**, *350*, 77 – 85. (e) Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1982**, *1*, 1580 – 1586. (f) Thorn, D. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 197 – 204. (g) Thorn, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7109 – 7110. Otros manuscritos que describen la formación de complejos del platino de la forma, [Pt(H)(CH₂CN)(PPh₃)₂], consultar: (h) Del Pra, A.; Forselini, E.; Bombieri, G.; Michelin, R. A.; Ros, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1862. (i) Ros, R.; Michelin, R. A.; Belluco, U.; Zanotti, G.; Del Pra, A.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, L187 – L188.

[60] Wasylishen, R. E.; Burford, N. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2707 – 2712.

[61] Cristales únicos del compuesto **23** fueron obtenidos al aire, lo que resultó en la co-cristalización de agua. Esfuerzos posteriores para llevar a cabo el crecimiento de estos cristales en atmósfera de nitrógeno no fueron exitosos.

[62] Dahlenburg, L.; Hache, R. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *350*, 77 – 85.

[63] Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *Organometallics*, **1982**, *1*, 1580 – 1586.

[64] Porta, F.; Ragaini, F.; Cenini, S.; Demartin, F. *Organometallics*, **1990**, *9*, 929 – 935.

[65] Otros informes concernientes a la preparación de carboxamidas metálicas no involucrando el uso de iridio pueden consultarse, en: (a) Leung, C. W.; Zheng, W.; Wang, D.; Ng, S. M.; Yeung, C. H.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1924 – 1933. (b) Kobayashi, A.; Konno, H.; Sakamoto, K.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Iida, M.; Ishitani, O. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4219 – 4226. (c) Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1674 – 1684. (d) Ilan, Y.; Kapon, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2350 – 2354.

- [66] Nagao, H. Hirano, T.; Tsuboya, N.; Shiota, S.; Mukaida, M.; Oi, T.; Yamasaki, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6267 – 6273.
- [67] Prohl, H. –H.; Blaschette, A.; Jones, P. G. *Acta Cryst.*, **1997**, *C53*, 1434 – 1436.
- [68] Irgartinger, H.; Strack, S.; Gredel, F.; Dreuw, A.; Della, E. W. *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1253 – 1257.
- [69] Un estudio previo referente a la adición oxidativa del enlace N–H del norbornileno empleando el compuesto de iridio(I), $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{PF}_6]$, muy cercano; publicado por el grupo de Milstein, puede consultarse en: (a) Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738 – 6744. Para informes adicionales al respecto de la escisión de dicho enlace empleando aminas y amoniaco, utilizando diversos metales de transición, consultar: (b) Koike, T.; Ikariya, T. *Organometallics*, **2005**, *24*, 724 – 730. (c) Kanzelberger, M.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S.; Zhao, J.; Incarvito, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13644 – 13645. (d) Dorta, R.; Togni, A. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 119 – 127. (e) Dorta, R.; Togni, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 3423 – 3428. (f) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **1997**, *16*, 5706 – 5715. (g) Dorta, R.; Egli, P.; Zürcher, F.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857 – 10858. (h) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4206 – 4207. (i) Glueck, D. S.; Newman Winslow, L. J.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 1462 – 1479. (j) Koelliker, R.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (6), 707 – 709. (k) Alcock, N. W.; Bergamini, P.; Kemp, T. J.; Pringle, P. G.; Sostero, S.; Traverso, O. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1594 – 1598. (l) Cowan, R. L.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4750 – 4761. (m) Cowan, R. L.; Trogler, W. C.

Organometallics **1987**, *6*, 2451 – 2453. (n) Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (7), 971 – 973. (o) Park, S.; Hedden, D.; Roundhill, D. M. *Organometallics* **1986**, *5*, 2151 – 2152. (p) Hedden, D.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 9 – 15. (q) Bryan, E. G.; Johnson, B. F.G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1328 – 1330. Referencias tempranas al respecto de la activación de enlaces N–H de tetrazoles empleando compuestos de platino y paladio, en: (r) Nelson, J. H.; Schmitt, D. L.; Henry, R. A.; Moore, D. W.; Jonassen, H. B. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2678 – 2681. (s) Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 254 – 258.

[70] La preparación de un compuesto carboxamido de rutenio mediante hidratación directa de acetonitrilo ha sido reportado recientemente por Yi y col.s, en: Yi, C. S.; He, Z.; Guzei, I. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 3641 – 3643.

[71] La existencia de un compuesto análogo al complejo **27**, *cis*-[Ir(Cl)(H)(PEt₃)₄][C₁₂H₈BO₄] (= *cis*-clorohidrurotetraquis(trietilfosfina)iridio(III) bis(pirocatecolato-O,O')borato), fue caracterizado por medio de difracción de rayos-X de monocristal, reportado en: Clegg, W.; Elsegood, M. R. J.; Scott, A. J.; Marder, T. B.; Dai, C.; Norman, N. C.; Pickett, N. L.; Robins, E. G. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *C55*, 733 – 739.

[72] La existencia de un sistema muy similar, mostrando la coexistencia de las especies *cis*- y *trans*-[Ir(H)(Cl)(PMe₃)₄][OSO₂-*p*-toluil] en una relación 6:1, en disolución de THF y piridina-*d*₅ fue reportada por el grupo de Milstein, en: Blum, O.; Carmielli, R.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 4608 – 4612.

- [73] Goddard, R.; Hertzog, H. M.; Reetz, M. T. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 7847 – 7850.
- [74] Mahmoud, M. M.; Wallwork, S. C. *Acta Crystallogr.*, **1991**, *C47*, 1434 – 1438.
- [75] Farnetti, E.; Nardin, G.; Graziani, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1264 – 1265.
- [76] L = fósforo, (a) Lanci, M. P.; Brinkley, D. W.; Stone, K. L.; Smirnov, V. V.; Roth, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7273 – 7276. (b) Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1547 – 1552. (c) Norman, J. G., Jr.; Ryan, P. B. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3555 – 3557. (d) Vaska, L. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175 – 183. (e) Nolte, M.; Singleton, E. *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 1838 – 1841. (f) Weininger, M. S.; Taylor, I. F., Jr.; Amma, E. L. *Chem. Commun.* **1971**, 1172 – 1173. (g) McGinnety, J. A.; Doedens, R. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2243 – 2250. (h) La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2581 – 2586. L = nitrógeno, (i) de Bruin, B.; Peters, T. P. J.; Wilting, J. B. M.; Thewissen, S.; Smits, J. M. M.; Gal, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2671 – 2680.
- [77] (a) Vigalok, A.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **1996**, 1673 – 1674. (b) Wang, J.-C.; Chou, L.-Y.; Hsien, W.-Y.; Liu, L.-K. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *C50*, 879 – 882. (c) Nolte, M.; Singleton, E.; Laing, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, *19*, 1979 – 1984. (d) Nolte, M. J.; Singleton, E.; Laing, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6396 – 6400. (e) Terry, N. W., III; Amma, E. L.; Vaska, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 653 – 655. (f) McGinnety, J. A.; Payne, N. C.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6301 – 6310. (g) McGinnety, J. A.; Ibers, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, *5*, 235 – 237. Un manuscrito de muy reciente publicación que informa la preparación

de un complejo peroxo de manganeso(III) fue reportado en: Shook, R. L.; Gunderson, W. A.; Greaves, J.; Ziller, J. W.; Hendrich, M. P.; Borovik, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, DOI: ja802775e.

[78] Blum, O.; Calabrese, J. C.; Frolow, F.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *174*, 149 – 151.

[79] La hipótesis de formación de especies electrofílicas, $[\text{Ir}(\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$, fue inspirada en los trabajos realizados por el grupo de J. R. Bleeker sobre la química de oxapentadienil-iridio con ligantes fosfina, en los cuales los compuestos oxo-coordinados mostrando un fragmento $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$, $[\{1,2-(\eta^2\text{-C,C})-5-(\kappa^1\text{-O})-(5\text{-oxapentadienil})\}\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ y $[\{1,2-(\eta^2\text{-C,C})-5-(\kappa^1\text{-O})-(4\text{-metil-5-oxapentadienil})\}\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$, fueron reportados como intermediarios en la síntesis de alil-carbonilos: (a) Bleeker, J. R.; New, P. R.; Blanchard, J. M. B.; Haile, T.; Beatty, A. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 5127 – 5137. (b) Bleeker, J. R.; Haile, T.; New, P. R.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 517 – 528. (c) Bleeker, J. R.; Haile, T.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1991**, *10*, 19 – 21. Relacionado con esto, un informe publicado por el grupo de Rheingold describiendo la formación de compuestos que llevan a cabo ciclotrimerizaciones $[2 + 2 + 1]$ de alquinos utilizando un fragmento $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{triphos})]$ (triphos = 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano), fue asimismo tomado en cuenta como referencia para la hipótesis de trabajo mencionada; ver: (d) O'Connor, J. M.; Hiibner, K.; Merwin, R.; Gantzel, P. K.; Fong, B. S.; Adams, M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3631 – 3632.

[80] La presencia de H₂O en el lote de D₂O utilizado no se descarta como un factor importante adicional para las distribuciones de productos obtenidas; ver Sección Experimental.

[81] Una incorporación de total de 60% de deuterio en la distribución final de productos fue determinada para esta distribución de productos, con base en la relación {MeCONH₂:MeCONHD:MeCOND₂} experimental, comparada contra los valores teóricos asumiendo una relación (a+b)² entre H y D: Exp. 13:49:38; Calc., 16:48:36 (ver tabla A.2 de la sección de Anexos).

[82] Milstein, D. Calabrese, J. C. Williams, I. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6387 – 6389.

[83] El ciclo catalítico propuesto por Jensen y Trogler, ocurre a partir de la formación del intermediario acuo, *trans*-[Pt(H)(OH₂)(PMe₃)₂][OH], en equilibrio con la especie correspondiente con acetonitrilo coordinado-κ¹, *trans*-[Pt(H)(κ¹-NC-Me)(PMe₃)₂][OH], antecediendo ésta última a la formación del intermediario κ¹-N-carboxamidohidruro, *trans*-[Pt(H)(κ¹-N(H)C(O)Me)(PMe₃)₂], del cual tiene lugar la formación de acetamida libre (ver Ref. ^[11w]).

[84] El ataque intramolecular de ligantes hidroxilo sobre nitrilos coordinados para dar amidatos en reacciones de hidratación de nitrilos empleando el catalizador [(MeCp)₂Mo(OH)(H₂O)]⁺ ha sido reportado por el grupo de Tyler, en las ref.s ^[11o, p]

[85] Equilibrios similares han sido sugeridos en el mecanismo propuesto por A.W. Parkins y col.s partiendo del compuesto de platino(II), [Pt(H)(PMe₂OH)(PMe₂O)₂H], en estos casos sobrellevando un intercambio hidruro/hidroxilo inicial para dar pie a

un solvato catalíticamente activo de la forma, $[\text{Pt}(\text{S})(\text{PMe}_2\text{OH})(\text{PMe}_2\text{O})_2\text{H}]$. Ver ref. [11s]

[86] La deprotonación reversible del complejo $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridina) para dar $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{OH})]^{2+}$ a un pH de ~ 6.6 ha sido reportada por el grupo de Ogo y Watanabe, en: (a) Ogo, S.; Makihara, N.; Kaneko, Y.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4903 – 4910. Un artículo más reciente que describe este tipo de equilibrio tanto en complejos de rodio como de iridio puede ser consultado en: (b) Wu, X.; Li, X.; Zanotti-Gerosa, A.; Pettman, A.; Liu, J.; James Mills, A.; Xiao, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2209 – 2222.

[87] Estudios cinéticos por el grupo de Kostić empleando catalizadores de paladio han indicado el mayor carácter básico de los ligantes hidroxilo sobre ligantes acuo a pH neutro. Ver: ref. [11x]

[88] La estructura del compuesto $[(\text{Tp})\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})(\kappa^1\text{-NHC}(\text{O})\text{Me})]$, mencionado en la Ref. [65a] fue caracterizado mediante difracción de rayos-X de monocristal y mostró una geometría facial similar a la postulada para el intermediario $\text{fac-}[\text{Ir}(\kappa^1\text{-N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Me})(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{PMe}_3)_3]^+$, **d**, en la propuesta de mecanismo de reacción.

[89] Errington, R. J. *Advanced practical inorganic and metalorganic chemistry*, 1st ed., Blackie Academic & Professional: Great Britain, **1997**, pp. 99 - 100.

[90] Wrackmeyer, B. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 313 – 320.

[91] Scott, F.; Krüger, C.; Betz, P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 113 – 121.

[92] Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227 – 2229.

- [93] Pörschke, K. -R.; Pluta, C.; Proft, B.; Lutz, F.; Krüger, C. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1993**, *48*, 608 – 626.
- [94] Herskovitz, T. *Inorg. Synth.* **1982**, 99 – 103.
- [95] SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>
- [96] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/HNMR Predictor, version 5.11, **2001**.
- [97] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/CNMR Predictor, version 5.10, **2001**.
- [98] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/ChemSketch, version 5.08, **2001**.
- [99] Sheldrick, G. M. *SMART* Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, **2000**.
- [100] Sheldrick, G. M. *SAINT-Plus 6.0* Bruker AXS, Inc. Madison, WI, USA, **2000**.
- [101] Sheldrick, G. M. *SHELXTL 6.10* Bruker AXS, Inc. Madison, WI, USA, **2000**.
- [102] Sheldrick, G. M. *SADABS 2006/1*, Bruker-Nonius AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2006**.
- [103] Sheldrick, G. M. *SHELXTL*, version 6.14, Bruker AXS, Madison WI, USA, **2003**.

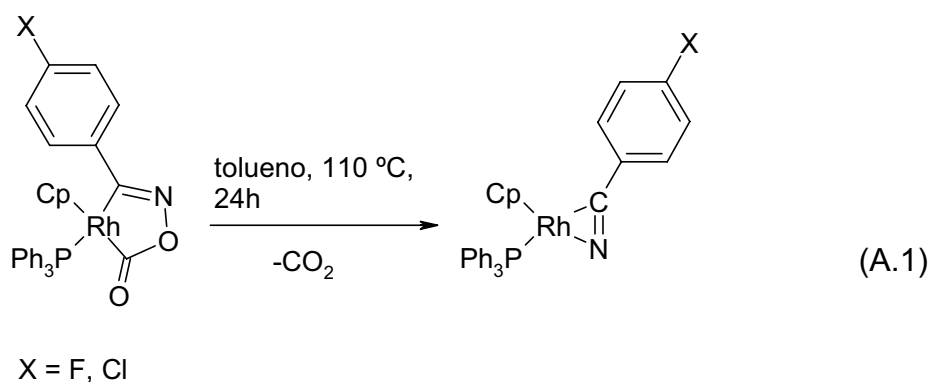
CAPÍTULO VIII

ANEXOS

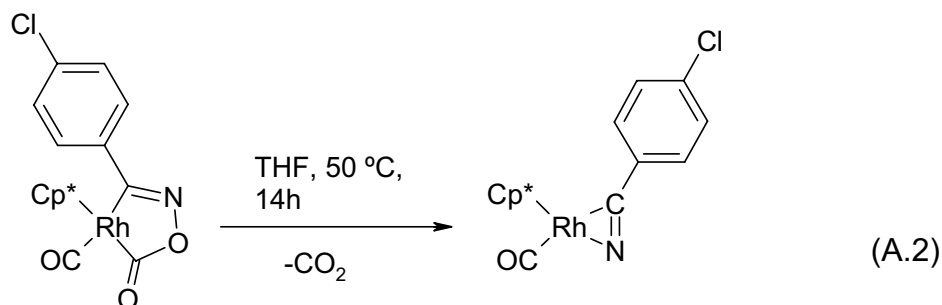
8. Anexos.

8.1 Estructuras complejas y ecuaciones descritas en el texto.

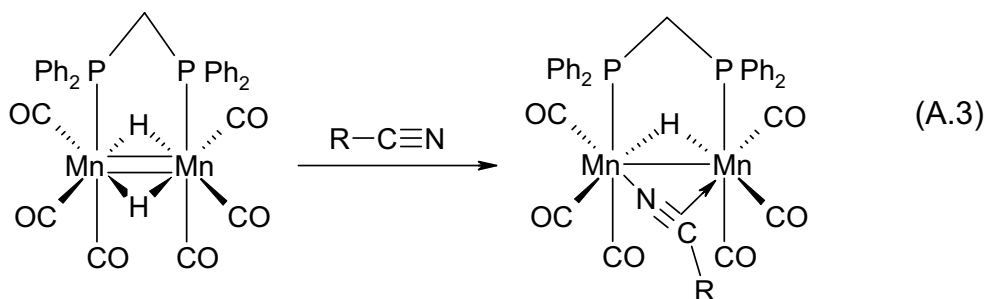
a) Preparación de $[(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{Ir}(\eta^2\text{-N,C-Ar})]$ a partir de $[(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{Ir}(\eta^1\text{-C(Ar),}\eta^1\text{-C(O)-}\{\text{C(Ar)=NOC(O)}\})]$ (Ar = *p*-ClC₆H₄, *p*-FC₆H₄; pag. 10).^[20]



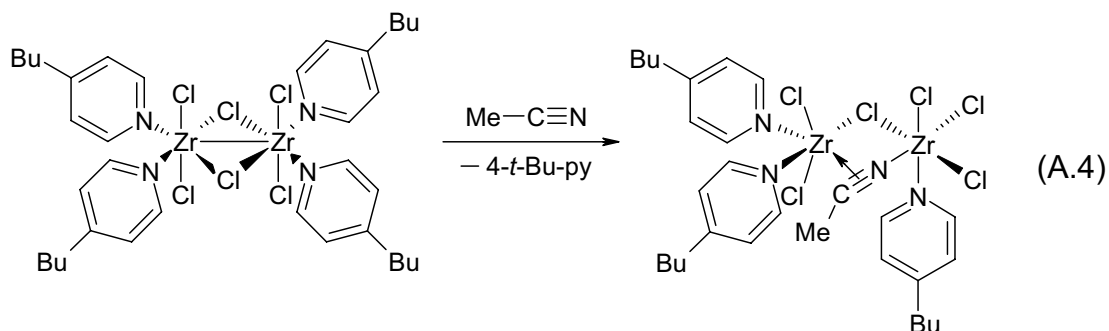
b) Preparación de $[(\text{Cp}^*)(\text{CO})\text{Ir}(\eta^2\text{-N,C-Ar})]$ a partir de $[(\text{Cp}^*)(\text{CO})\text{Ir}(\eta^1\text{-C(Ar),}\eta^1\text{-C(O)-}\{\text{C(Ar)=NOC(O)}\})]$ (Ar = *p*-ClC₆H₄; pag. 10).^[20]



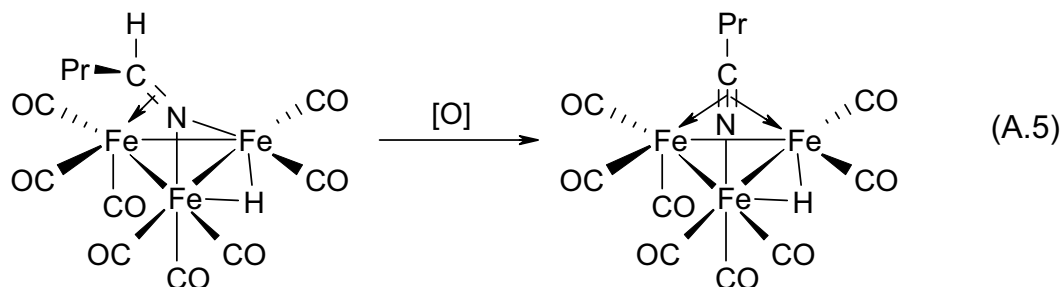
c) Preparación de $[(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})\text{Mn}_2\{\mu\text{-}\kappa^1, \eta^2\text{-(N,C-Me)}\}]$ (pag. 13).^[23]



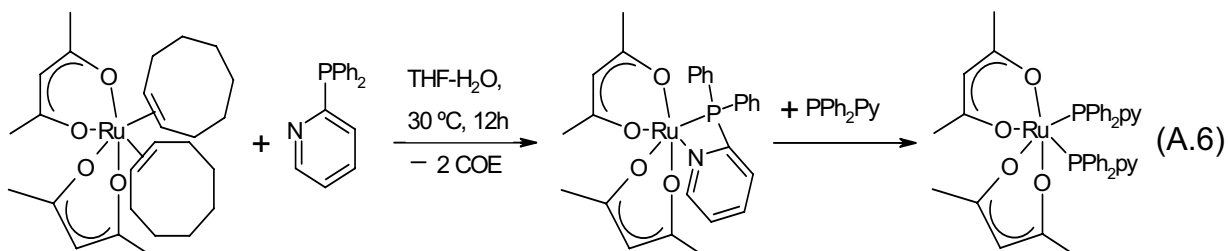
d) Preparación de $[(\text{Cl})_6(\text{py})_3\text{Zr}_2\{\mu-\kappa^1, \eta^2-(\text{N}, \text{C}-t\text{-Bu})\}]$ (pag. 13).^[24]



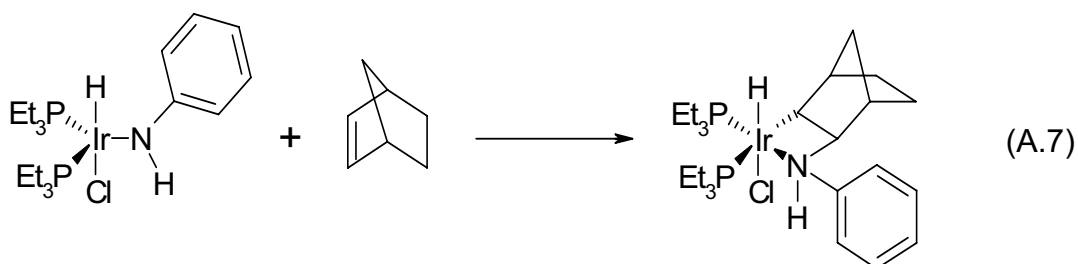
e) Preparación de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_1-\kappa^1, \mu_2-\eta^2-(\text{N}, \text{C}-\text{R})\}]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; pag. 13).^[27]



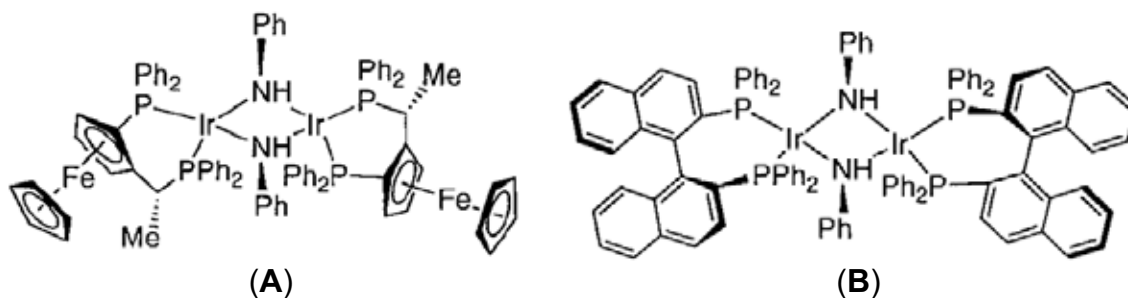
f) Preparación de $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{acac})_2(\kappa^2-\text{P}, \text{N}-\{\text{PPh}_2\text{py}\})_2]$ (pag. 23).^[11d]



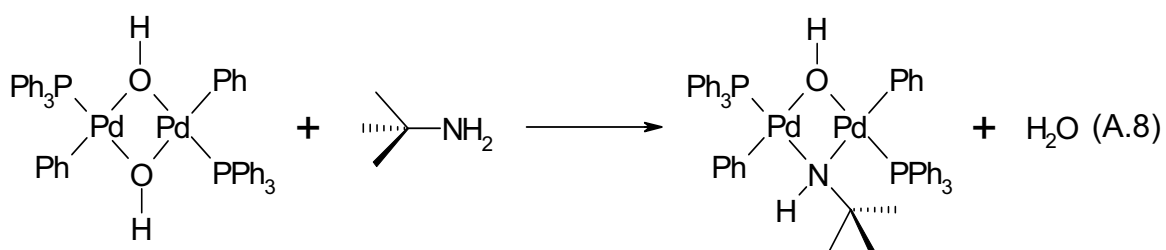
g) Preparación de $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2\{\mu-\text{N}-, \mu-\text{C}-(\text{N}(\text{H})\text{PhC}_7\text{H}_{10})\}(\text{H})(\text{Cl})]$ (pag. 89).^[69a]



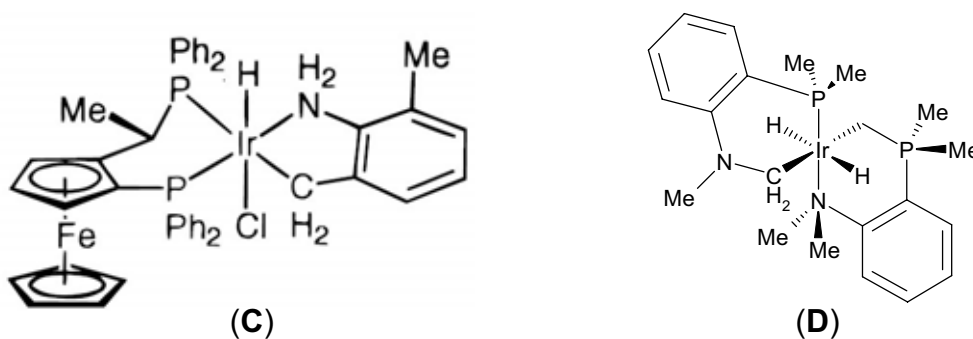
h) Estructuras de $[\text{Ir}_2(\mu\text{-N(H)Ph})_2\{(R)\text{-}(S)\text{-PPF-PPh}_2\}_2]$ (A) e $[\text{Ir}_2(\mu\text{-N(H)Ph})_2\{(R)\text{-binap}\}_2]$ (B; pag. 90).^[69d]



i) Preparación de $\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ph}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-N(H)-}t\text{-Bu})$ (pag. 90).^[69f, h]

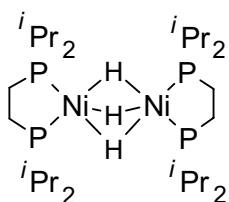
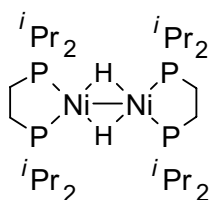
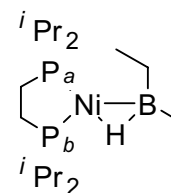
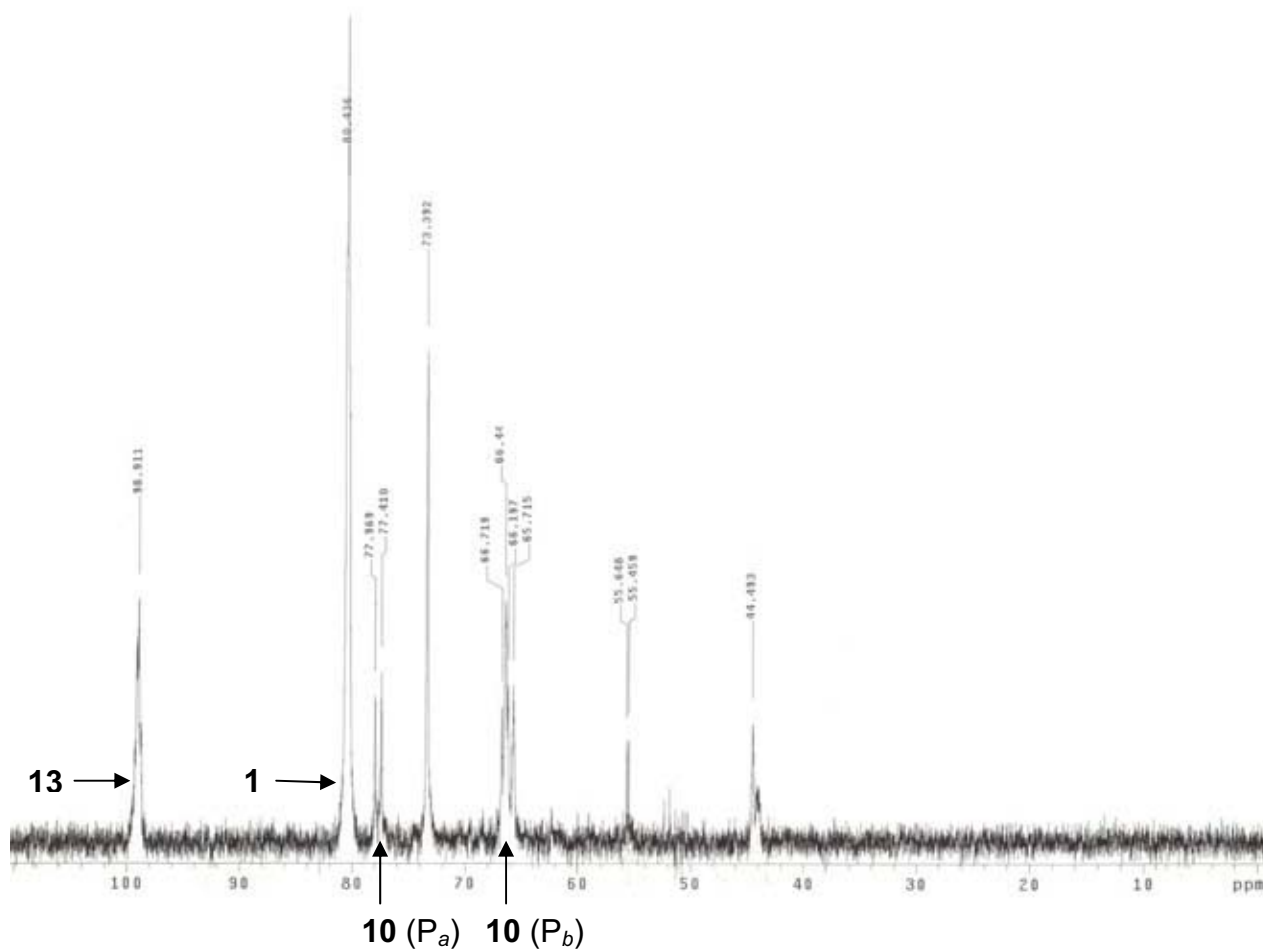


j) Estructuras de *trans*- $[\{(R)\text{-}(S)\text{-PPF-PPh}_2\}\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})\{1\text{-}\mu\text{-NH}_2, 6\text{-}\mu\text{-CH}_2\text{-}(2\text{-metil-6-metilen anilina})\}]$ (C)^[69e] y $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{P-NCH}_2\text{Me})(\text{P-NMe}_2)]$ (D)^[75] (pag. 97).

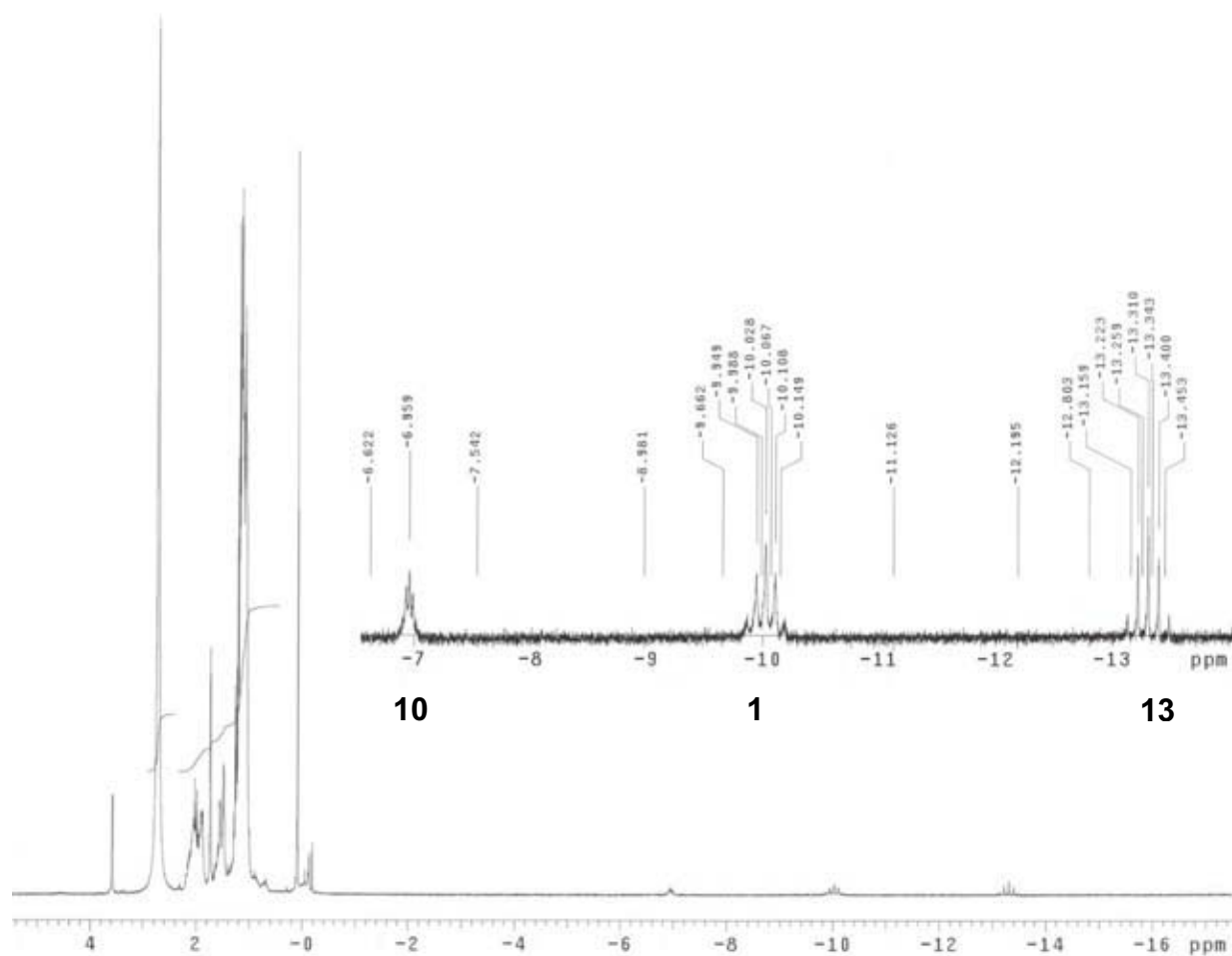


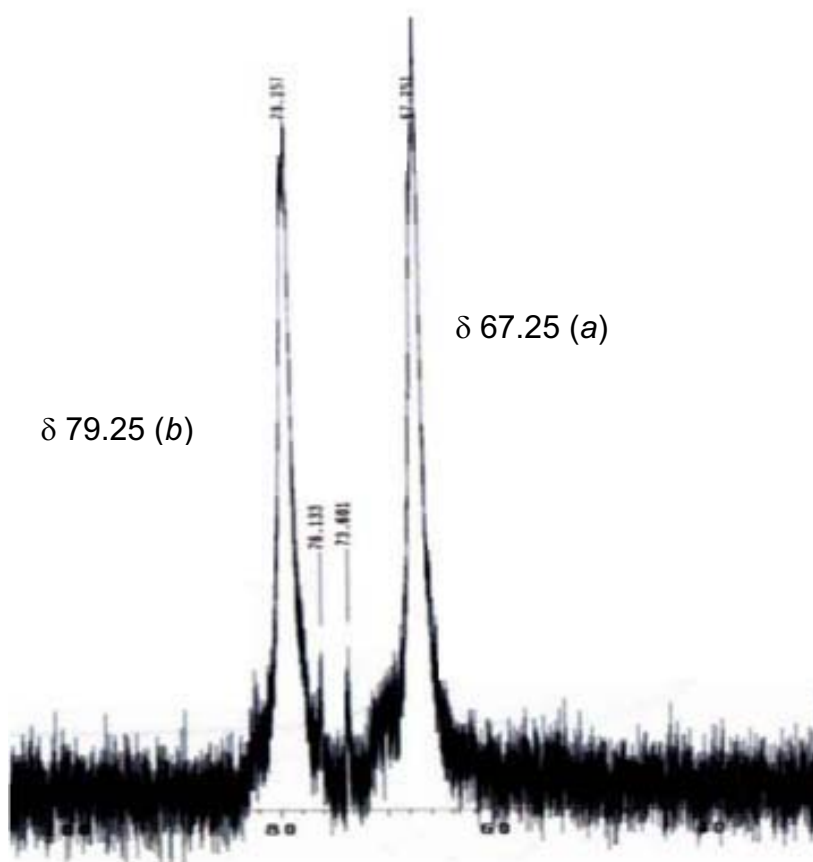
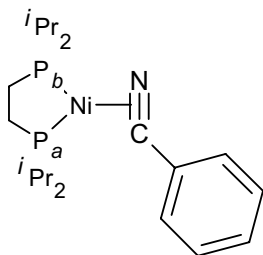
8.2 Espectros seleccionados.

8.2.1. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de una mezcla 1/agua irradiada con luz UV; las señales indicadas en el espectro, debidas a la presencia de los complejos **10** y **13**.

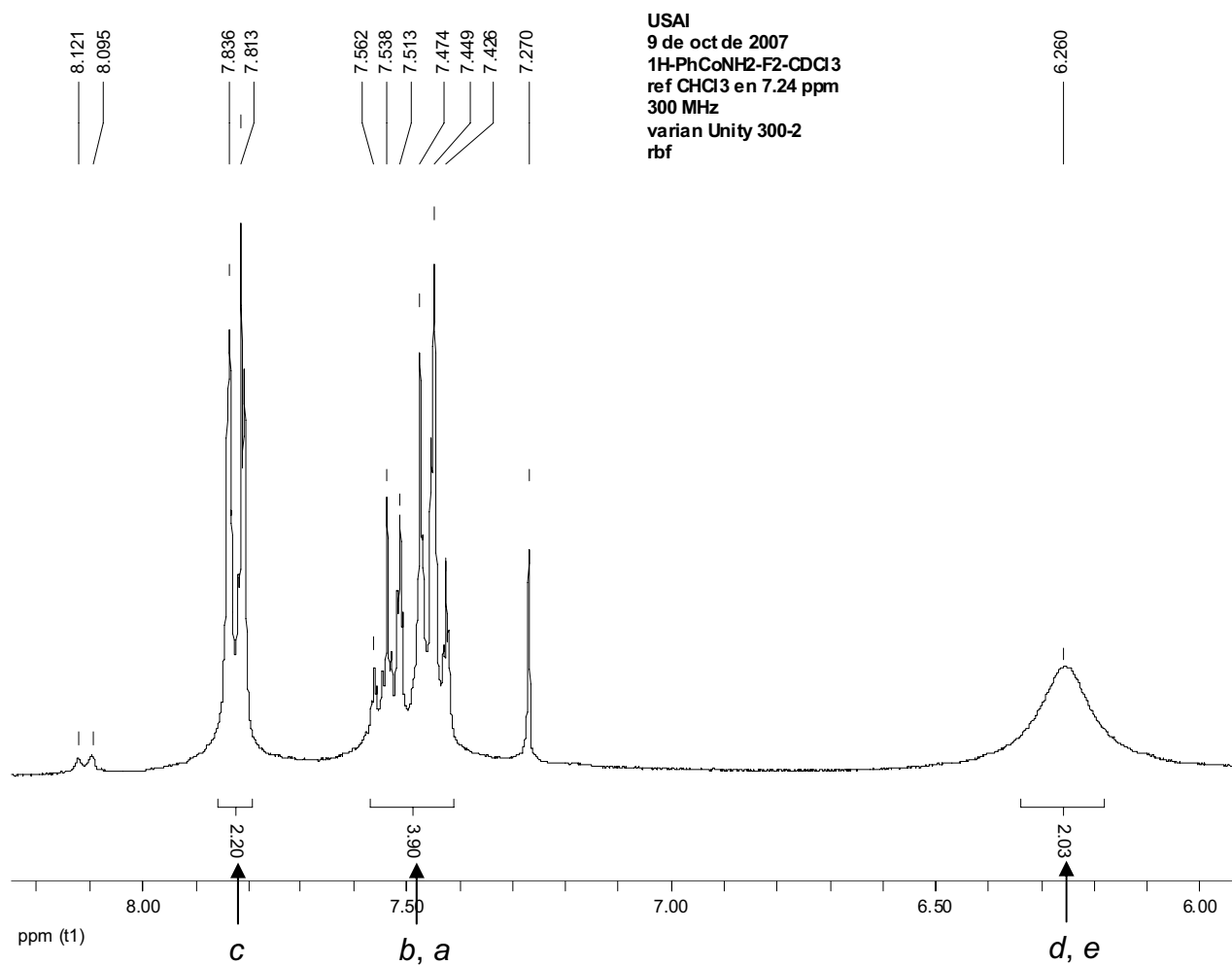
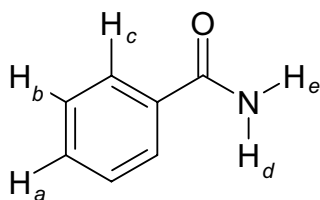
**13****1****10**

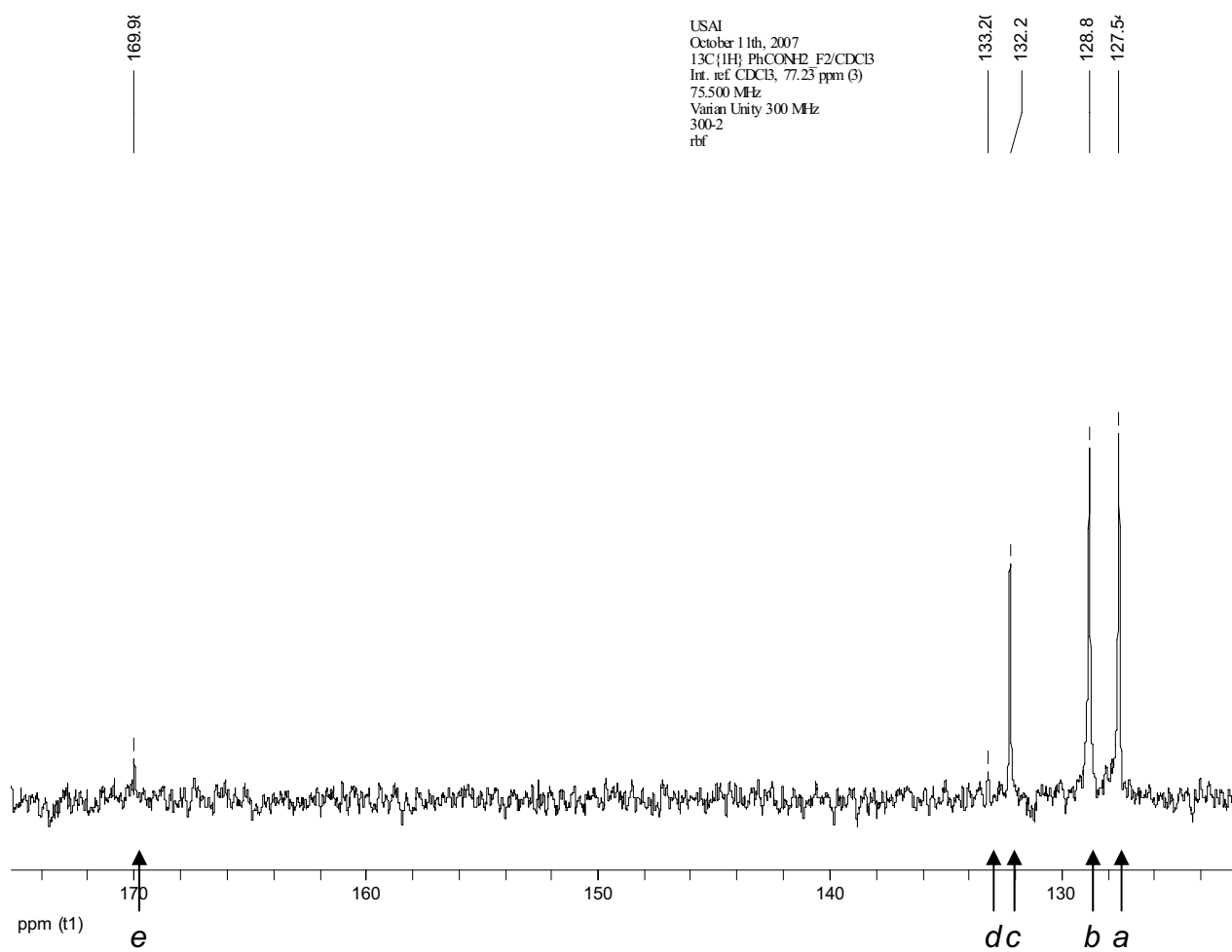
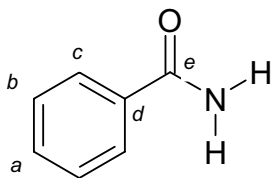
8.2.2. Espectro de RMN de ^1H de una mezcla 1/agua irradiada con luz UV; las señales indicadas en el espectro, debidas a los enlaces Ni–H de los complejos **10** y **13**.

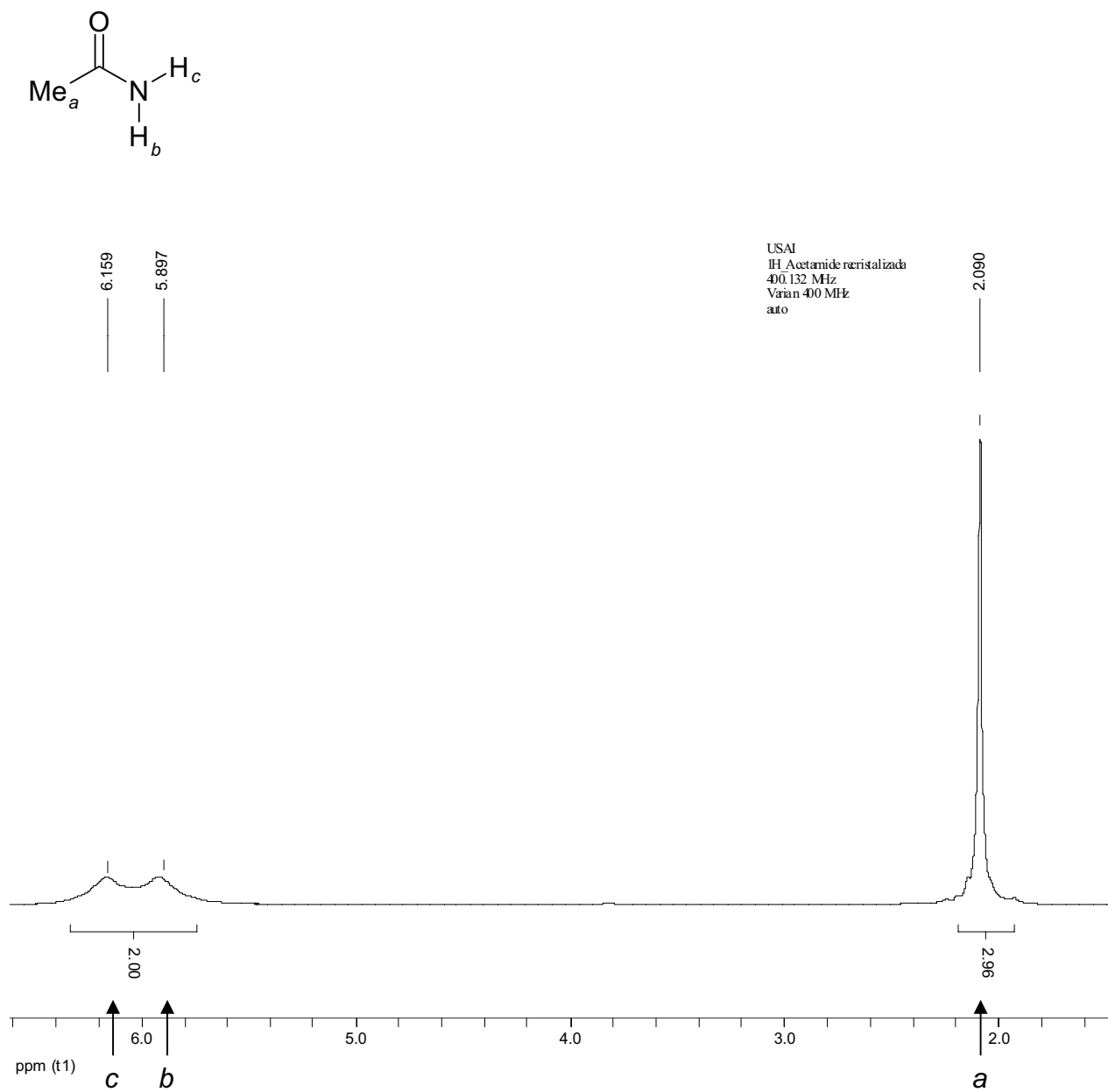


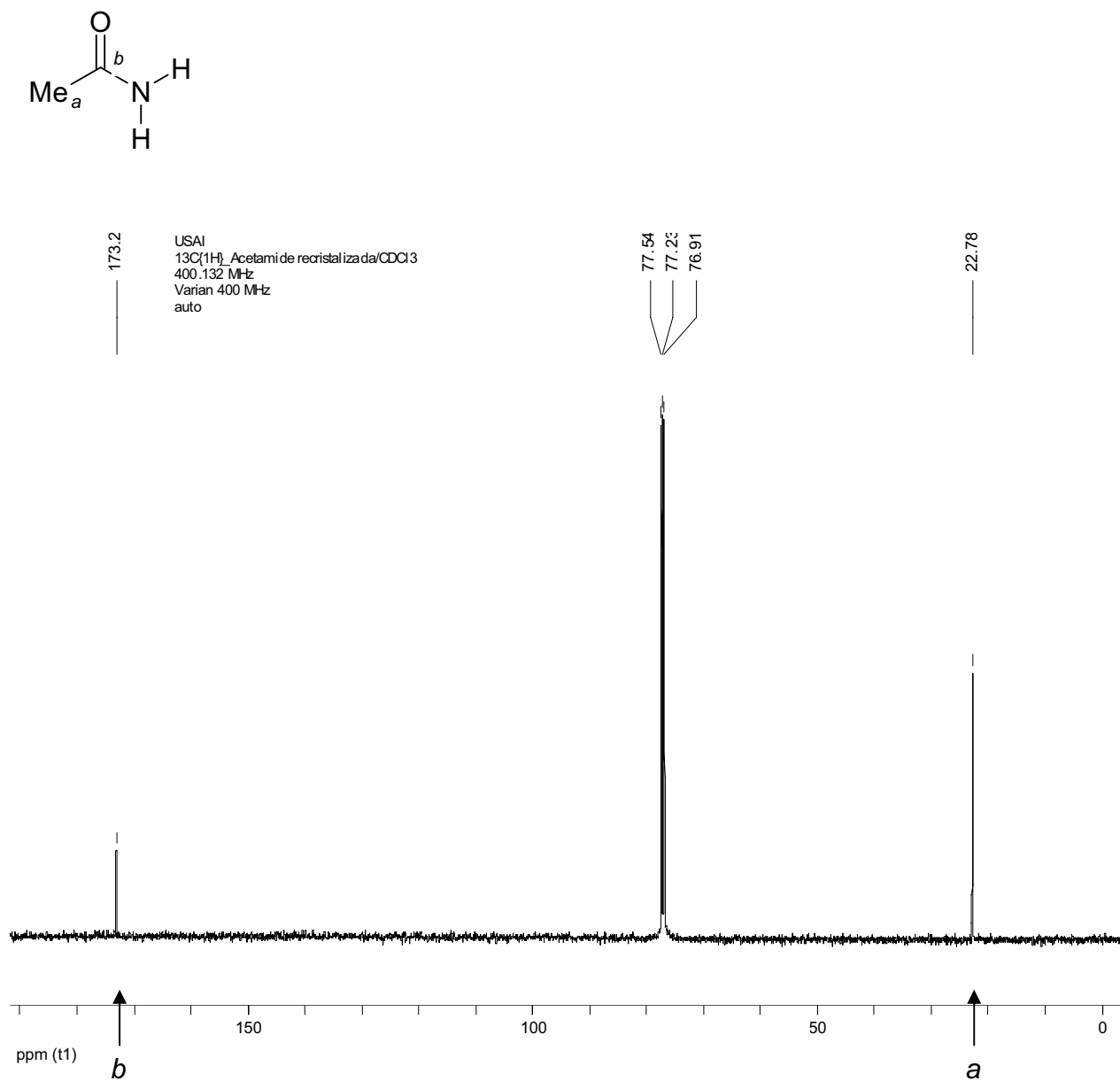
8.2.3. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-R})]$ (**2**) disuelto en D_2O .

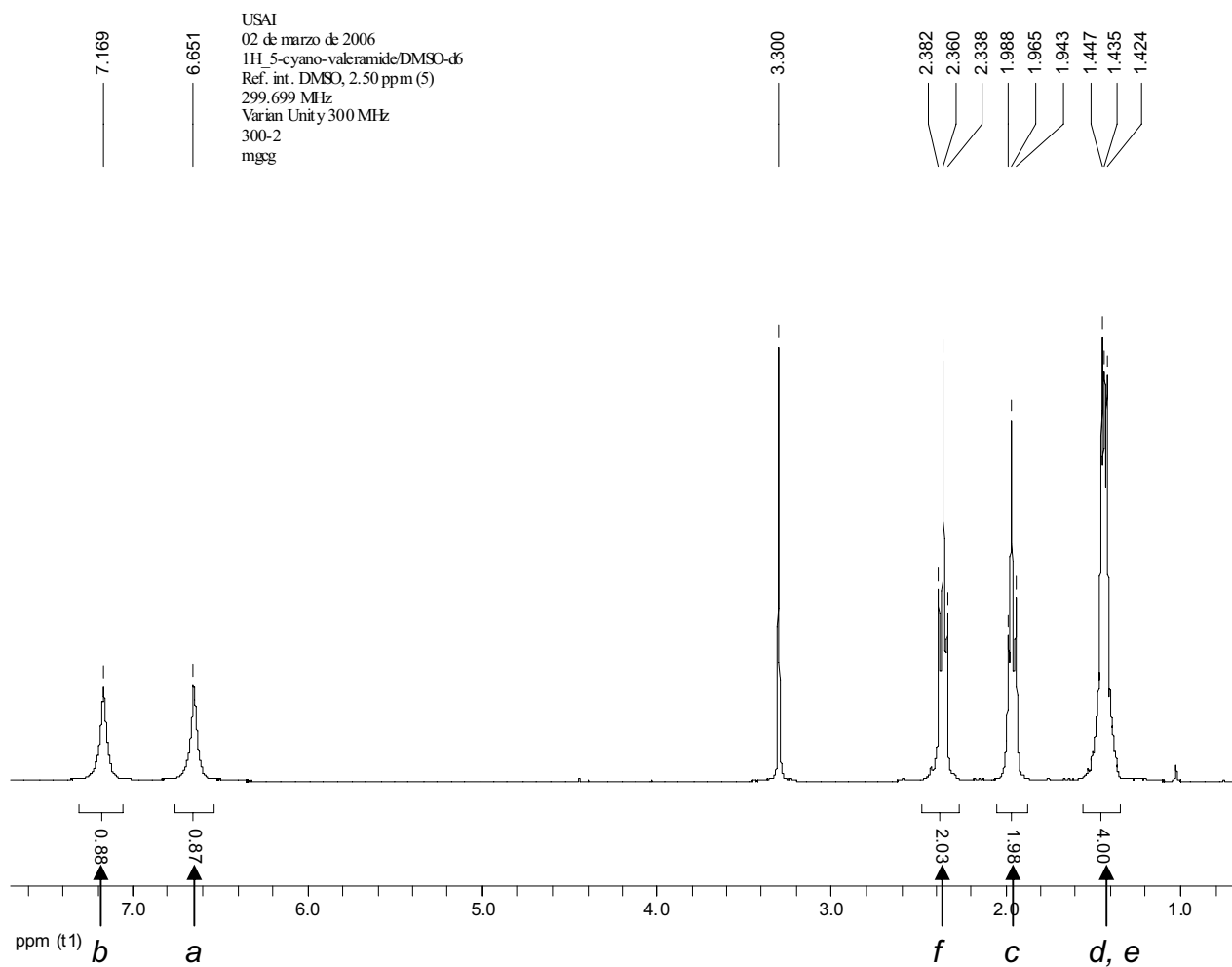
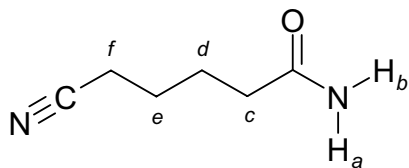
8.2.4. Ampliación del espectro de RMN de ^1H de benzamida, disuelta en CDCl_3 en la región de protones aromáticos.

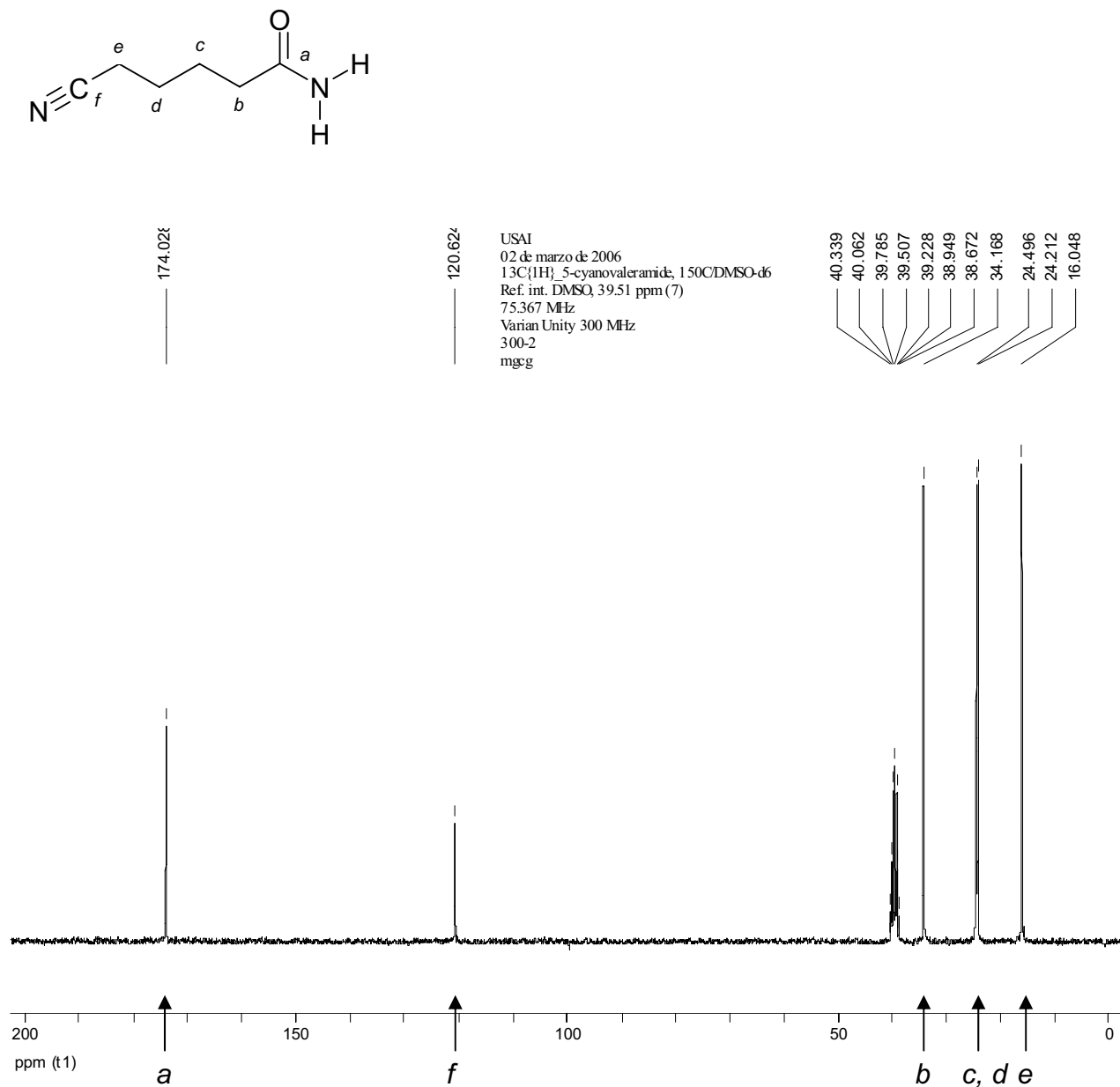


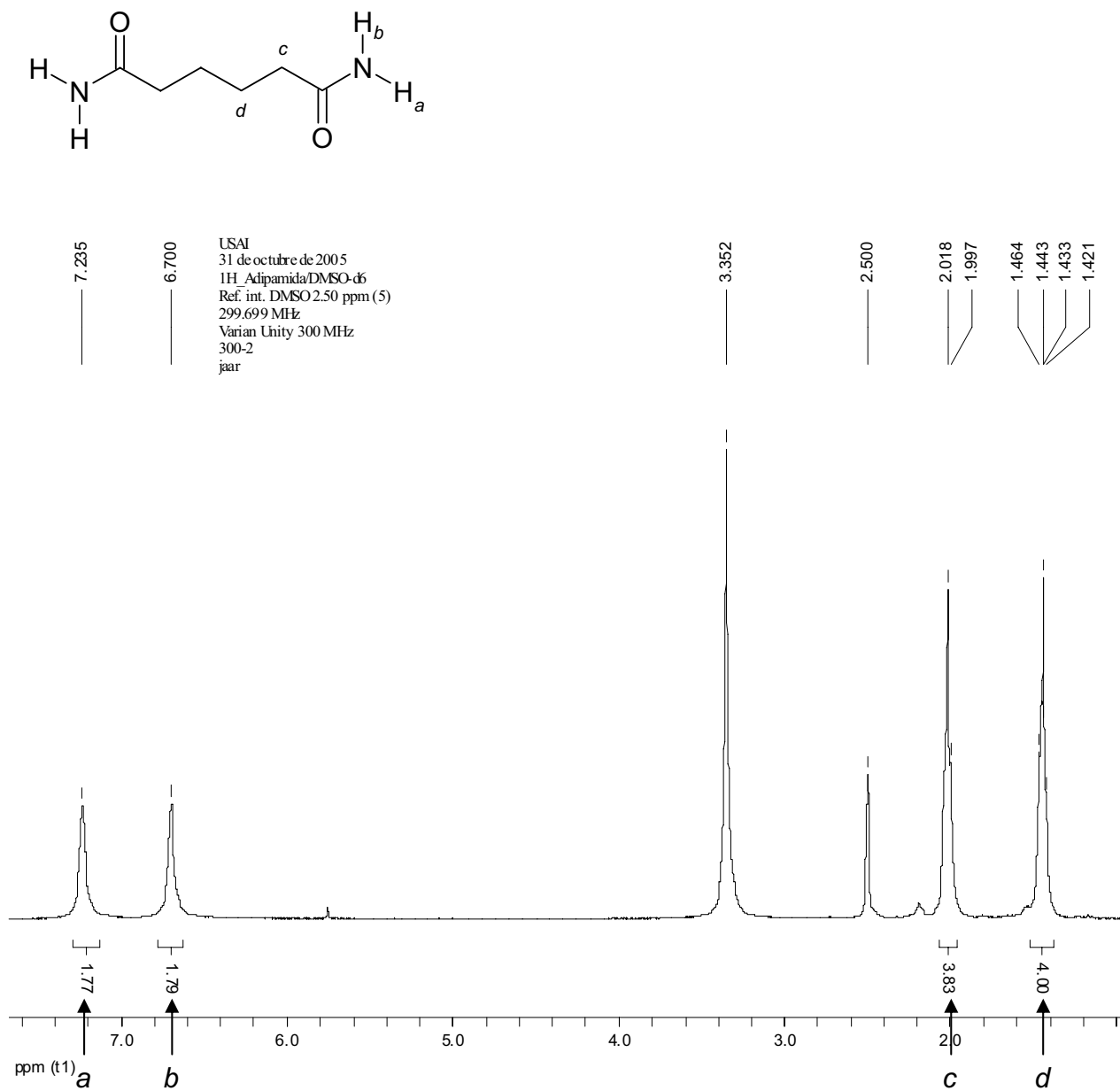
8.2.5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de benzamida disuelta en CDCl_3 .

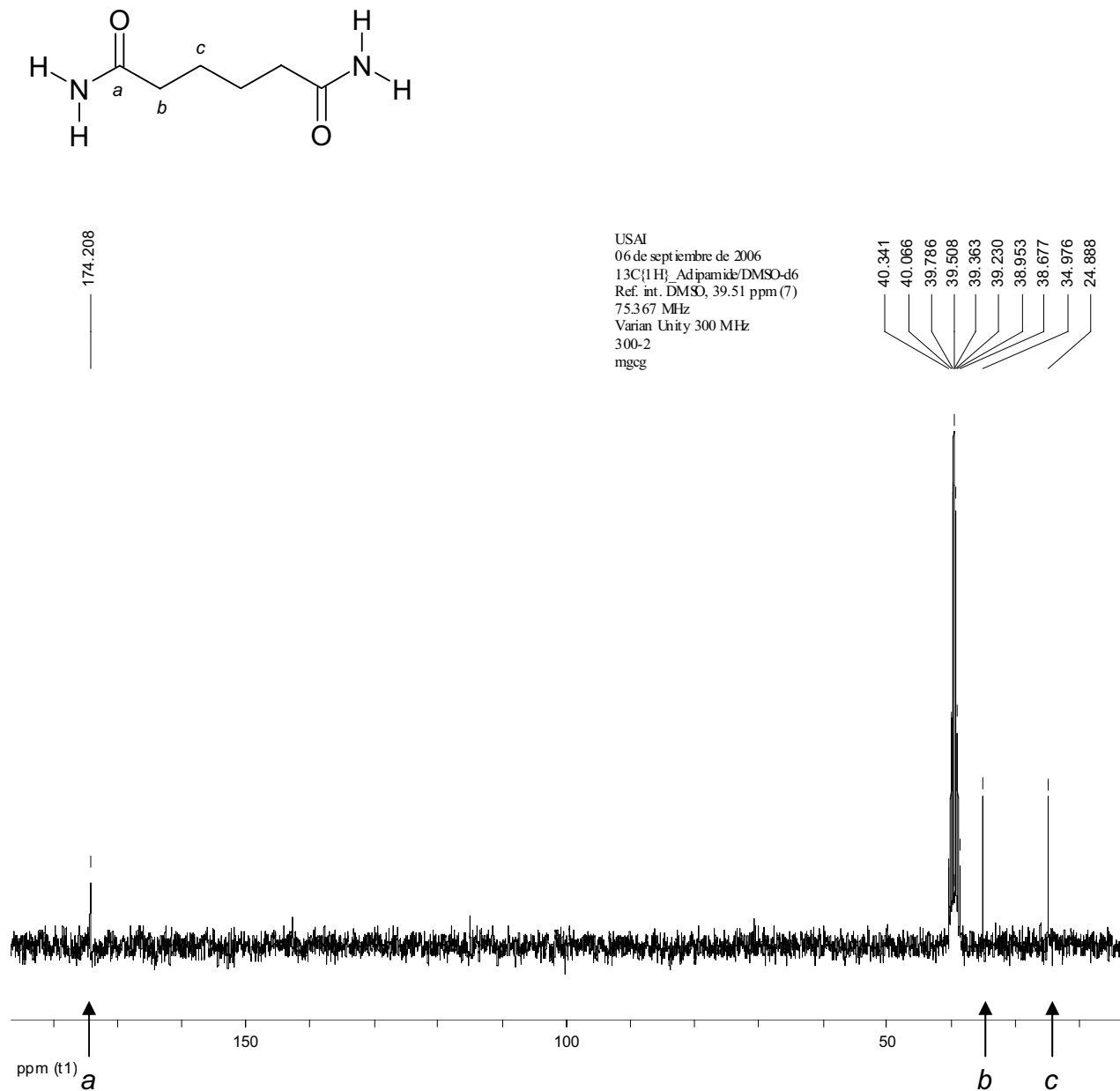
8.2.6. Espectro de RMN de ^1H de acetamida disuelta en CDCl_3 .

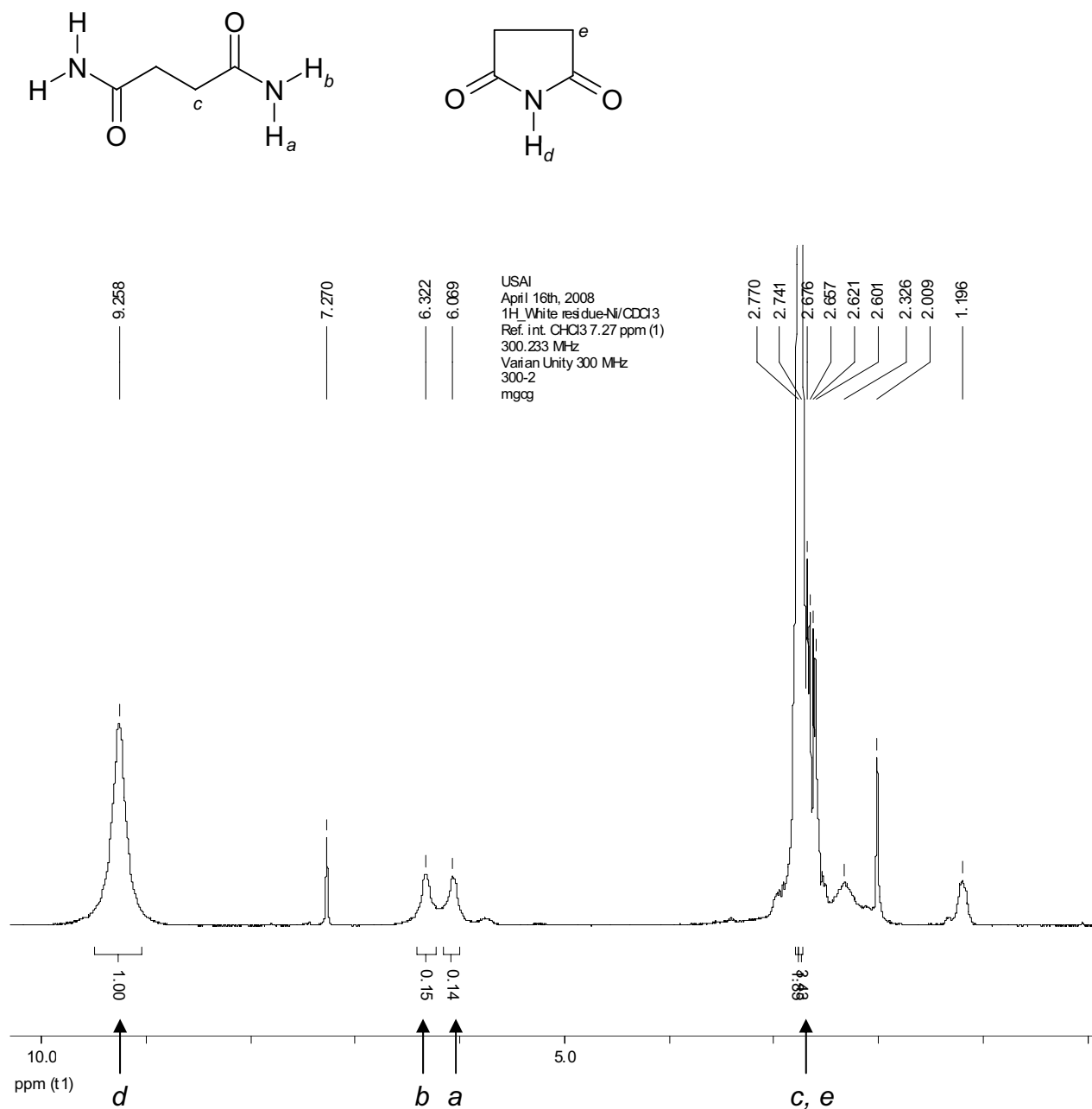
8.2.7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de acetamida disuelta en CDCl_3 .

8.2.8. Espectro de RMN de ^1H de 5-cianovaleramida disuelta en $\text{DMSO}-d_6$.

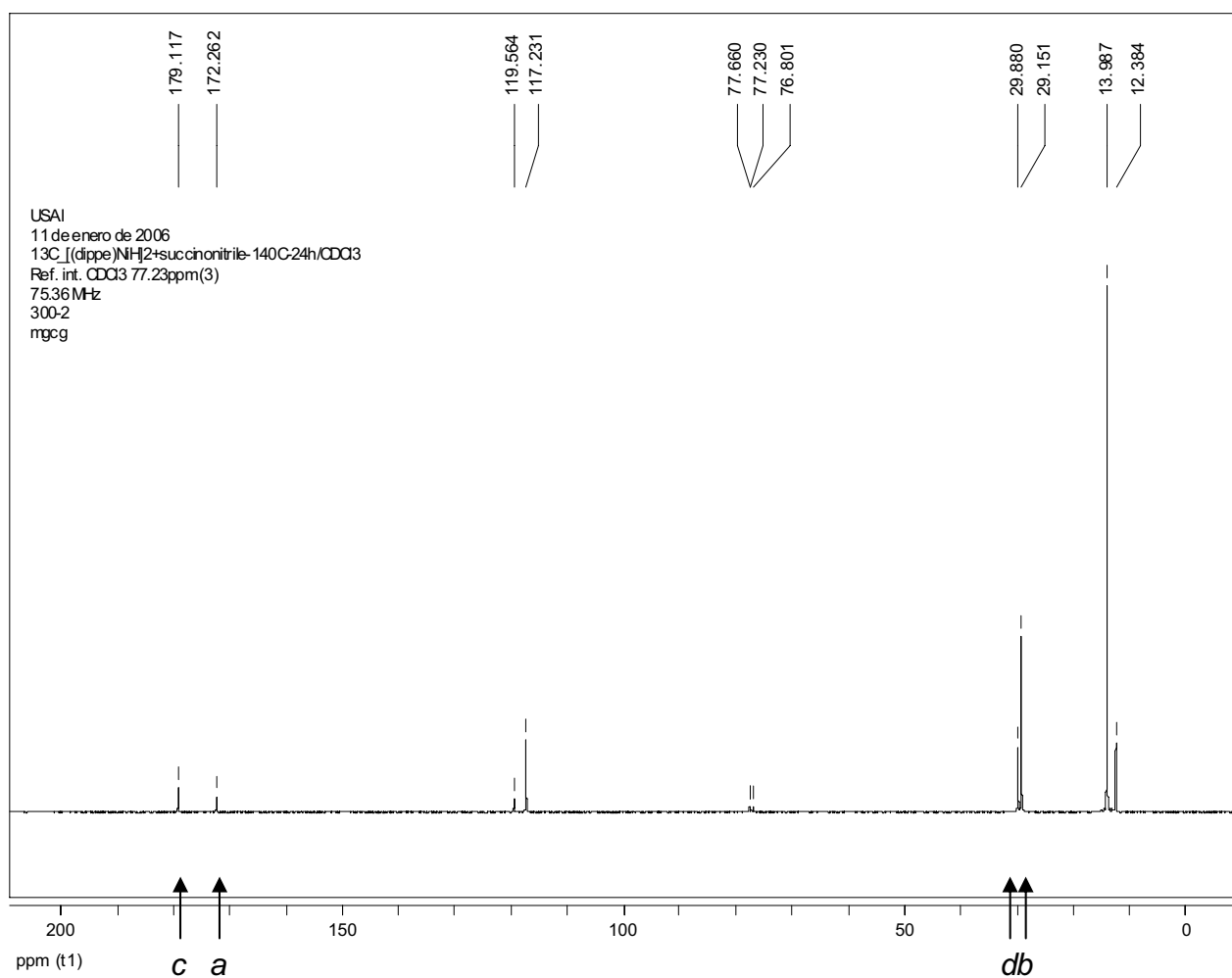
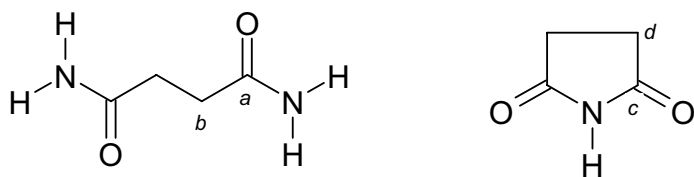
8.2.9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 5-cianovaleramida disuelta en $\text{DMSO}-d_6$.

8.2.10. Espectro de RMN de ^1H de adipamida disuelta en $\text{DMSO}-d_6$.

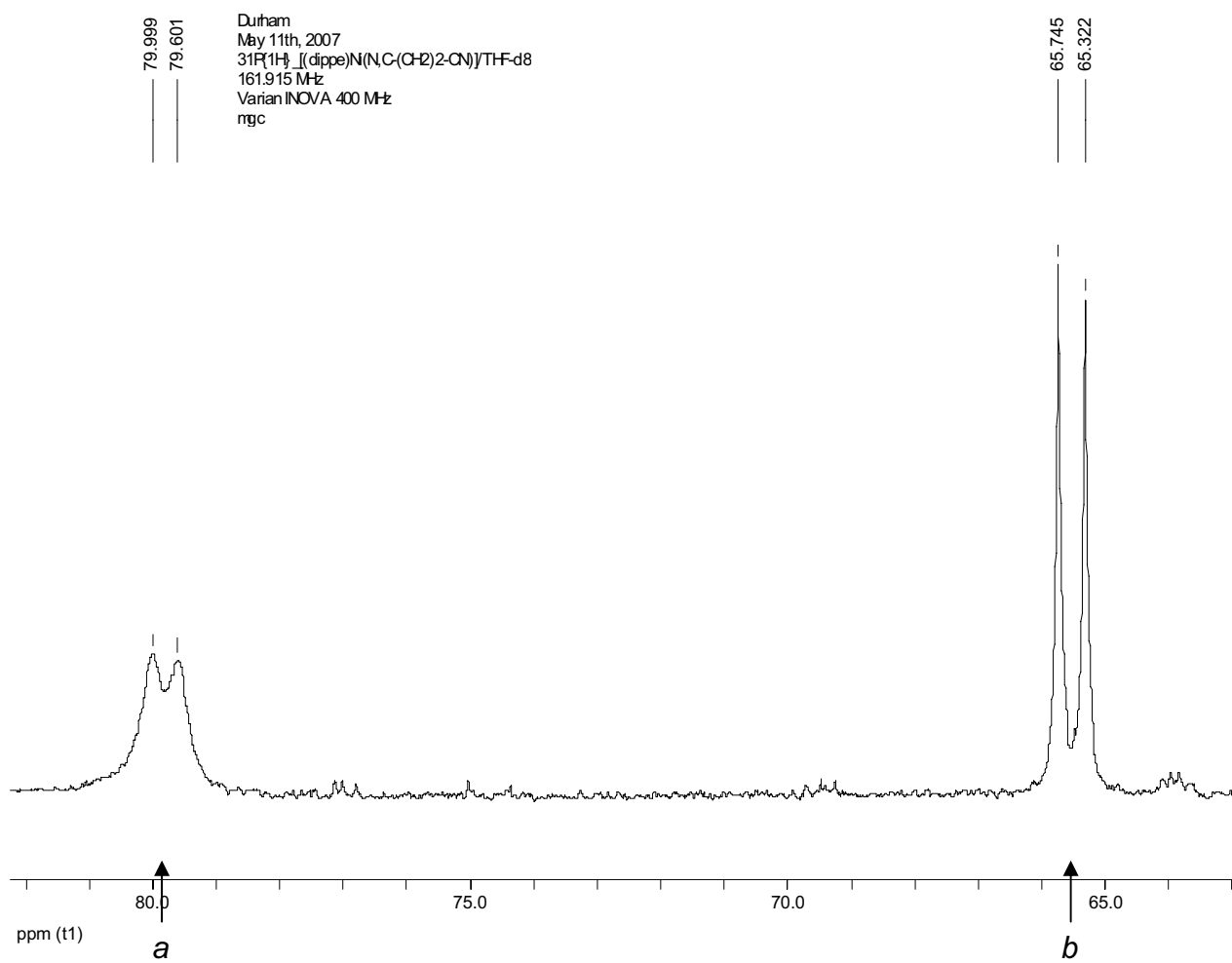
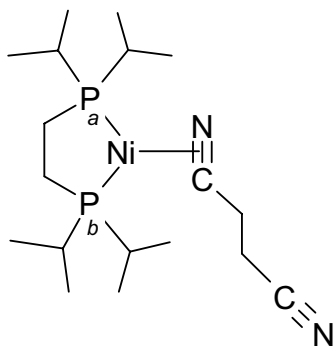
8.2.11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de adipamida disuelta en $\text{DMSO}-d_6$.

8.2.12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de succinamida y succinimida en CDCl_3 .

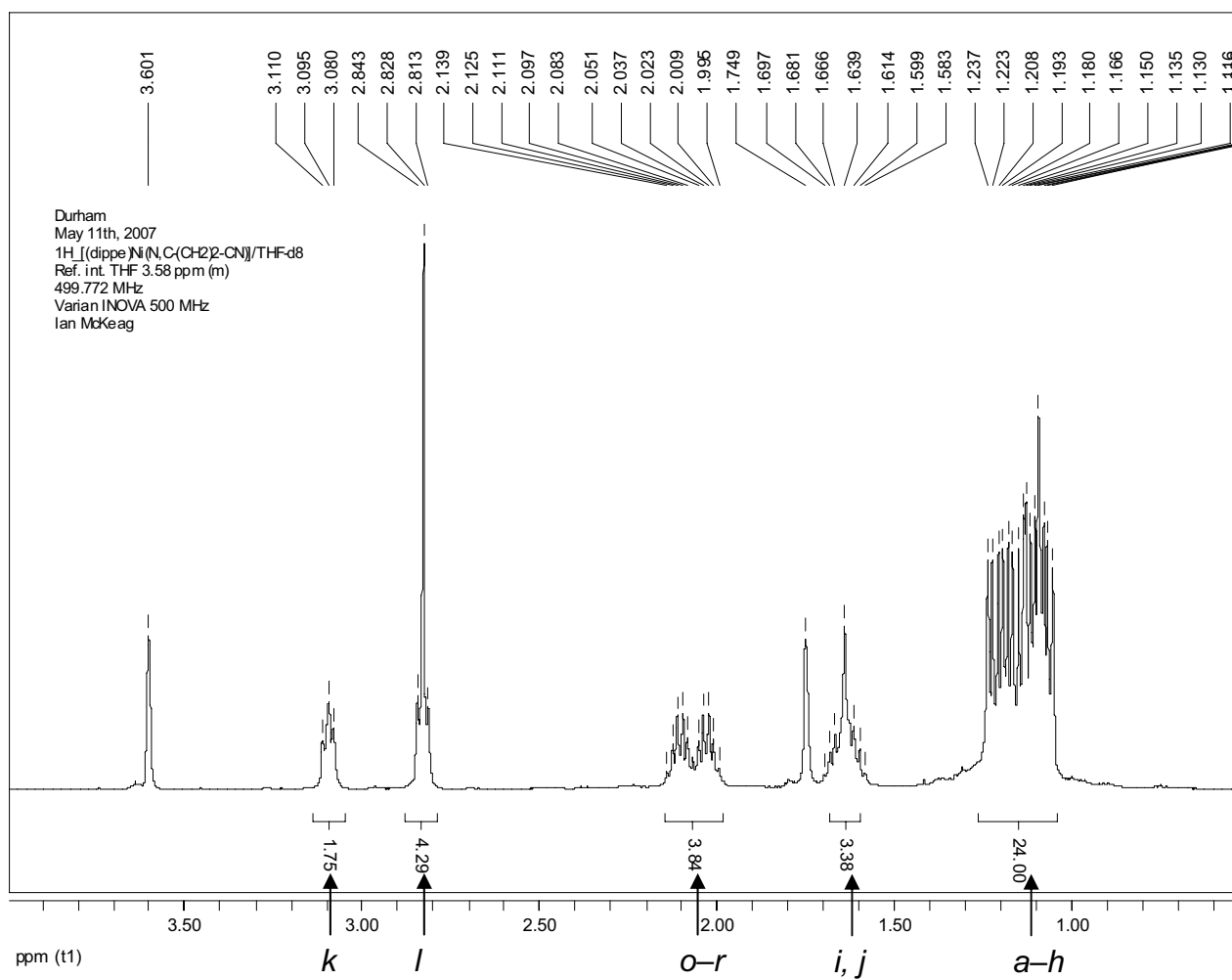
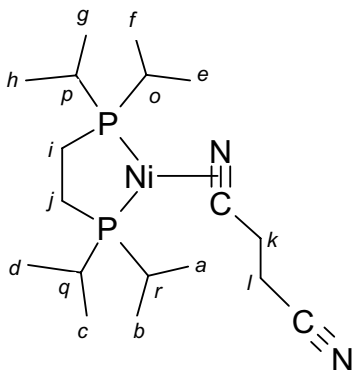
8.2.13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla cruda de succinamida y succinimida, en CDCl_3 (en este caso, mostrando todavía succinonitrilo remanente).



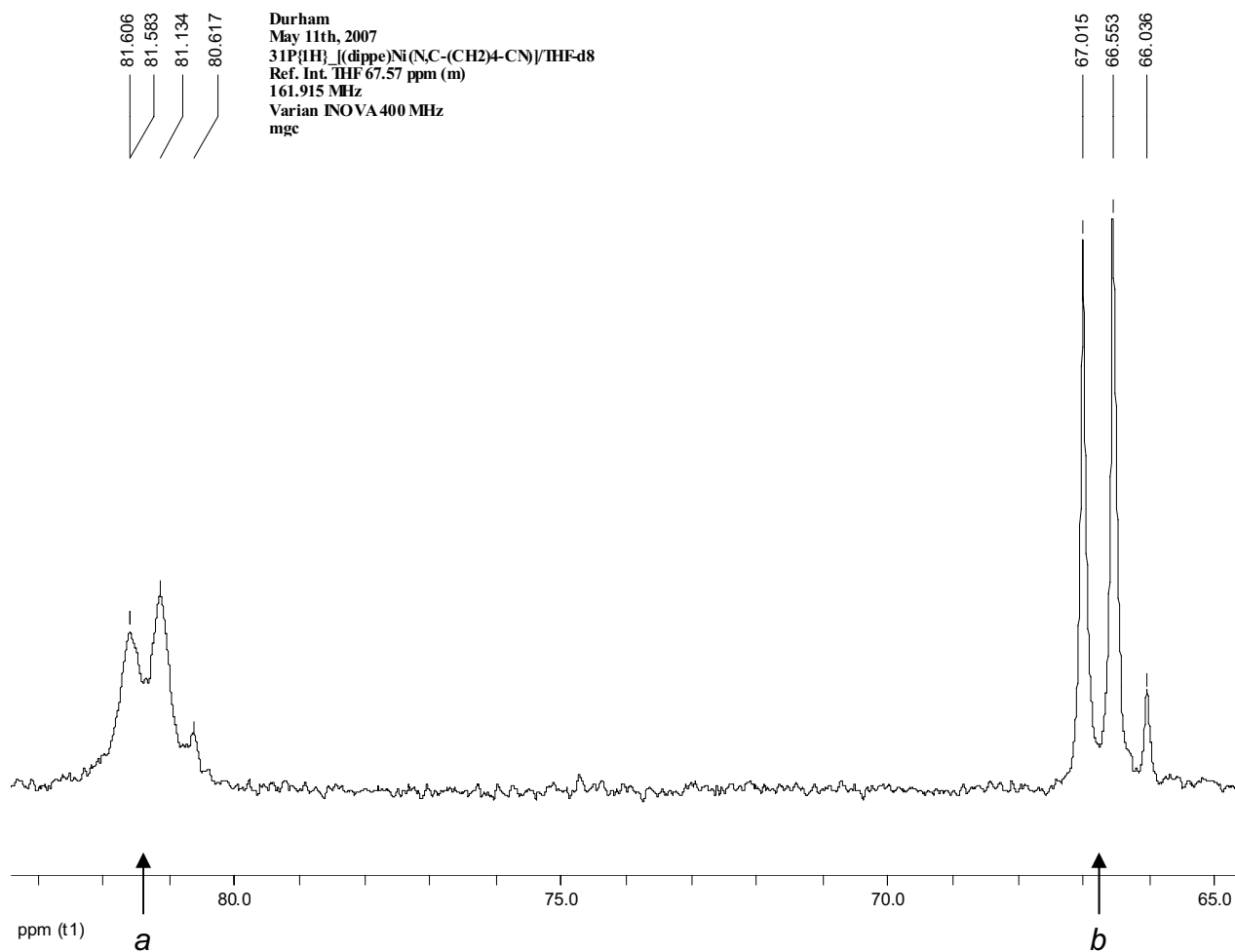
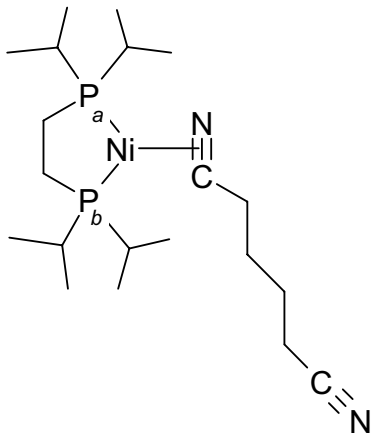
8.2.14. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_2\text{-CN})]$ (**18**) disuelto en THF-d_8 .



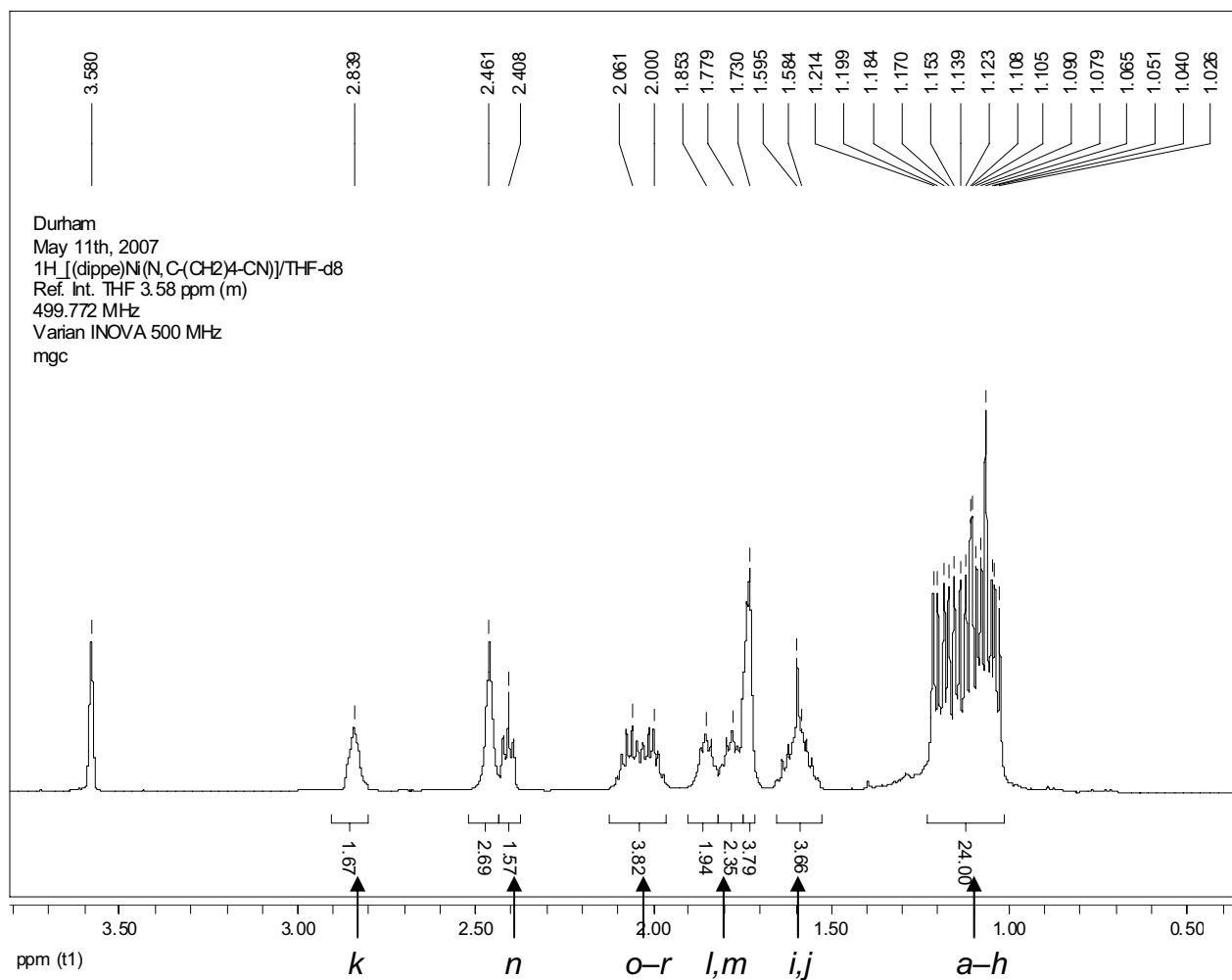
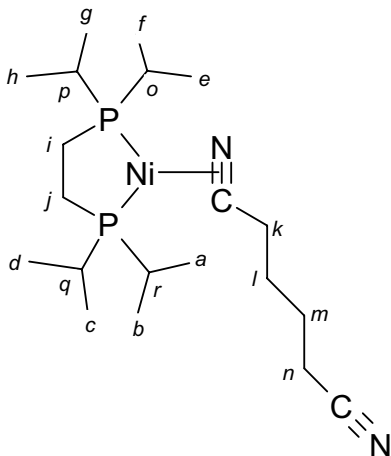
8.2.15. Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_2\text{-CN})]$ (**18**) disuelto en THF-d_8 .



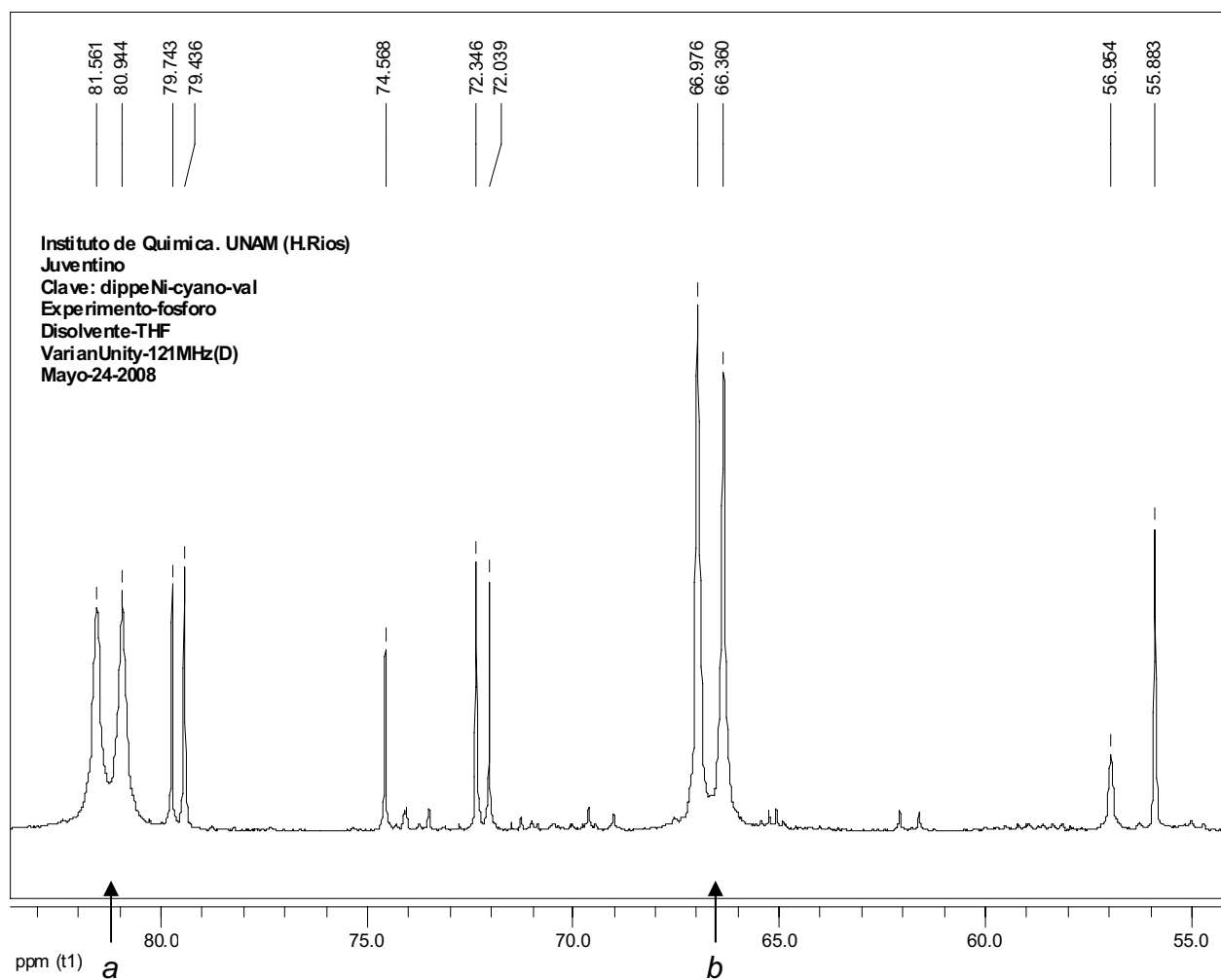
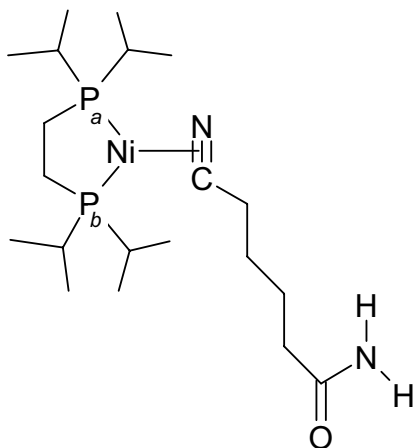
8.2.16. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-CN})]$ (**19**) disuelto en THF-d_8 .



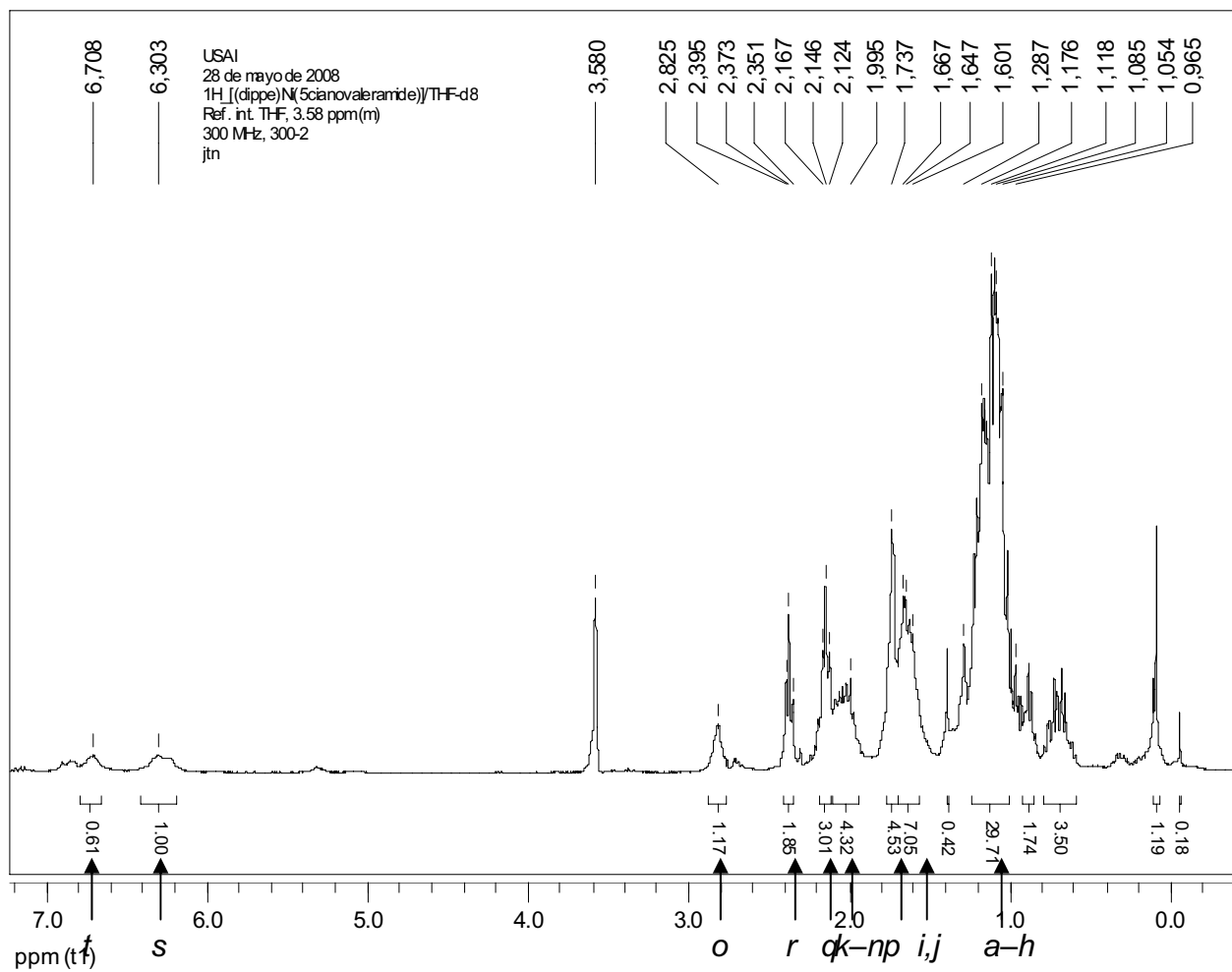
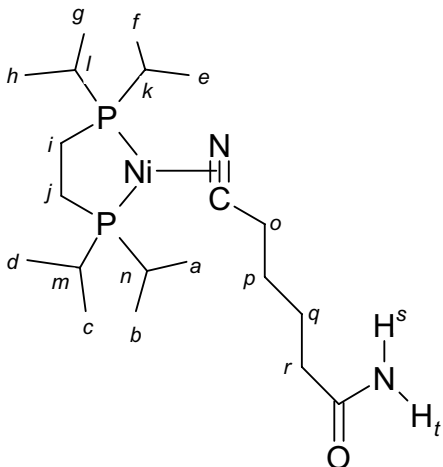
8.2.17. Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-CN)}]$ (**19**) disuelto en THF-d_8 .

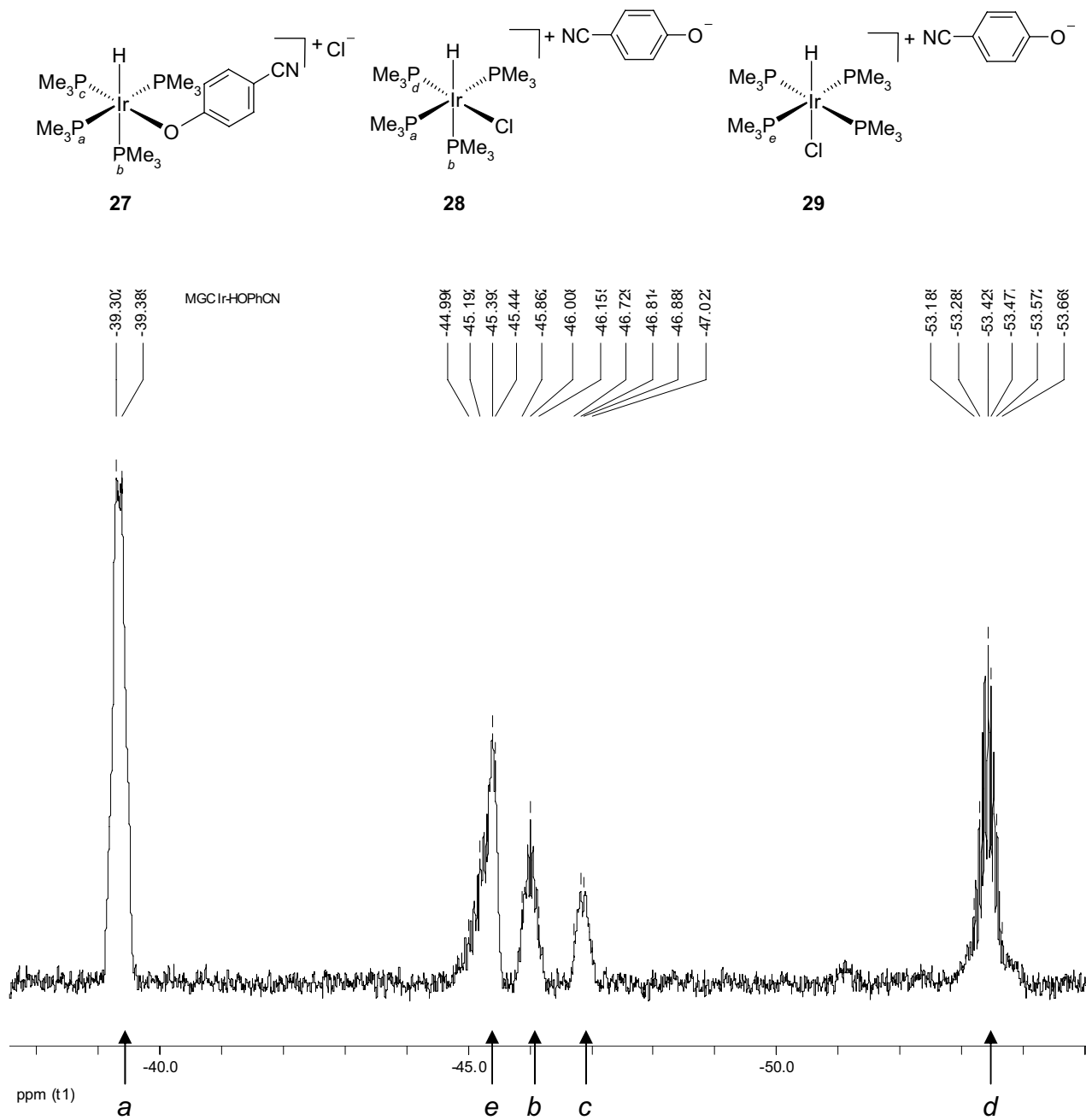


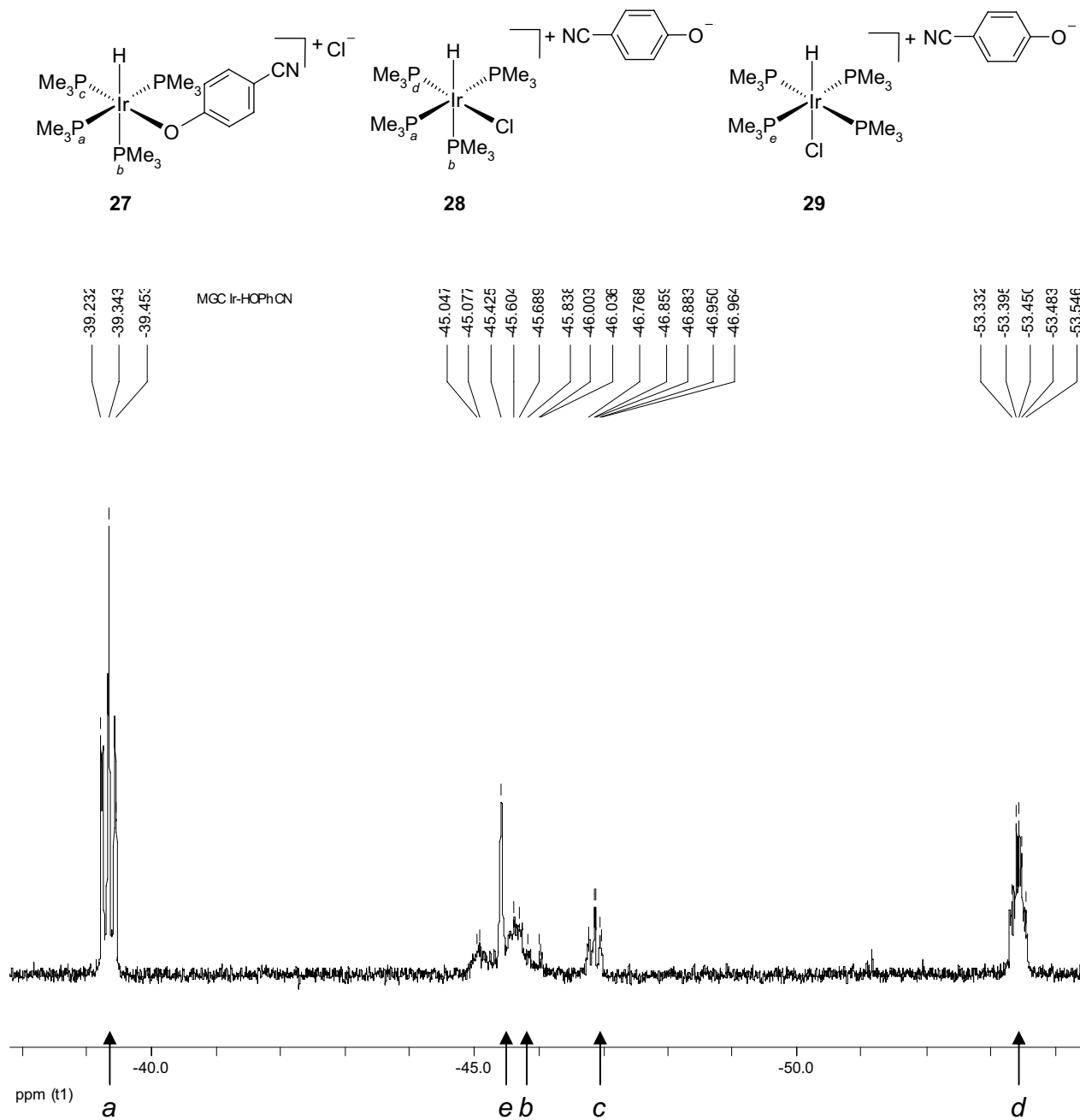
8.2.18. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-C(O)NH}_2)]$ (**20**) disuelto en THF-d_8 .



8.2.19. Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-(CH}_2)_4\text{-C(O)NH}_2)]$ (**20**) disuelto en THF-d_8 .

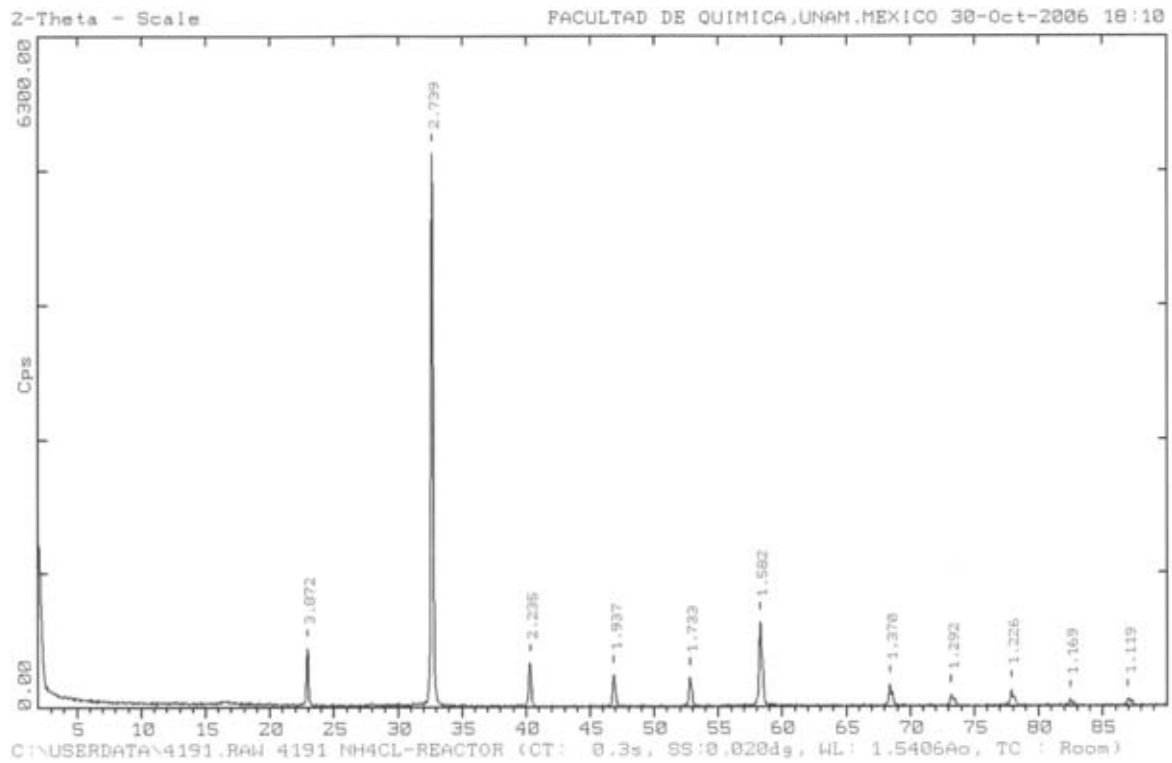


8.2.20. Espectro de RMN de ^{31}P de la mezcla de complejos **27**, **28** y **29**.

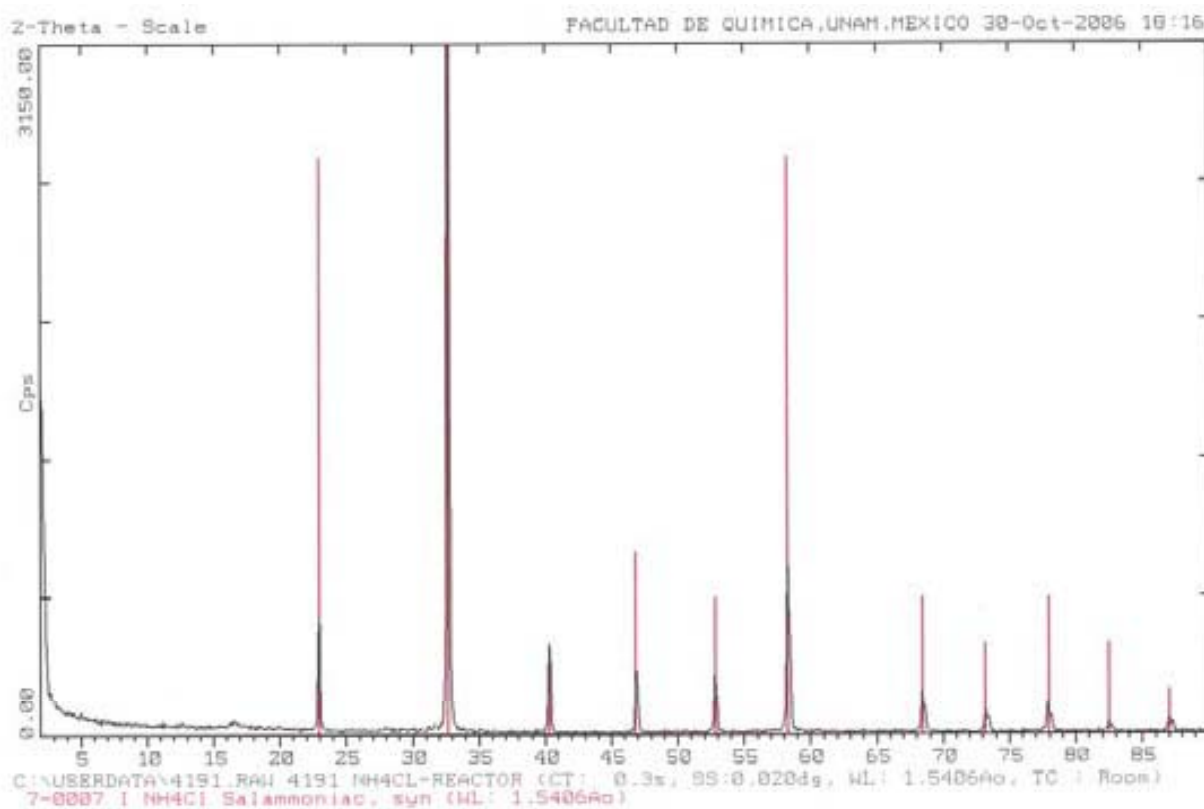
8.2.21. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de complejos **27**, **28** y **29**.

8.3 Patrones de difracción de rayos-X de polvos.

8.3.1. Patrón de difracción de rayos-X de polvos de NH_4Cl .



8.3.2. Patrón de difracción de rayos-X de polvos de NH_4Cl comparado contra un estándar de la misma sustancia.

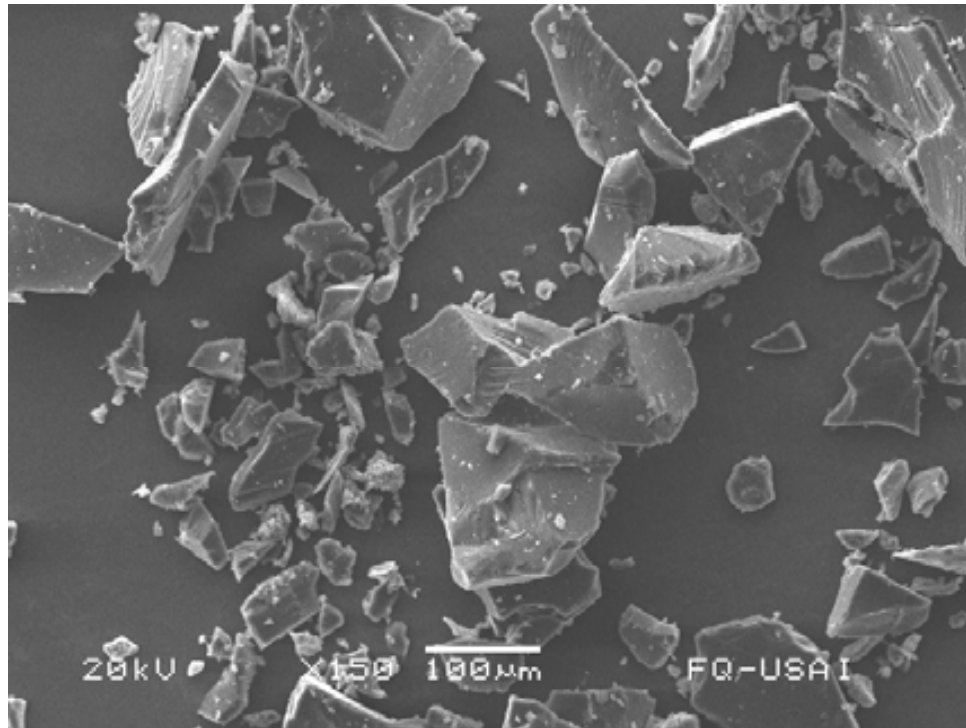


8.4 Distancias de enlace selectas (Å) de los complejos **24–30**.

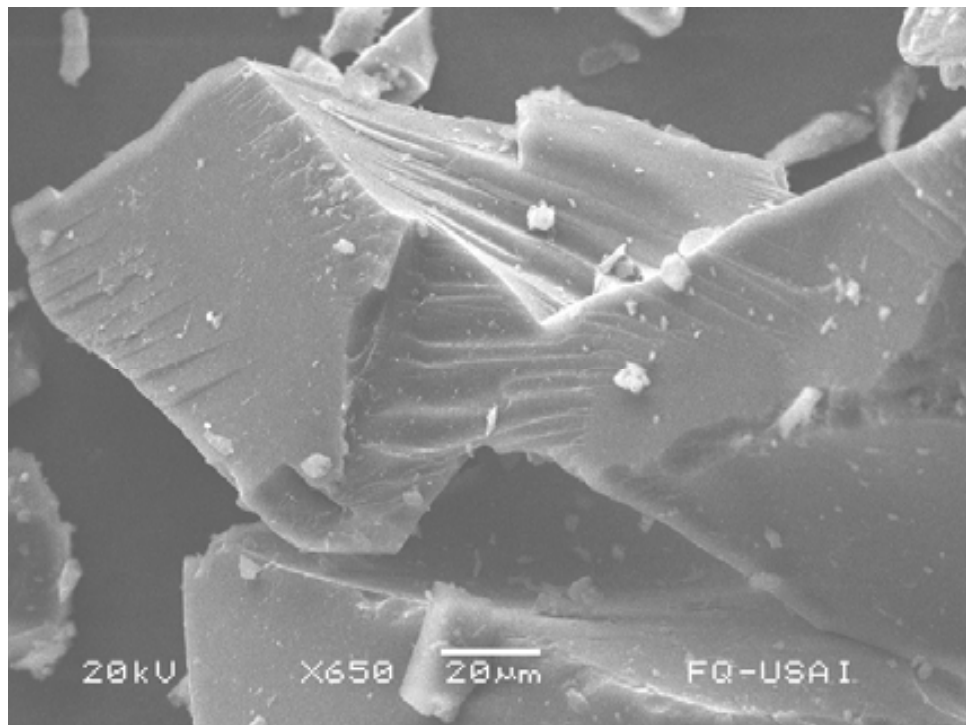
	24	25	26	29a	7a	7b	30
Ir–P(1)	2.3536(9)	2.3388(7)	2.3428(8)	2.3460(4)	2.3667(7)	2.361(1)	2.2963(7)
Ir–P(2)	2.3254(8)	2.2975(6)	2.2966(8)	2.3291(4)	2.2778(7)	2.298(1)	2.3056(7)
Ir–P(3)	2.3447(8)	2.3564(7)	2.3491(8)	-	2.2833(6)	2.287(1)	2.2874(7)
Ir–P(4)	2.3897(9)	2.3969(6)	2.3817(9)	-	2.3596(7)	2.356(1)	2.3034(8)
Ir–Cl				2.4950(5)			
Ir–C(1)	2.177(3)						
Ir–N(1)		2.098(2)	2.121(2)				
Ir–D/H	1.49(4)	1.64(3)	1.61	1.45(3)			
Ir–O(1)					2.056(2)	2.057(3)	
Ir–O(2)					2.064(2)	2.073(3)	
O(1)– O(2)					1.475(3)	1.481(5)	

8.5. Micrografías electrónicas de barrido del material carbonáceo obtenido de AdN.

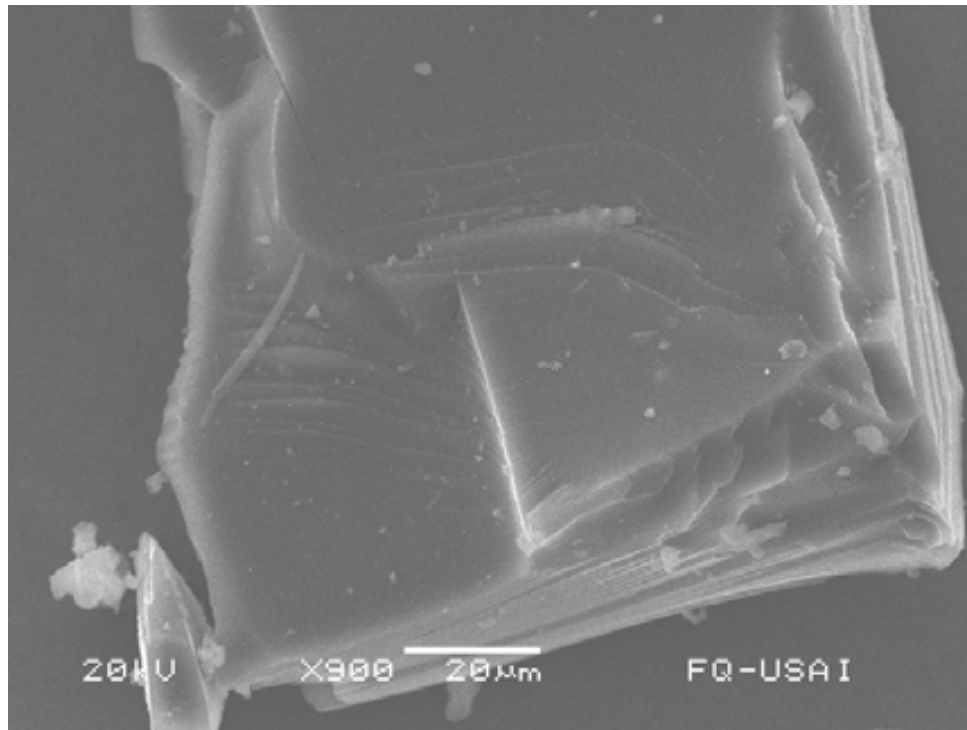
a)



b)



c)



CAPÍTULO IX
PUBLICACIONES

σ -Borane Coordinated to Nickel(0) and Some Related Nickel(II) Trihydride ComplexesMarco G. Crestani,[†] Miguel Muñoz-Hernández,[‡] Alma Arévalo,[†]
Alberto Acosta-Ramírez,[†] and Juventino J. García*[†]*Contribution from the Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, México, and Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos 62210, México*

Received August 31, 2005; E-mail: juvent@servidor.unam.mx

Abstract: The reactions of the complexes [(dcype)NiH]₂, **1**, [(dippe)NiH]₂, **2**, and [(dtbpe)NiH]₂, **3**, with a mixture of BEt₃ and Super-Hydride (LiHBEt₃) afforded σ -borane nickel(0) compounds of the type [(dcype)-Ni(σ -HBEt₂)], **4**, [(dippe)Ni(σ -HBEt₂)], **5**, [(dtbpe)Ni(σ -HBEt₂)], **6**, respectively, with the concomitant formation in each case of [(dcype)₂Ni₂(H)₃][BEt₄], **7**, [(dippe)₂Ni₂(H)₃][BEt₄], **8** and [(dtbpe)₂Ni₂(H)₃][BEt₄], **9**, respectively. X-ray crystal structures are reported for **4** and **8**. The reaction of BEt₃ and LiHBEt₃ was also reviewed in detail.

Introduction

The activation of unreactive bonds is currently a very active area in organometallic chemistry, although a relatively limited number of successful systems able to accomplish such cleavage have been reported thus far.¹ We have found the use of low-valent late-transition metal complexes to be practical in the C–C bond activation of aryl and hetero-aryl cyanides, that we have recently extended to a variety of alkylnitriles using [(dippe)-NiH]₂. In all the cases, this leads to the formation of an η^2 -nitrile complex of nickel (0) that in the case of aryl and hetero-aryl cyanides undergoes oxidative addition, with mild warming, to form the corresponding nickel(II) complexes. With the alkyl nitriles, such oxidative addition is strongly dependent on the chain length, and eventually it can be inhibited.² Both types of compounds were isolated and were fully characterized structurally. As part of our ongoing studies in the field, we decided to extend the chemistry of some of the nickel complexes to investigate the reactivity of other interesting substrates such as alkyl boranes and the closely related borohydrides, with the aim of stabilizing boron-containing moieties, among them σ -boranes coordinated to a low-valent late-transition metal such as nickel (0).

The area of borane and boryl reactivity has been actively studied,³ particularly for transition metal complexes using a variety of early-⁴ and late-transition metals,⁵ the isolation of σ -borane complexes being of great interest due to their participation in a number of catalytic systems with steps

involving B–H activation and release. Some relevant examples in that field have been published by Hartwig⁶ with the use of early transition metals and by Sabo-Etienne⁷ with the use of

- (3) (a) Braunschweig, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786. (b) Braunschweig, H.; Colling, M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1. (c) Irvine, G. J.; Lesley, M. J. G.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Rice, C. R.; Robins, E. G.; Roper, W. R.; Whittell, G. R.; Wright, L. *J. Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685. (d) Smith, M. R., III. *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 505. (e) Hartwig, J. F.; Waltz, K. M.; Muhoro, C. N.; He, X.; Eisenstein, O.; Bosque, R.; Maseras, F. In *Advances of Boron Chemistry*; Siebert, W., Ed.; Spec. Publ. No. 201; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1997; p 373. (f) Wadepohl, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2441.
- (4) (a) Harwig, J. F.; De Gala, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661. (b) Lantero, D. R.; Motry, D. H.; Ward, D. L.; Smith, M. R., III. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811. (c) Lantero, D. R.; Ward, D. L.; Smith, M. R., III. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9699. (d) Lantero, D. R.; Miller, S. L.; Cho, J. Y.; Ward, D. L.; Smith, M. R., III. *Organometallics* **1999**, *18*, 235. (e) Liu, D.; Lam, K.-C.; Lin, Z. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 148. (f) Pandey, K. K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5092.
- (5) (a) Baker, R. T.; Ovenall, D. W.; Calabrese, J. C.; Westcott, S. A.; Taylor, N. J.; Williams, I. D.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399. (b) Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Harlow, R. L.; Calabrese, J. C.; Lam, K. C.; Lin, Z. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665. (c) Kono, H.; Ito, K.; Nagai, Y. *Chem. Lett.* **1975**, 1095. (d) Manning, D.; Nöth, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878. (e) Westcott, S. A.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Jones, N. J.; Calabrese, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 304. (f) Knorr, J. R.; Merola, J. S. *Organometallics* **1990**, *9*, 3008. (g) Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 930. (h) Kawamura, K.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8422. (i) Hartwig, J. F.; He, X. *Organometallics* **1996**, *15*, 5350. (j) Hartwig, J. F.; He, X. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 315. (k) Burgess, K.; van der Donk, W. A.; Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350. (l) Lam, W. H.; Shimada, S.; Batsanov, A. S.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Cowan, J. A.; Howard, J. A. K.; Mason, S. A.; McIntyre, G. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4557. (m) Nguyen, P.; Blom, H. P.; Westcott, S. A.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329. (n) Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Westcott, S. A.; Nguyen, P.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367. (o) Callaghan, P. L.; Fernández-Pacheco, R.; Jasim, N.; Lachaize, S.; Marder, T. B.; Perutz, R. N.; Rivalta, E.; Sabo-Etienne, S. *Chem. Commun.* **2004**, 242.
- (6) (a) Hartwig, J. F.; Muhoro, C. N.; He, X.; Eisenstein, O.; Bosque, R.; Maseras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10936. (b) Muhoro, C. N.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1510. (c) Muhoro, C. N.; He, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5033. (d) Schlecht, S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9435.
- (7) (a) Montiel-Palma, V.; Lumbierres, M.; Donnadiou, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624. (b) Lachaize, S.; Essalah, K.; Montiel-Palma, V.; Vendier, L.; Chaudret, B.; Barthelat, J.-C.; Sabo-Etienne, S. *Organometallics* **2005**, *24*, 2935.

[†] Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.[‡] Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

- (1) For a recent review of these topics, see: *Topics in Organometallic Chemistry. Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*; Murai, S., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1999.
- (2) (a) Garcia, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544. (b) Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547. (c) Garcia, J. J.; Arevalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997.

polyhydride ruthenium (II) complexes. However, to the best of our knowledge, there are no examples of the use of a late transition metal with a d^{10} configuration to stabilize a coordinated σ -borane.

We report here our findings on the reactivity of nickel (I) hydride dimeric compounds to yield σ -borane nickel(0) complexes of the type [(diphosphine)Ni(σ -HBEt₂)], along with the co-formation of [(diphosphine)₂Ni₂(H)₃][BEt₄].

Results and Discussion

Stoichiometric Reaction of BEt₃ with LiHBEt₃: Concomitant Formation of (HBEt₂)₂ and LiBEt₄. The stoichiometric reaction of BEt₃ with Super-Hydride (LiHBEt₃-THF), at room temperature under argon, affords the concomitant formation of (HBEt₂)₂ and LiBEt₄; the reaction occurs immediately, after the reactants have been mixed. The ¹H NMR spectrum of this mixture, shows two overlapping, broad resonance signals centered at δ 0.86 and δ 0.84, that we have assigned as the methylene and methyl protons of (HBEt₂)₂. The appearance of the latter is consistent with the presence of a second pair of multiplets centered at δ 0.6 (t of 1:1:1:1 q , $^3J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) = 3$ Hz) and δ -0.2 (q of 1:1:1:1 q , $^2J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) = 4.2$ Hz) that correspond to the methyl and methylene protons of [BEt₄]⁻.⁸ A third small, broad resonance that overlaps with the (HBEt₂)₂ proton signals on the left-hand side (δ 1.02 to δ 0.95) was also observed in the ¹H NMR spectrum and was assigned to unreacted BEt₃ by direct comparison with an authentic sample of BEt₃, also in THF- d_8 .^{8a} Unreacted LiHBEt₃ was barely detectable, except for a very small, broad signal centered at δ 0.002, presumably associated to the [HBEt₃]⁻ hydride. The fact that the proton resonances of both BEt₃ and LiHBEt₃ have practically disappeared, at least in the ¹H NMR time scale, is consistent with a thermodynamically favored reaction. Our interpretation of the reaction that occurs is as follows:



The inspection of the ¹¹B and the ¹¹B{¹H} NMR spectra of the same reaction mixture, also shows that LiHBEt₃ and BEt₃ are consumed in a reaction where (HBEt₂)₂ and LiBEt₄ are formed. Both ¹¹B and ¹¹B{¹H} NMR spectra feature the presence of residual BEt₃, δ 70.75 (br), besides of (HBEt₂)₂, δ 37.72 (br) and LiBEt₄, δ -17.5, the latter appears as a narrow singlet that sharpens further upon proton decoupling and thus evidences the presence of a scalar coupling between the boron and the hydrogen atoms. The resonance for LiBEt₄ is also much sharper in the ¹¹B{¹H} NMR spectrum than the corresponding BEt₃ peak, indicating a lessening of quadrupolar interaction because of tetrahedral symmetry.⁹ No remaining LiHBEt₃ was observed in either the ¹¹B or the ¹¹B{¹H} NMR spectra. This can be

rationalized in terms of the reaction that occurs, although an exchange equilibrium between LiHBEt₃ and BEt₃ has also been reported previously.¹⁰ The residual BEt₃ could nevertheless be exchanging with the (HBEt₂)₂ formed in the reaction, as the chemical shifts of both species are seemingly displaced from their ordinary values in THF (δ 78.3 for BEt₃ and δ 27.8 for (HBEt₂)₂) and appear at slightly closer proximity. In fact, this situation has been reported to occur by Wrackmeyer when (HBEt₂)₂ is independently prepared from BEt₃ and BH₃·THF.¹¹

As part of the present work, once the stoichiometric reaction LiHBEt₃ with BEt₃ had been properly established, its role in the integrity and performance of the commercial stocks of Super-Hydride was investigated. At first glance, the reaction acts as a disproportionation of the Super-Hydride solution into (HBEt₂)₂ and LiBEt₄. Similarly, Brown has reported the disproportionation of LiHB(OMe)₃ into both LiBH₂(OMe)₂ and LiB(OMe)₄ during a series of studies performed during the 1950s.¹² This result is in agreement with Cole-Hamilton's observation, using ¹¹B NMR, for the formation of a significant amount of [BH₂Et₂]⁻ (δ -16.54, t , $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 69$ Hz) besides [BEt₄]⁻ (δ -16.02, s), in a batch of Super-Hydride.^{8c} The existence of the closely related lithium dialkylboron-dihydrides, Li[BH₂R₂], of 9-borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-BBN, (δ -17.3), dicyclohexylborane (δ -12.5), and disiamylborane (δ -14.9), has also been confirmed by ¹¹B NMR.¹³ The resonances of the latter were reported to appear in the tetrahedral boron region of the ¹¹B NMR spectra, at slightly lower field than the corresponding lithium tetraalkylborate analogues, which were concomitantly formed when the precursor boranes were reacted with alkyl-lithium sources such as n -BuLi. The lithium dialkylboron-dihydride signals appeared as triplets with $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ of 70 Hz as expected for one boron bound to two hydrogen atoms, whereas the tetraalkylborates appeared as singlets.

Furthermore, in that work, the reaction of equimolar amounts of the tetraalkylborate, lithium dialkyl-9-BBN, with 9-BBN was examined. On standing, 9-BBN reacted slowly with the tetraalkylborate to form lithium dihydride-9-BBN and B-alkyl-9-BBN. The process was thought to occur through the formation of the corresponding lithium trialkylborohydride, as an intermediate, which would rapidly lose the elements of lithium hydride to the stronger Lewis acid, 9-BBN, forming the final dialkylboron-dihydride and trialkylborane observed by ¹¹B NMR, as illustrated in Scheme 1. No traces of such intermediate (lithium trialkylborohydride) could be obtained from the reaction follow-up at the time.

The reaction of 9-BBN with lithium dialkyl-9-BBN, as pictured, is similar to the results reported by Cole-Hamilton with Super-Hydride,^{8c} as much as there is an excess of LiHBEt₃ in the bulk solution that is likely to react with the (HBEt₂)₂ formed in situ to promote the equimolar formation of Li[BH₂Et₂] and Li[BEt₄]. Moreover, since the reaction between LiHBEt₃ and BEt₃ as depicted in eq 1 is likely to be a simple reaction, the presence of BEt₃ in a batch of Super-Hydride should be enough

(8) For a description of the chemical shifts of the CH₂ and CH₃ protons in the [BEt₄]⁻ anion, see: (a) Noth, H.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 23. (b) Thaler, E.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 374. For a complete description of the chemical shift, multiplicity, and coupling constants for CH₂ and CH₃ to ¹¹B in the [BEt₄]⁻ anion in CD₃NO₂, see: (c) Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2501.

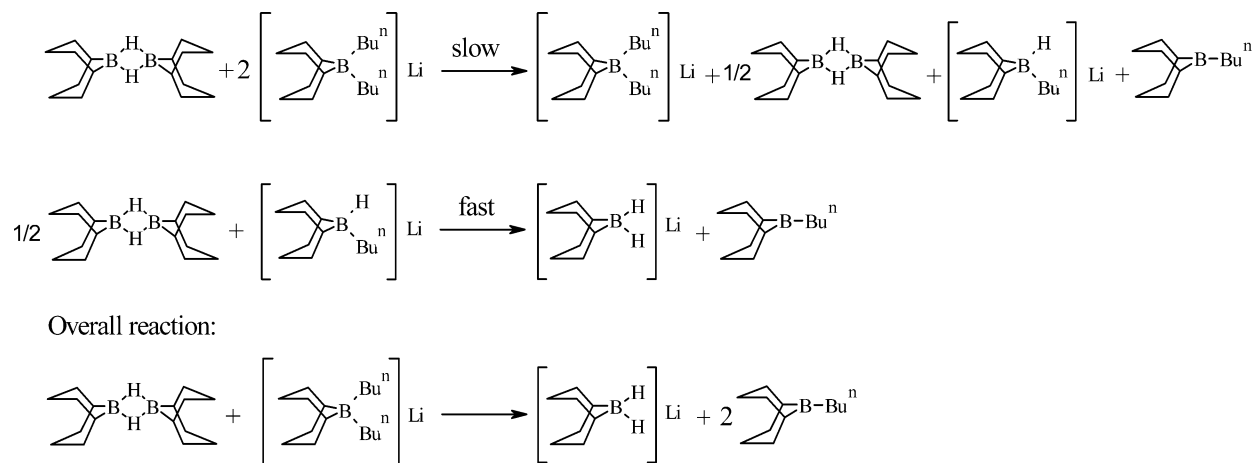
(9) The ¹¹B chemical shift of BEt₃ is reported to be δ 86.6 while the chemical shift of LiBEt₄ is reported to be δ -17.48, relative to external BF₃·Et₂O; the chemical shift signs are updated according to present convention, denoting the resonances downfield from this standard as positive: Thompson, R. J.; Davis, J. C., Jr. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*(10), 1464.

(10) Brown, C. A. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, C17.

(11) Wrackmeyer, B. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 313.

(12) (a) Brown, H. C.; Schlesinger, H. I.; Sheft, I.; Ritter, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 192. (b) Brown, H. C.; Mead, E. J.; Shoaf, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3616.

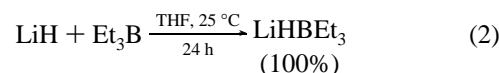
(13) Hubbard, J. L.; Kramer, G. W. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 81.

Scheme 1. Reaction of 9-BBN with Lithium Dialkyl-9-BBN¹³

to engage in the disproportionation of the reagent. In our case, a rationale for the fact that we detect $(\text{HBET}_2)_2$ instead of the lithium dialkylborohydride, $\text{Li}[\text{BH}_2\text{Et}_2]$, may be given in terms of the spontaneity of the reaction and the stoichiometry used for it, that prevents further reactivity between $(\text{HBET}_2)_2$ and LiHBET_3 , $(\text{HBET}_2)_2$ being the stronger Lewis acid by analogy to 9-BBN. In a Super-Hydride batch, however, there is always an excess of LiHBET_3 , with respect to the amount of $(\text{HBET}_2)_2$ presumably formed from a former reaction with BEt_3 as in eq 1, but $(\text{HBET}_2)_2$ can react further with Super-Hydride to yield $\text{Li}[\text{BH}_2\text{Et}_2]$. Consequently, the presence of $\text{Li}[\text{BH}_2\text{Et}_2]$ and lithium tetraalkylborate, may be expected, particularly in old batches. An examination of the literature regarding examples of in situ formation of LiBEt_4 from Super-Hydride, in which LiBEt_4 happened to be reactive,^{8b,c,14} proved that although Super-Hydride can be kept stable for quite long periods of time under inert conditions (Brown, has reported a 1 year stability of LiHBET_3 in THF solution under dry nitrogen¹⁵), decomposition of the Super-Hydride solution into LiBEt_4 does occur. The degree of decomposition is very variable, ranging from a mere impurity to a very large extent, such that the quantitative formation of complexes with $[\text{BEt}_4]^-$ in 30–80% yield have been reported.^{8c,14}

In light of such results, a rational explanation for the source of BEt_3 in the commercial Super-Hydride batches, leading to the decomposition of Super-Hydride is also necessary. Assuming that the Super-Hydride solution is provided without excess BEt_3 and properly kept in absence of moisture and air and the handling is done properly, it is likely that BEt_3 can originate from quenching of a small amount of LiHBET_3 by adventitious water, giving free BEt_3 and LiOH . Relevant to the discussion at hand, Brown reported the preparation of LiHBET_3 from LiH and BEt_3 , under ~50% excess of the given metal hydride over that required by the stoichiometry, *so as to maintain the final concentration of the reaction mixture at 1.0 M in trialkylborane*.

The reaction was interpreted as irreversible in the presence of excess LiH as follows:¹⁵



It is unclear if the stability tests performed as part of that publication were carried out using the same mixture employing excess alkali metal hydride, but if that had been the case, it is likely that the reversible formation of BEt_3 from LiHBET_3 would have been blocked. Commercial Super-Hydride solution, however, is not reported to be provided with excess LiH ,¹⁶ which in turn would explain the fact that LiHBET_3 can be decomposed gradually into LiBEt_4 and $(\text{HBET}_2)_2$ or further, to $\text{Li}[\text{BH}_2\text{Et}_2]$.^{8c}

Reactions of the Nickel (I) Hydrides with the $(\text{HBET}_2)_2/\text{LiBEt}_4$ Mixture: Concomitant Formation of the Ni(0) σ -Alkylborane and Ni(II) Trihydride Complexes. Two equivalents of the corresponding nickel (I) hydride **1**, **2**, or **3** were added, at room temperature, to a mixture of Super-Hydride and BEt_3 , and the concomitant formation of the Ni(0) σ -alkylboranes **4**, **5**, and **6** and the Ni(II) trihydride complexes **7**, **8**, and **9** was verified spectroscopically in each case for every pair of complexes: **4** and **7**, **5** and **8**, and **6** and **9**. The stoichiometries of the transformations that occur are depicted in Scheme 2.

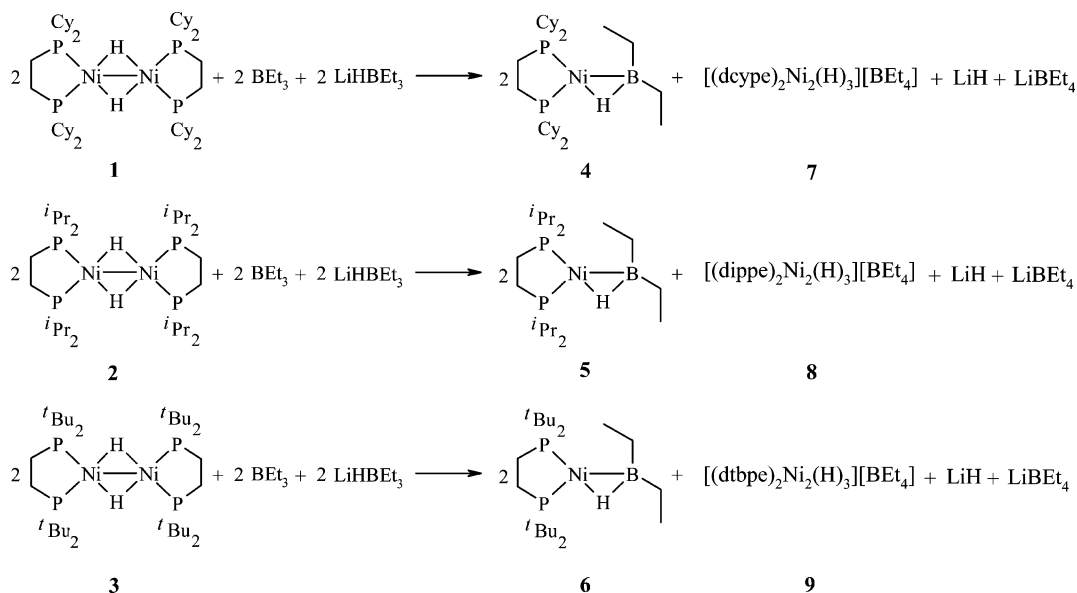
The ¹¹B NMR chemical shifts of **4**, **5**, and **6**, 43.32 ppm for **4**, 45.38 ppm for **5**, and 48 ppm for **6**, all appear downfield of the free dialkylborane $(\text{HBET}_2)_2$, indicative of the presence of metal–boron bonding in these complexes,^{6d} while the chemical shifts of the $[\text{BEt}_4]^-$ complexes **7**, **8**, and **9**, all appear respectively as high-field narrow singlets centered at $\delta -17.5$, that sharpen further upon ¹H decoupling. The fact that complexes **7**, **8**, and **9**, give rise to singlets in the ¹¹B{¹H} NMR spectrum is consistent with uncoordinated boron atoms as is expected for a tetraalkyl counterion such as $[\text{BEt}_4]^-$.

The ¹H NMR spectrum shows high field signals at -7 , -6.96 , and -7.5 ppm, for **4**, **5**, and **6** respectively, implying direct M–H bonding of the hydrogen atoms of the σ -coordinated alkylboranes in these complexes.^{6d} This set of signals can be described as composed by featureless broad resonances; consequently, the magnitude of the scalar coupling could not be

(14) (a) Smith, G.; Cole-Hamilton, D. J.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 387. (b) Carmichael, D.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1554. (c) Fryzuk, M. D.; Lloyd, B. R.; Clentsmith, G. K. B.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4332. (d) Fryzuk, M. D.; Lloyd, B. R.; Clentsmith, G. K. B.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3804. (e) Cameron, T. S.; Peach, M. E. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*(12), 919.

(15) Brown, H. C.; Krishnamurty, S.; Hubbard, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*(11), 3343.

(16) The presence of excess LiH , added to the commercial Super-Hydride (Aldrich) is not indicated on the label of the bottle or in the MSDS available for it.

Scheme 2. Stoichiometries for the Concomitant Formation of the Ni(0) σ -Alkylborane Complexes and the Ni(II) Trihydride Complexes**Table 1.** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Chemical Shifts (ppm) of the Asymmetric Doublets in Complexes **4**, **5**, and **6** and the $^2J_{\text{P-P}}$ Coupling Constants (Hz)

complex	δ_1	δ_2	$^2J_{\text{P-P}}$
4	72.16	58.27	77.8
5	77.52	66.43	67.8
6	95.90	84.12	63.9

determined. The Ni(II) trihydride complexes **7**, **8**, and **9** all show resonances at higher fields: -13.42 ppm for **7**, -13.31 ppm for **8** and, -15.5 ppm for **9**. These sets of signals are well-defined quintets with scalar coupling constants $^2J_{\text{H-P}}$ of 26 Hz that integrate for three hydrides in every case; the multiplicity exhibited by the three equivalent hydrides in **7**, **8**, and **9**, is indicative of the hydride coupling to the four equivalent phosphorus atoms in the dimeric structures. A similar feature is also present in the three starting hydrides **1**, **2**, and **3**.¹⁷

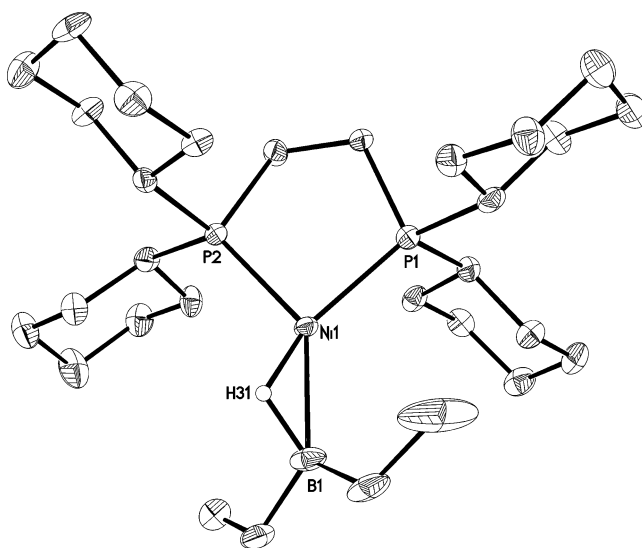
Further characterization of the Ni(0) σ -alkylboranes **4**, **5**, and **6** and Ni(II) trihydride complexes **7**, **8**, and **9**, was achieved from the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the corresponding mixtures. All the σ -alkylborane complexes exhibited two slightly broadened asymmetric doublets, characteristic of two types of phosphorus environments, with scalar coupling constants $^2J_{\text{P-P}}$ typical of Ni(0) compounds (see Table 1).² The fact that the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR resonances of compounds **4**, **5**, and **6** are characteristic of a Ni(0) system is important as the three center B–H–Ni connectivity is established for the σ -coordinated HBEt_2 , allowing confirmation of the proposed structures, discarding any oxidative addition.¹⁸

The Ni(II) trihydride complexes **7**, **8**, and **9**, all exhibit a very sharp singlet at low field in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum: δ 88.5 for **7**, δ 98.92 for **8**, and δ 110.1 for **9**. The latter resonances are observed as quartets upon partial ^1H coupling and become broad and featureless when total coupling to ^1H is permitted.

The fact that the ^{31}P NMR signals of **7**, **8**, and **9** appear as quartets upon partial ^1H coupling is consistent with the existence of three equivalent hydrides in solution for all of these complexes, as deduced also from the integration of the respective high-field bridging hydride signals in the ^1H NMR spectra.

Complexes **4** and **8** were also characterized by X-ray crystallography (Figures 1 and 2, respectively). The acquisition parameters for **4** and **8** are given in Table 2 and selected bond distances and angles for each are given in Tables 3 and 4, respectively.

Molecular Structure Analysis of Complex 4. The structure of complex **4** was confirmed by single-crystal X-ray diffraction. The Ni–B bond distance of 2.172(6) Å coincides with the metal–boron bond distance in $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HBCy}_2)$ (2.187(3) Å) which, to the best of our knowledge, constitutes the only example of a σ -alkylborane complex previously characterized by X-ray diffraction.^{6d} The B–H (1.23(5) Å) and M–H (1.47(5) Å) bond lengths of complex **4** are also comparable to those of $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HBCy}_2)$ (1.24(2) Å and 1.49(2)

**Figure 1.** Molecular structure of complex **4** with thermal ellipsoids at the 50% probability level.

(17) (a) Vivic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855. (b) Vivic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606.

(18) An oxidative addition to the B–H bond to produce a hydride–metal boryl complex would likely result in a significant lowering of the $^2J_{\text{P-P}}$ coupling constant value, expected to be on the order of 20 Hz for a Ni(II) system of this type, on the basis of prior observations with $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{R})(\text{CN})]$ and $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{Ar})(\text{CN})]$ complexes (see ref 2).

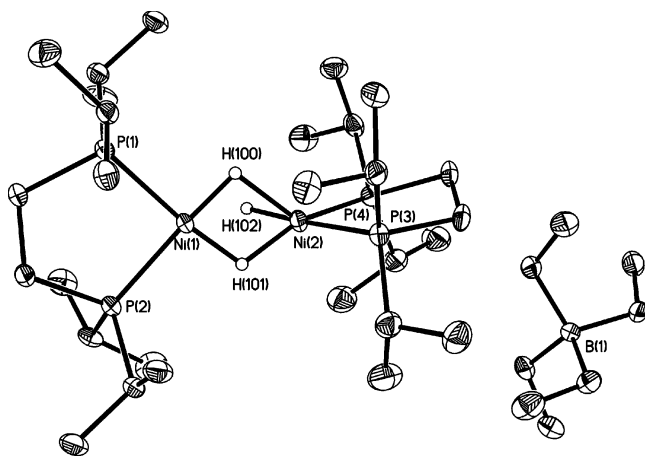


Figure 2. Molecular structure of complex **8** with thermal ellipsoids at the 30% probability level.

Table 2. Acquisition Parameters for **4** and **8**

	4	8
empirical formula	C ₃₀ H ₅₉ BNiP ₂	C ₃₆ H ₈₇ BNi ₂ P ₄
formula weight	551.23	772.17
crystal size/mm ³	0.23 × 0.14 × 0.12	0.32 × 0.26 × 0.17
color of crystal, shape	brown, rectangular	red, block
temperature (K)	100	100
<i>d</i> (calcd)/Mg m ⁻³	1.191	1.153
crystal system	monoclinic	triclinic
space group	<i>Cc</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	16.697(4)	9.704(2)
<i>b</i> /Å	11.156(2)	15.282(4)
<i>c</i> /Å	17.320(4)	15.492(4)
α /deg	90	102.588(5)
β /deg	107.592(4)	96.823(5)
γ /deg	90	90.702(5)
<i>V</i> /Å ³	3075.0(11)	2224.7(10)
Z value	4	2
μ /mm ⁻¹	0.752	1.012
θ range/deg	2.23 to 25.04	1.36 to 28.32
completeness to theta/%	95.9	89.9
no. of rflns collected	5403	16089
no. of indep rflns (<i>R</i> _{int} /%)	3350 (3.33)	9949 (4.45)
abs cor	none	none
refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
no. of data/restraints/parameters	3350/2/313	9949/0/420
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.054	0.895
final <i>R</i> indices (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)/%)	<i>R</i> = 4.25, <i>R</i> _w = 9.33	<i>R</i> = 4.99, <i>R</i> _w = 9.37
<i>R</i> indices (all data)/%	<i>R</i> = 4.70, <i>R</i> _w = 9.55	<i>R</i> = 8.70, <i>R</i> _w = 10.16
largest diff peak and hole/e Å ⁻³	0.546 and -0.300	0.799 and -0.515

Table 3. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) in Complex **4**

bond	Å	angle	deg
Ni(1)–B(1)	2.172(6)	H(31)–Ni(1)–B(1)	32.77
Ni(1)–H(31)	1.47(5)	B(1)–H(31)–Ni(1)	106.54
B(1)–H(31)	1.23(5)	Ni(1)–B(1)–H(31)	40.69
Ni(1)–P(1)	2.2061(14)	P(1)–Ni(1)–P(2)	89.62(5)
Ni(1)–P(2)	2.2101(14)	B(1)–Ni(1)–P(1)	131.12(18)
		B(1)–Ni(1)–P(2)	139.26(18)
		C(27)–B(1)–C(29)	114.8(4)

Å, respectively), confirming the presence of diethylborane σ -coordinated to the Ni(0) moiety [(*dippe*)Ni], consistent with the spectroscopic data. The analysis of the angles in complex **4** shows further similarities with the σ -alkylborane complex (MeCp)Mn(CO)₂(η^2 -HBCy₂); the angle described by the H–Ni–B system in complex **4** is 32.7°, cf. H–Mn–B (33.2–(7)°). The angle described by Ni(1)–B(1)–H(31) (40.69°) is

Table 4. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) in Complex **8**

Bond Distances			
Ni(1)–Ni(2)	2.33	Ni(1)–H(101)	1.37(3)
Ni(1)–P(1)	2.1421(10)	Ni(1)–H(102)	2.02(3)
Ni(1)–P(2)	2.1384(10)	Ni(2)–H(100)	1.73(3)
Ni(2)–P(3)	2.1536(10)	Ni(2)–H(101)	1.50(3)
Ni(2)–P(4)	2.1281(10)	Ni(2)–H(102)	1.40(3)
Ni(1)–H(100)	1.37(3)		
Bond Angles			
P(2)–Ni(1)–P(1)	91.01(4)	H(100)–Ni(2)–H(102)	69.4(16)
P(4)–Ni(2)–P(3)	89.75(4)	H(101)–Ni(2)–H(102)	77.5(17)
H(100)–Ni(1)–H(101)	81.3(17)	P(3)–Ni(2)–H(101)	101.4(11)
H(100)–Ni(2)–H(101)	66.6(15)	P(4)–Ni(2)–H(101)	155.0(11)

also very close to the Mn–B–H (41.1(9)°) angle in (MeCp)–Mn(CO)₂(η^2 -HBCy₂).

On comparing the M–B distance exhibited in **4** (2.172(6) Å) with the M–H distance in the same compound (1.47(5) Å), the difference between them may be explained by the presence of σ -donor substituents on HBET₂ leading to a strong B–H bond, that in fact exhibits the shortest bond length of the three center core (1.23(5) Å).¹⁹ This is remarkable, considering the d¹⁰ configuration exhibited by the nickel center, which might well have been expected to undergo oxidative addition of the B–H bond.

Molecular Structure Analysis of Complex 8. In the solid-state structure of complex **8**, two of the three hydrides are bridging, while the third appears as a terminal hydride over one of the two nickel atoms in the dimeric structure (Figure 2). The result contrasts with the ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectra of this complex, suggesting either a triply bridged structure in solution or rapid exchange of the hydrides in solution on the NMR time scale. In fact, the fluxional behavior of the analogous complexes [(*dippe*)₂Ni₂H₃][BPh₄],²⁰ [(*dcype*)₂Ni₂H₃][BPh₄],²⁰ [(*dtbpe*)₂Pt₂H₃][BPh₄],²¹ [(*dtbpp*)₂Pt₂H₃][X] (X = BPh₄, OMe),²¹ [{Ph(*t*-Bu)(CH₂)₂PPh(*t*-Bu)}₂Pt₂H₃][X] (X = BPh₄, OMe),²¹ [(*dppe*)₂Pt₂H₃][X] (X = BF₄, I, NO₃, BPh₄),²² [(*dppp*)₂Pt₂H₃][BF₄],²² [(*dppb*)₂-Pt₂H₃][X] (X = BF₄, NO₃),²² and [(*cis*-Ph₂P(CH₂)₂PPh₂)Pt₂H₃][BF₄]²² in solution has been reported by several groups. From these complexes, [(*dippe*)₂Ni₂H₃][BPh₄]²⁰ is the one that has been found to be directly comparable to complex **8**. The ¹H NMR spectrum of [(*dippe*)₂Ni₂H₃][BPh₄] exhibits only one hydride signal at δ –13.357 with multiplicity of a quintet (²*J*_{H–P} of 26.6 Hz); the ³¹P{¹H} NMR spectrum displays a sharp singlet at δ 97.3. In the solid state, the dinuclear cations of both complexes exhibit the same Ni–Ni separation of 2.3 Å. The Ni₂H₃ core in complex **8** shows a marked asymmetry with the following distances: Ni(2)–H(100) (1.73 Å), Ni(2)–H(101) (1.50 Å), and Ni(2)–H(102) (1.40 Å), closely resembling the case of [(*dppe*)₂Pt₂H₃][BPh₄].²³

(19) A very similar effect has also been reported by Hartwig's group, on comparing the core geometries of a series of σ -coordinated HBcat, HBpin, and HBCy₂ complexes, in which the increase in hydric character of the B–H bond in the HBCy₂ complex, due to an increased σ -donation from the alkyl substituents, was also seen to shorten the M–H bond distance, apparently resulting in a pivoting of the borane about the B–H bond (see ref 6d).

(20) Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1305.

(21) Tulip, T. H.; Yamagata, T.; Yoshida, T.; Wilson, R. D.; Ibers, J. A.; Otsuka, S. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*(8), 2239.

(22) Knobler, C. B.; Kaesz, H. D.; Minghetti, G.; Bandini, A. L.; Banditelli, G.; Bonati, F. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2324.

(23) Chiang, M. Y.; Bau, R.; Minghetti, G.; Bandini, A. L.; Banditelli, G.; Koetzle, T. F. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 122.

Further examination of the marked asymmetry in the positions of the hydrides in complex **8** was performed, since this asymmetry reflects the greater steric constraint around Ni(2), imposed by the terminal hydride. In this instance, the angles H(100)–Ni(2)–H(102) (69.4°), H(101)–Ni(2)–H(102) (77.5°), and P(3)–Ni(2)–P(4) (89.75°), all seem to prove this premise.

Reactions of the Nickel (I) Hydrides with (HBET₂)₂: in Situ Preparation of 4–6. Stoichiometric amounts of **1**, **2**, and **3** were added at ambient temperature to (HBET₂)₂ solutions independently prepared in THF, following Wrackmeyer's procedure.¹¹ The reaction is spontaneous as verified by ¹H, ³¹P, and ¹¹B NMR spectroscopies; the signals of the corresponding σ -alkylborane complexes **4**, **5**, and **6** all appear at their respective chemical shifts. None of the Ni(II) trihydride complexes **7**, **8**, or **9** was formed in this preparation. Isolated yields of the σ -alkylborane complexes, after workup, obtained by this route (10–15%) are lower than the corresponding yields obtained for these complexes, when the [BEt₄][−] trihydride complexes are concomitantly formed. In turn, these results suggest that the formation of the σ -alkylborane complexes is favored under the latter route; the concomitant formation of **7**, **8**, and **9** is likely to be the driving force for such reactions.

Conclusions

We have shown that complexes of the type [(diphosphine)NiH]₂ are effective precursors to generate (diphosphine)Ni(0) species able to coordinate a σ -borane, using of a blend of boranes easily formed in situ, with the coformation of ionic hydride dimers of Ni(II). Studies are currently underway to extend the scope of this reaction to related systems.

Experimental Section

General Considerations. Unless otherwise noted, all manipulations were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques, under argon. All the solvents used were dried and distilled from dark-purple solutions of sodium/benzophenone ketyl. Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in an MBraun glovebox (<1 ppm H₂O and O₂). Super-Hydride (1.0 M LiHBET₃ in THF), BEt₃, and BH₃·THF were purchased from Aldrich and stored in the glovebox prior to their use. (HBET₂)₂ was prepared in situ following the literature procedure.¹¹ [(dippe)NiH]₂ (**2**) was prepared from Super-Hydride and [(dippe)NiCl₂]²⁴ suspended in hexane, similarly to the literature procedure;^{17a} [(dcype)NiH]₂ (**1**) and [(dtbpe)NiH]₂ (**3**) were prepared analogously. The chelating bisphosphine ligands, dippe and dtbpe, were synthesized²⁵ from 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane (Strem) and the corresponding Grignard alkyls (Aldrich), and dcype was purchased from Strem. Neutral alumina and silica were heated to 200 °C under vacuum for 2 days and stored in the glovebox. All other chemicals and filter aids were reagent grade and were used as received. Isolated complexes were purified by crystallization or column chromatography. ¹H, ¹¹B, and ³¹P NMR spectra were recorded at ambient temperature on a 300 MHz Varian Unity spectrometer in THF-*d*₈, unless otherwise stated, and all ¹H chemical shifts (δ , ppm) are reported relative to the residual proton resonance in the deuterated solvent (δ 3.58, m, THF). ³¹P NMR spectra were recorded relative to external 85% H₃PO₄. ¹¹B NMR spectra were recorded relative to external BF₃·Et₂O in CDCl₃. All NMR spectra were obtained using thin wall (0.38 mm) WILMAD NMR tubes with Youngs valves. A Bruker APEX CCD diffractometer with monochromatized Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å) was used for X-ray structure

determinations. Elemental analyses for complexes **4**–**9** were carried out by USAI-UNAM. Complexes **4**–**6** were found to give irreproducible results due to their extreme sensitivity.

Reaction of BEt₃ with LiHBET₃: Concomitant Formation of (HBET₂)₂ and LiBEt₄. A stoichiometric amount of BEt₃ (0.014 mL, 0.096 mmol) was added to a colorless solution of Super-Hydride (0.0115 mL, 0.096 mmol) in THF-*d*₈. Reactants were mixed at ambient temperature in an NMR tube, and the mixture was stirred for over a minute. ¹H NMR: δ 1.02–0.95 (br, BEt₃), 0.95–0.78 (br, (HBET₂)₂), 0.59 (*t* of 1:1:1:1 *q*, 12H, B-CH₂-CH₃, *J*(CH₃B) = 3 Hz), −0.195 (*q* of 1:1:1:1 *q*, 8H, B-CH₂, *J*(CH₂B) = 4.2 Hz). ¹¹B{¹H} NMR: δ 70.7 (br, BEt₃), 37.72 (br, (HBET₂)₂), −17.5 (s, LiBEt₄).

Reaction of [(dcype)NiH]₂ (1**) with an LiHBET₃/BEt₃ Mixture: Concomitant Formation of [(dcype)Ni(σ -HBET₂)] (**4**) and [(dcype)₂Ni-(H)₃][BEt₄] (**7**).** In the glovebox, two equivalents of [(dcype)NiH]₂ (**1**) (92.6 mg, 0.096 mmol) was added at room temperature to a mixture of BEt₃ (0.014 mL, 0.096 mmol) and Super-Hydride (0.0115 mL, 0.096 mmol) in THF. The mixture changed from colorless to a deep-red solution upon addition of the Ni(I) complex. The mixture was allowed to react for 1 h, after which time it was evaporated to dryness on the vacuum line, leaving a deep-red oily residue. The residue was dried on the vacuum line for 4 h, after which time hexane was added to it. The products were separated from the hexane solution via a short alumina column (5 cm); **4** was recovered as a deep-red solution as the first fraction, eluting with hexane, while **7** was recovered as the second fraction as a brick-red solution, eluting only with THF. The solvent was removed from both fractions on the vacuum line, and the residues were vacuum-dried overnight (*P* < 10^{−4} mmHg). Yield of **4**, after workup: 30%. Yield of **7**, after workup: 84%. Anal. Calcd for **7**, C₆₀H₁₁₉BNi₂P₄: C, 65.95; H, 10.97. Found: C, 65.75; H, 10.89. NMR spectra for **4**: ¹H, δ −7.0 (br, σ -bonded B–H proton), 1.1–2.1 (m, 48H, cyclohexyl); ³¹P{¹H}, δ 72.16 (d, ²*J*_{P–P} = 77.8 Hz), 58.27 (d, ²*J*_{P–P} = 77.8 Hz); ¹¹B, δ 43.32 (br). NMR spectra for **7**: ¹H, δ −13.42 (*q*, 3H, H[−]; ²*J*_{H–P} = 26.7 Hz), 1.2–2.1 (m, 96H, cyclohexyl); ³¹P{¹H}, δ 88.5 (s); ³¹P, δ 88.5 (*q*, ²*J*_{P–H} = 26.7 Hz); ¹¹B, δ −17.5 (s).

Reaction of [(dippe)NiH]₂ (2**) with an LiHBET₃/BEt₃ Mixture: Concomitant Formation of [(dippe)Ni(σ -HBET₂)] (**5**) and [(dippe)₂Ni-(H)₃][BEt₄] (**8**).** The experiment was performed following the same procedure described for **1**, adding two equivalents of [(dippe)NiH]₂ (**2**) (61.8 mg, 0.096 mmol) to a mixture of BEt₃ (0.014 mL, 0.096 mmol) and Super-Hydride (0.0115 mL, 0.096 mmol) in THF. After column separation, **5** was recovered as a deep-red solution as the first fraction, eluting with hexane, while **8** was recovered as the second fraction as a brick-red solution, eluting only with THF. The solvent was removed from both fractions on the vacuum line and the residues were vacuum-dried overnight (*P* < 10^{−4} mmHg). Yield of **5**, after workup: 26%. Yield of **8**, after workup: 83%. Anal. Calcd for **8**, C₃₆H₈₇BNi₂P₄: C, 55.99; H, 11.35. Found: C, 55.8; H, 11.3. NMR spectra for **5**: ¹H, δ −6.96 (br, σ -bonded B–H proton), 1.07–1.12 (m, 12H, CH₃), 1.14–1.24 (m, 12H, CH₃), 1.54–1.58 (m, 4H, CH₂), 2.10–2.15 (m, 4H, CH); ³¹P{¹H}, δ 77.52 (d, ²*J*_{P–P} = 67.8 Hz), 66.43 (d, ²*J*_{P–P} = 67.8 Hz); ¹¹B, δ 45.38 (br). NMR spectra for **8**: ¹H, δ −13.31 (*q*, 3H, H[−]; ²*J*_{H–P} = 26.7 Hz), 1.14–1.21 (m, 48H, CH₃), 1.94–2.03 (m, 8H, CH₂), 2.10–2.18 (m, 8H, CH); ³¹P{¹H}, δ 98.92 (s); ³¹P, δ 98.92 (*q*, ²*J*_{P–H} = 26.7 Hz); ¹¹B, δ −17.5 (s).

Reaction of [(dtbpe)NiH]₂ (3**) with an LiHBET₃/BEt₃ Mixture: Concomitant Formation of [(dtbpe)Ni(σ -HBET₂)] (**6**) and [(dtbpe)₂Ni-(H)₃][BEt₄] (**9**).** The experiment was performed following the same procedure described for **1**, adding two equivalents of [(dtbpe)NiH]₂ (**3**) (72.6 mg, 0.096 mmol) to a mixture of BEt₃ (0.014 mL, 0.096 mmol) and Super-Hydride (0.0115 mL, 0.096 mmol) in THF. After column separation, **6** was recovered as a deep-red solution, being the first fraction, eluting with hexane, while **9** was recovered as a brick-red solution, as the second fraction, eluting only with THF. The solvent was removed from both fractions on the vacuum line, and the residues were vacuum-dried overnight (*P* < 10^{−4} mmHg). Yield of **6**, after

(24) Scott, F.; Krüger, C.; Betz, P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 113.

(25) Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227.

workup: 21%. Yield of **9**, after workup: 83%. Anal. Calcd for $C_{44}H_{103}BNi_2P_4$: C, 59.75; H, 11.73. Found: C, 59.63; H, 11.71. NMR spectra for **6**: 1H , δ -7.5 (br, σ -bonded B-H proton), 1.3 (s, 36H, CH_3), 1.5–1.6 (m, 4H, CH_2); $^{31}P\{^1H\}$, δ 95.90 (d, $^2J_{P-P}$ = 63.9 Hz), 84.12 (d, $^2J_{P-P}$ = 63.9 Hz); ^{11}B , δ 48. NMR spectra for **9**: 1H , δ -15.5 (q, 2H, H^- ; $^2J_{H-P}$ = 26.5 Hz), 1.3 (s, 72H, CH_3), 1.5–1.6 (m, 8H, CH_2); $^{31}P\{^1H\}$, δ 110.1 (s); ^{31}P , δ 110.1 (q, $^2J_{H-P}$ = 26.5 Hz); ^{11}B , δ -17.5 (s).

Reaction of [(dcype)NiH]₂ (1) with (HBET₂)₂: Preparation of [(dcype)Ni(σ -HBET₂)] (4). Three equivalents of [(dcype)NiH]₂ (**1**) (280.7 mg, 0.3 mmol) was added at room temperature to a mixture of BEt₃ (0.058 mL, 0.4 mmol) and BH₃·THF (0.019 mL, 0.2 mmol) in THF. The mixture changed from colorless to a deep-red solution upon addition of the Ni(I) complex. The mixture was allowed to react for 1 h, after which time it was filtered through a small alumina column (5 cm). Complex **4** was recovered as deep-red solution, which was evaporated to dryness on the vacuum line; the residue was vacuum-dried overnight ($P < 10^{-4}$ mmHg). Yield of **4**, after workup: 15%.

Reaction of [(dippe)NiH]₂ (2) with (HBET₂)₂: Preparation of [(dippe)Ni(σ -HBET₂)] (5). The experiment was performed following the same procedure described for **1**, adding three equivalents of [(dippe)NiH]₂ (**2**) (187.4 mg, 0.3 mmol) at room temperature to a mixture of BEt₃ (0.058 mL, 0.4 mmol) and BH₃·THF (0.019 mL, 0.2 mmol) in THF. Yield of **5**, after workup: 12%.

Reaction of [(dtbpe)NiH]₂ (3) with (HBET₂)₂: Preparation of [(dtbpe)Ni(σ -HBET₂)] (6). The experiment was performed following the same procedure described for **1**, adding three equivalents of [(dtbpe)NiH]₂ (**3**) (220.1 mg, 0.3 mmol) at room temperature to a mixture of BEt₃ (0.058 mL, 0.4 mmol) and BH₃·THF (0.019 mL, 0.2 mmol) in THF. Yield of **6**, after workup: 10%.

Reaction of [(dcype)NiCl₂] with Super-Hydride: Concomitant Preparation of [(dcype)Ni(σ -HBET₂)] (4) and [(dcype)₂Ni₂(H)₃][BEt₄] (7). In addition to the concomitant preparation of **4** and **7** described above that started from complex **1**, the concomitant preparation of **4** and **7** starting from the precursor complex [(dcype)NiCl₂] and Super-Hydride in a one-pot reaction was also performed. A stirred slurry of 4 equiv of [(dcype)NiCl₂] (1 g, 1.81 mmol) in THF was prepared in the glovebox, and to this was added dropwise at room temperature 10 equiv of Super-Hydride (4.5 mL, 4.5 mmol). The slurry gradually changed from an orange to a dark-red solution, with constant evolution of hydrogen gas all of which was vented to the glovebox. The mixture was allowed to react for 1 h, after which time the solution was filtered through a frit packed with a small amount (2 cm) of neutral alumina already eluted with THF. The solvent was then removed from the filtrate on the vacuum line, leaving a deep-red oily residue. The residue was dried on the vacuum line for 4 h, after which time hexane was added to it. The products were separated from the hexane solution via a small alumina column (5 cm); **4** was recovered as a deep-red solution as the first fraction, eluted with the hexane, and **7** was recovered as a brick-red solution as the second fraction, eluting only with THF. The solvent was removed from both fractions on the vacuum line, and the residues were vacuum-dried overnight ($P < 10^{-4}$ mmHg). Yield of **4**, after workup: 10%. Yield of **7**, after workup: 65%.

Reaction of [(dippe)NiCl₂] (2) with Super-Hydride: Preparation of [(dippe)Ni(σ -HBET₂)] (5) and [(dippe)₂Ni₂(H)₃][BEt₄] (8). The preparations of **5** and **8** were analogous to those of **4** and **7**, using a THF slurry of [(dippe)NiCl₂] (1 g, 2.551 mmol) and Super-Hydride (6.4 mL, 6.4 mmol). After the column separation, **5** was recovered as a deep-red solution as the first fraction, eluting with hexane, and **8** was recovered as a brick-red solution as the second fraction, eluting only with THF. The solvent was removed from both fractions on the vacuum line, and the residues were vacuum-dried overnight ($P < 10^{-4}$ mmHg). Yield of **5**, after workup: 7%. Yield of **8**, after workup: 58%.

Reaction of [(dtbpe)NiCl₂] (3) with Super-Hydride: Preparation of [(dtbpe)Ni(σ -HBET₂)] (6) and [(dtbpe)₂Ni₂(H)₃][BEt₄] (9). The

preparation of **6** and **9** was also made analogously to the preparation of **4** and **7**, using a THF slurry of [(dtbpe)NiCl₂] (1 g, 2.231 mmol) and Super-Hydride (5.6 mL, 5.6 mmol). After the column separation, **6** was recovered as a deep-red solution as the first fraction, eluting with hexane, and **9** was recovered as a brick-red solution as the second fraction, eluting only with THF. The solvent was removed from both fractions on the vacuum line, and the residues were vacuum-dried overnight ($P < 10^{-4}$ mmHg). Yield of **6**, after workup: 6%. Yield of **9**, after workup: 60%.

Crystallographic Studies The X-ray diffraction data for both **4** and **8** were collected with the use of the program SMART²⁶ on a Bruker APEX CCD diffractometer with monochromatized Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$). Space group assignments were made on the basis of systematic absences and intensity statistics by using the XPREP program. Cell refinement and data reduction were carried out with the use of the program SAINT; the program SADABS was employed to make incident beam, decay, and absorption corrections in the SAINT-Plus v. 6.0 suite.²⁷ Then the structures of **4** and **8** were solved by direct methods with the program SHELXS and refined by full-matrix least-squares techniques with SHELXL in the SHELXTL v. 6.1 suite.²⁸

Crystallographic Analysis of 4. Brown single crystals of **4**, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained by cooling a concentrated solution of **4** in hexane at -30 °C for 5 d in the glovebox. The crystals of **4** were mounted under Paratone 8277 on glass fibers and immediately placed under a cold nitrogen stream at 100 K on the X-ray diffractometer. Crystal data for **4** are provided in Table 2. A total of 5403 reflections were collected, 3350 of which were unique ($R_{int} = 3.33\%$). The space group was determined to be *Cc*. For $Z = 4$ and a formula weight of 551.23, the calculated density was 1.191 Mg/m³. No absorption correction was applied. The structure was solved by direct methods and was expanded using Fourier techniques. H31 was located on the difference Fourier map. Remaining hydrogen atoms were generated in calculated positions and constrained with the use of a riding model. The final model involved anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. The final cycle of full-matrix least-squares refinement on F^2 was based on 3350 observed reflections ($I > 2\sigma(I)$) and 313 variable parameters and converged with unweighted and weighted agreement factors of $R = 4.25\%$ and $R_w = 9.33\%$. The goodness-of-fit on F^2 after refinement was found to be 1.054. The complete crystal data for **4**, as the rest of the experimental details of the X-ray diffraction studies for it, are provided in Table 2. Positional parameters for all atoms, anisotropic thermal parameters, and all bond lengths and angles, as well as fixed hydrogen positional parameters, are given in the Supporting Information for **4**.

Crystallographic Analysis of 8. Red single crystals of **8**, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained by cooling a concentrated solution of **8** in THF at -30 °C for 5 d in the glovebox. The crystals of **8** were mounted under LVAC FOMBLIN Y on glass fibers and immediately placed under the cold nitrogen stream at 100 K on the X-ray diffractometer. A total of 16089 reflections were collected, 9949 of which were unique ($R_{int} = 4.45\%$). The space group was determined to be $\bar{P}1$. For $Z = 2$ and a formula weight of 772.17, the calculated density was 1.153 Mg/m³. No absorption correction was applied. The structure was solved by direct methods and was expanded using Fourier techniques. H100, H101, and H102 were located on the difference Fourier map. Remaining hydrogen atoms were generated in calculated positions and constrained with the use of a riding model. The final model involved anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. The final cycle of full-matrix least-squares refinement on F^2 was based on 9949 observed reflections ($I > 2\sigma(I)$) and 420 variable parameters and converged with unweighted and weighted agreement factors of $R = 4.99\%$ and $R_w = 9.37\%$. The goodness-of-

(26) Sheldrick, G. M. SMART; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 2000.

(27) Sheldrick, G. M. SAINT-Plus 6.0; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 2000.

(28) Sheldrick, G. M. SHELXTL 6.10; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 2000.

fit on F^2 after refinement was found to be 0.895. The complete crystal data for **8**, as the rest of the experimental details of the X-ray diffraction studies for it, are provided in Table 2. Positional parameters for all atoms, anisotropic thermal parameters, and all bond lengths and angles, as well as fixed hydrogen positional parameters, are given in the Supporting Information for **8**.

Acknowledgment. We thank DGAPA-UNAM (IN-205603) and CONACYT (C02-42467) for their support of this work.

We are grateful to Todd B. Marder for his insightful analysis on several aspects of this work.

Supporting Information Available: Tables of complete crystallographic data for **4** and **8**. X-ray crystallographic data in CIF format. This material is available free of charge via Internet at <http://pubs.acs.org>.

JA056000M

DOI: 10.1002/adsc.200505382

Catalytic Hydration of Benzonitrile and Acetonitrile using Nickel(0)

Marco G. Crestani, Alma Arévalo, Juventino J. García*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510, México
Phone: (+52)-555-622-3514, e-mail: juvent@servidor.unam.mx

Received: October 1, 2005; Accepted: February 7, 2006

Abstract: The homogeneous catalytic hydration of benzo- and acetonitrile under thermal conditions was achieved using nickel(0) compounds of the type [(dippe)Ni(η^2 -NCR)] with R = phenyl or methyl (compounds **1** and **2**, respectively), as the specific starting intermediates. Alternatively, the complexes may be prepared *in situ* by direct reaction of the precursor [(dippe)NiH]₂ (**3**) with the respective nitrile. Hydration appears to occur homogeneously, as tested by mercury drop experiments, producing benzamide

and acetamide, respectively. Addition of Bu₄NI did not lead to catalysis inhibition, suggesting the prevalence of Ni(0) intermediates during catalysis. Hydration using analogous complexes of **3**, such as [(dtbpe)NiH]₂ (**4**) and [(dcype)NiH]₂ (**5**) was also addressed.

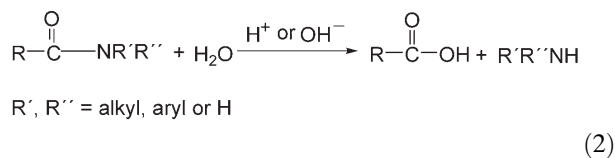
Keywords: amides; homogeneous catalysis; hydration; nickel; nitriles

Introduction

The direct hydration (or hydrolysis, which is often used as a synonym) of nitriles to access amides [Eq. (1)] is a very important transformation both on the laboratory scale and in industry.^[1]

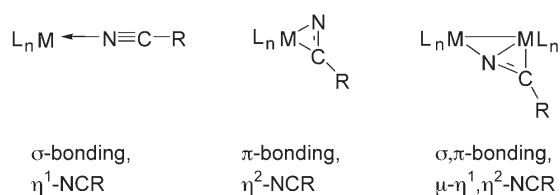


Amides exhibit a quite broad range of industrial applications (foam boosting and stabilization, emulsification, detergency, viscosity modification, lubricity, antistatic properties, corrosion inhibition, wetting, etc.),^[2] and as such, the search for reagent systems that perform this conversion selectively and efficiently, under mild conditions, continues to be a challenge. Moreover, amides in general constitute excellent intermediates and raw materials for synthetic organic chemistry.^[3] In particular, the lability of the amide C–N bond accounts for its fast hydrolysis under basic or acid catalysts,^[4] regenerating the parent carboxylic acid and an amine, if the amide is *N*-substituted, or ammonia if it is not [Eq. (2)].^[3]



In fact, the fast hydrolysis of the amide function under these conditions appears as a disadvantage when the preparation of amides by direct hydration of nitriles is intended. Still, a number of procedures for stopping at the amide stage have been reported; these being, for example, the use of concentrated H₂SO₄, acetic acid and BF₃, H₂O₂ and OH⁻, two equivalents of chlorotrimethylsilane followed by H₂O, heating on neutral alumina, Oxone[®] and the use of different metallic ions.^[5] More recently, an efficient single-step, indirect, acid-catalyzed hydration of both aliphatic and aromatic nitriles, into the corresponding amides, using TFA–H₂SO₄ or AcOH–H₂SO₄ mixtures, was also published.^[6] However, from the industrial point of view, the acid- or base-catalyzed reactions also suffer from the general restriction, apart from selectivity and yield, that the final neutralization of either base or acid, leads to an extensive salt formation with inconvenient product contamination and pollution effects.^[1] In this context, a variety of homogeneous transition metal-based catalysts using Pd,^[7] Pt,^[8] Co,^[4,9] Rh,^[10] Ir,^[11] Ru^[12] and Mo,^[13] as well as heterogeneous^[14] and enzymatic^[15] hydrolyses, among others,^[16] have been reported. In all these cases, the catalytic conversions of nitriles to amides have been regarded to occur through an initial η^1 -coordination of the terminal nitrogen in the nitrile function to the metal center (end-on coordination), prior to the nucleophilic attack of a hydroxide ion and further protonation of the nitrogen atom to give the respective amides.^[7a,8a, e, f, 13b] Similarly,

in the stoichiometric cases of nitrile hydration in which amide complexes are ultimately formed, the same kind of end-on coordination is also found; in this light end-on coordination of the nitrile may appear as a general feature, ultimately leading to its hydrolysis, in aqueous media.^[1] This is important considering that nitriles can interact with metal centers in two more ways, other than the terminal σ -bonded, η^1 -NCR mode already mentioned, namely the π -bonded (side-on), or η^2 -NCR coordination, and the bridging σ,π -bonded, μ - η^1,η^2 -NCR coordination, often found in clusters (Scheme 1).^[17] A relevant series of tungsten-nitrile complexes, showing either σ - or π -bonding, has been recently reported by Templeton's group.^[18]



Scheme 1. σ -, π - and σ,π -modes of coordination of nitriles.^[17]

In this context, our group has also published a series of reports regarding the activation of aryl, heteroaryl and alkyl cyanides using the nickel(0) fragment [(dippe)Ni], that yield π -bonded η^2 -NCR complexes, such as [(dippe)Ni(η^2 -NCR)] (R = phenyl or methyl; **1** and **2**), respectively.^[19] In the cases of aryl and heteroaryl cyanides, oxidative addition of the C–CN bond of the nitrile to the nickel(0) proceeds with a mild warming, forming the corresponding nickel(II) complexes.^[19b, c] In the case of the alkyl cyanides, such an oxidative addition is strongly dependent on the chain length and eventually can be inhibited.^[19a] As part of our ongoing studies in this field, we decided to extend the chemistry of some of the nickel(0) nitrile complexes in order to investigate their reactivity towards nucleophilic substitution which, in the case of the nitrile hydration process, is accompanied by the presence of water. The fact that one starts from π -bonded η^2 -NCR complexes^[20] raises questions regarding the feasibility of such a hydration, considering the large number of reports that imply the necessity for η^1 -NCR coordination. We report herein that hydration was achieved under catalytic conditions by a nickel(0) system, using the η^2 -NCR coordination. To the best of our knowledge, only a few stoichiometric examples of the hydration process exist with this metal, all of which exhibit η^1 -NCR coordination.^[21] In this instance, the use of nickel-catalyzed transformations – hereby exemplified in the case of nitrile hydrations – results in added value, as nickel is inexpensive and presents environmental advantages over other metals, namely those in the same group.^[22]

Results and Discussion

Catalysis of Nitrile Hydration

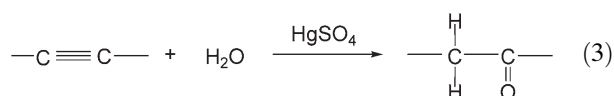
The catalytic hydration of benzo- and acetonitrile was selectively achieved by heating aqueous solutions of the corresponding nitriles, at temperatures ranging from 140 to 180 °C, in the presence of mononuclear nickel(0), [(dippe)Ni], moieties, which initially bind the nitrile substrates in the η^2 -mode that is typical for these Ni(0) complexes.^[19] Hydration catalysis for both nitrile substrates appears to occur homogeneously, as confirmed by mercury drop experiments performed for each;^[23] the catalytic hydrations likely occurring through neutral intermediates, of which the [(dippe)Ni(η^2 -NCR)] complex is probably the first. The prevalence of such an η^2 -coordinated nitrile complex in aqueous media was verified for both **1** and **2**, by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy of these complexes in D_2O solution. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum in both cases exhibits two broad asymmetric doublets, characteristic of two types of phosphorus environments, with resonances at $\delta = 79.25$ and 67.25 and $^2J_{\text{PP}}$ coupling constants of 68 Hz in the case of **1** and resonances at $\delta = 82.18$ and 66.78 with $^2J_{\text{PP}}$ coupling constants of 77 Hz in the case of **2**; which are consistent with the reported values for these Ni(0) complexes.^[19] The results are important since they demonstrate that the oxidation state of the nickel center remains apparently unchanged in water media; a fact that was also verified during hydration catalysis of both benzo- and acetonitrile, as no inhibition of the catalytic processes was found to occur in the presence of the non-coordinating iodide salt, tetrabutylammonium iodide (Bu_4NI). Inhibition of the catalytic processes is expected to occur if the metal center is oxidized at some point of the catalytic cycle which, in these cases, would have been attributed to the formation of the nickel(II) iodide compounds derived from the poisoning of the [(dippe)Ni(η^2 -NCR)] catalyst by reaction with Bu_4NI , but which did not happen. In this context, a similar experiment performed by Ghaffar and Parkins,^[8a] the addition of potassium iodide to a preheated solution of the neutral $[\text{PtH}(\text{PMe}_2\text{OH})(\text{PMe}_2\text{O})_2\text{H}]$, in a mixture of acrylonitrile, water and ethanol, has validated the existence of a cationic species responsible for the respective nitrile hydration catalysis, this being presumably $[\text{Pt}(\text{S})(\text{PMe}_2\text{OH})(\text{PMe}_2\text{O})_2\text{H}]^+$, with S = solvating molecule. Catalysis was stopped after addition of the potassium salt, due to the poisoning of the cationic catalyst and could be restarted after further addition of silver tetrafluoroborate. In Parkins' catalysis example (see Figure 1, in ref.^[8a]), the nitrile substrate is coordinated in a η^1 -mode to the platinum(II) center of the catalyst, through the terminal nitrogen. The nitrile is proposed to undergo an intramolecular nucleophilic attack of the PMe_2OH hydroxy placed in an armchair position

in *cis*-coordination,^[24] leading to an oxo-bound, five-membered ring imide complex which, after *dihydro-oxo-biaddition of a water molecule* at the unsaturated C=N bond of the imide ligand, produces the final oxo-bound hydroxy-carbamide complex. Metathesis of the oxo substituent for hydroxy at the PMe_2 armchair ligand would be likely to assist the decoordination of the amide and the regeneration of the catalyst, completing the catalytic cycle.^[8a]

A closely related example of catalytic nitrile hydration proceeding through direct hydroxo nucleophilic attack over η^1 -NCR coordinated nitrile to the molybdenum(IV) complex $[(\text{Me-Cp})_2\text{Mo}(\eta^1\text{-NCR})(\text{OH})]^+$, has also been reported by Tyler's group.^[13b] However, direct intramolecular nucleophilic attack of hydroxo-metal bound ligands, over η^1 -coordinated nitriles does not seem to be the sole mechanism available for this process to occur. In fact, an intermolecular alternative in which a palladium(II) coordinated hydroxy ligand may interact with a water molecule from the bulk, through a general base catalysis assisting for the nitrile hydration, has also been proposed by Kaminskaia and Kostic.^[7a] In this work, the kinetics for the catalytic hydration of various nitriles using palladium(II) aqua complexes were also studied. At a pK_a value of 5.1 ± 0.1 in D_2O , the aqua coordinated Pd(II) complexes may undergo deprotonation, forming the corresponding hydroxo complexes, which are somewhat better catalysts for the nitrile hydration reaction than the aqua precursors; the hydroxo ligand being a stronger nucleophile and general base than the aqua ligand. Kinetic experiments, however, could not distinguish between the aqua ligand-assisted hydration (intramolecular) and the hydroxo general base catalysis (intermolecular), therefore not ruling out either of these.^[7a] A final example of nitrile hydration in basic media, reported by Jensen and Trogler in 1986, does seem to favor intermolecular nucleophilic attack of bulk hydroxide ions over platinum(II) η^1 -coordinated nitriles.^[8c] In all these examples, the high oxidation state of the metal centers determines the preference for η^1 -coordination of the nitriles.

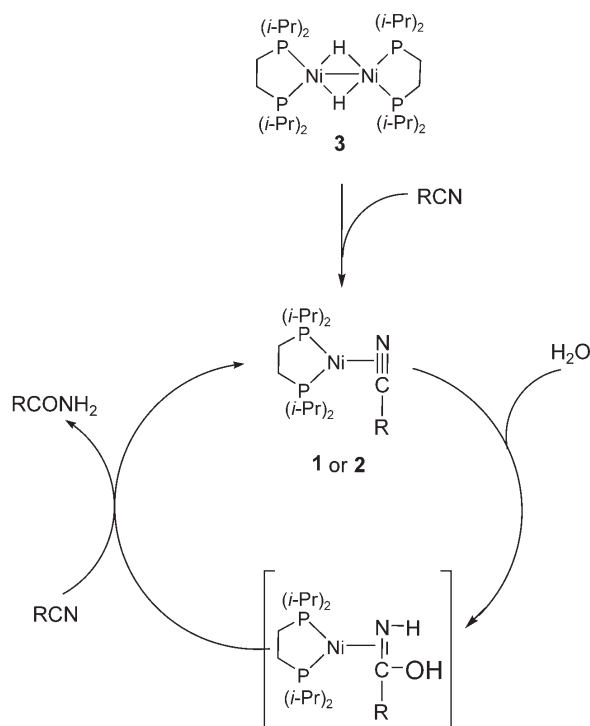
Contrasting with the latter information, the hydrations of acetonitrile and benzonitrile in the present work seem to occur directly over Ni(0) complexes exhibiting η^2 -coordination; a conclusion that is drawn from the fact that no inhibition of the catalytic cycle of nitrile hydration was observed in the presence of Bu_4NI , as mentioned above. This result can be interpreted under the premise of the nickel center maintaining the same reduced oxidation state during catalysis and, therefore, the same nitrile coordination mode. A change in the oxidation state of the nickel center during the respective hydrations would imply a shift in the coordination mode of the nitriles, likely to acquire the η^1 -mode. If so, a hydration mechanism probably proceeding through Ni(II) intermediates, either through direct aqua ligand interaction {e.g., the formation of $[(\text{dip-}$

$\text{pe})\text{Ni}(\eta^1\text{-NCR})(\text{H})(\text{OH})]$, by oxidative addition of water} or through an alternative general base catalysis {for example, by *in situ* formation of square planar $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^1\text{-NCR})(\text{OH})]^+$ species}, by analogy to the examples by Parkins,^[8a] Kostic,^[7a] and Tyler^[13b] would be expected. However, this does not seem to be the case. Therefore, the amide formation is expected to occur through direct dihydro-oxo-biaddition (in this case, *N,N*-dihydro-*C*-oxo-biaddition^[5a]) of a water molecule to the unsaturated CN bond of a η^2 -coordinated nitrile, in a similar way as it occurs over the five-membered ring imide intermediate in Ghaffar and Parkins' mechanism, as mentioned above.^[8a] Other examples of dihydro-oxo-biaddition of water to unsaturated bonds such as the triple bonds in alkynes, in the presence of mercuric ions with the corresponding production of ketones, have also been reported [Eq. (3)].^[25]



The first step of the mechanism of alkyne hydration involves the formation of a mercuric complex $[\text{Hg}(\eta^2\text{-C,C-alkyne})]^{2+}$, which is then attacked by bulk water in an $\text{S}_{\text{N}}2$ -type process to give a water-bound adduct that is rearranged into an enol. Further tautomerism of the organic function enables the final formation of the respective ketone.^[25] By analogy with this mechanism, *N,N*-dihydro-*C*-oxo-biaddition^[5a] of water molecules may also be expected to occur over the $[(\text{P-P})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-nitrile})]$ complexes, with the corresponding formation of the water adducts that further rearrange into *N*-protonated hydroxy imine complexes. Tautomerism of the coordinated imines would produce, in every case, saturated C–N amide bonds^[26] which are likely to be readily decoordinated from the nickel(0) center, giving free amides as the overall products of catalysis and the regeneration of the starting nickel(0) catalyst species, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$ (Scheme 2).

Several attempts were performed for the follow-up of the reaction under pseudo-order conditions at different nitrile-to-water molar proportions, temperatures ranging from 80 to 160 °C and a number of solvents (THF-d_8 , toluene- d_8 and dioxane- d_8), all of which confirm the stability of the $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$ complexes in the presence of water, which had already been corroborated in D_2O . The imine intermediate, however, proved to be highly elusive and we were unable to properly establish its formation. At least on the NMR time scale, our experiments concluding with mixtures of the starting **1** or **2** complexes and the respective free organics, either reactants or products. Interestingly, when heating was performed at a less than 50 water-to- $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$ mol proportion, the formation of C–CN oxidative addition products of the type $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{R})(\text{CN})]$,^[19a] which



Scheme 2. Suggested mechanism for the hydration of nitriles by the Ni(0)-phosphine catalyst [(dippe)Ni(η^2 -NCR)].

are rather unlikely to lead to the amides, was verified. This result is consistent with further observations in catalysis, which show that the turnover number and frequency of catalysis are increased when the water-to-[(dippe)Ni(η^2 -NCR)] mol proportion is increased (*vide infra*); thus it proves that the presence of water acts to quench the C-CN oxidative addition reactions and therefore increases the efficiency of the nickel(0) catalyst.

Hydration Catalysis in Neutral Conditions and in the Presence of Added Base: Evaluation of Catalysis Efficiency

Since *N,N*-dihydro-*C*-oxo-biaddition^[5] of water to the unsaturated CN bond of the coordinated nitriles is expected to occur through a concerted S_N2 mechanism, by analogy with the alkyne hydration reaction,^[25] an experiment adding a source of hydroxide (NaOH solution at pH = 10) to a benzonitrile/[(dippe)NiH]₂ mixture was performed and the turnover frequency (TOF) of hydration compared to the respective hydration using neutral water, under otherwise the same conditions {180 °C, 0.04 mole percent of [(dippe)Ni(η^2 -NPh)] and 20% water volume}. A smaller value in the hydration TOF under excess free hydroxide would imply a rate-limiting step

at the proton transfer at the imine intermediate, prior to the amide formation and, in fact, deuterium-labeling experiments performed by Jensen and Troglér have verified that rapid proton transfer from the solvent presents itself as a limiting condition for the catalytic hydration to occur.^[8e] From this publication it follows that the TOF in the hydration experiment under neutral conditions would be expected to be higher, due to the equimolarity of protons and hydroxide ions: the initial and final pH of the aqueous phase in all experiments was always measured during this work and no significant variations of pH were observed in any of the experiments starting with neutral water. The TON found for the added base experiment was 354, with a TOF of 5 cycles per hour; while the TON found for the neutral pH experiment was 984, with a TOF of 14 cycles per hour; the final pH value of the aqueous phase in the added base experiment had lowered to a value of 7, thus confirming the fact that the added base had indeed been consumed during the hydration catalysis. However, the fact that the TOF value is significantly lower than the TOF under neutral conditions supports a rate-limiting proton transfer step and, therefore, the premise of a concerted *N,N*-dihydro-*C*-oxo-biaddition to the nickel(0) bound CN bond is reasonable.

Catalytic Hydration of Benzonitrile using [(dtbpe)NiH]₂ (**4**) and [(dcype)NiH]₂ (**5**): Effect of Steric Hindrance of the Phosphine Ligands on the Catalysis

Alternatively to the catalytic hydration of benzonitrile using [(dippe)NiH]₂ (**3**), the hydration of this substrate was also attempted using [(dtbpe)NiH]₂ (**4**) and [(dcype)NiH]₂ (**5**) under the conditions found for highest efficiency and yield using complex **3** {180 °C, 0.04 mole percent of [(dippe)Ni(η^2 -NPh)] and 20% water volume under neutral conditions; TON = 984 and TOF of 14 cycles per hour}. A yield of 23% of benzamide was obtained with the use of complex **4**, with a TON of 651 and a TOF of 9 cycles per hour, calculated against the formal mole amount of the respective [(dtbpe)Ni(η^2 -NPh)] catalyst species, while complex **5** produced benzamide in 17% yield, with a TON of 467 and a TOF of 6 cycles per hour {also calculated with respect to the mole amount of [(dcype)Ni(η^2 -NPh)]}. The results in terms of TOF are illustrated in Figure 1.

The results depict a decreasing trend in the hydration rate as the alkyl substituents on the phosphine ligands become bulkier. The results are consistent with Jensen and Troglér's observation regarding the steric bulk of the substituents,^[8e] since increased steric hindrance lowers the probability of effective substrate binding to the catalyst metal center and, due to their alkyl nature, these may also increase the hydrophobicity of the entire catalyst, therefore reducing the catalysis rate. The hydro-

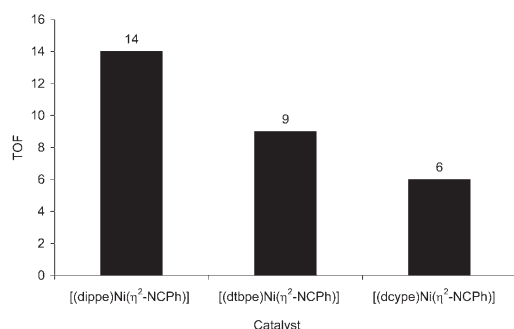


Figure 1. Activity of [(P-P)Ni(η²-NCPh)] catalysts in cycles per hour, relative to benzonitrile hydration.

phobicity of alkyl substituents such as isopropyl and ethyl in platinum catalysts has also been commented by Yoshida's group in an early publication.^[8f]

Optimization of the Hydration Catalysis using [(dippe)Ni(η²-NCR)]

As mentioned earlier in the text, the hydration of benzo- and acetonitrile was achieved at a range of temperatures going from 140 to 180 °C; hydration attempts performed at lower temperatures were unsuccessful. The results for benzonitrile hydration on going from 140 to 180 °C are summarized in Table 1 and those of acetonitrile hydration are depicted in Table 2; the processes were optimized either in terms of activity, yield or both.

The results depicted show that at least in terms of temperature, catalysis efficiency is improved on going from 140 to 160 °C, when the catalyst percent is the same and the water volume percentage is kept constant at 90% (entries 1 and 2, Table 1, and entries 1 and 2, Table 2). Further concentrating the catalyst in the case of benzo-

nitrile at 160 °C, however, did not give a large increase in the production of benzamide (14 to 40% yield), at the expense of a significant decrease in catalyst activity (TON=360 to 40; entries 2 and 3, Table 1) and thus, the system was further heated to 180 °C. Yield and TON at 180 °C, at 1 mole percent both peaked with respect to former experiments at large water amounts (entry 4, Table 1); which were originally used in this work inspired from Tyler's nitrile hydration system employing a molybdenum catalyst.^[13b] Decreasing both the catalyst concentration and the water volume percent were found to be useful in order to increase the catalyst efficiency (*vide infra*), which reached a TON value of 984 for benzonitrile hydration and 99 for acetonitrile; both systems using 0.04 mole percent of [(dippe)Ni(η²-NCR)] and 20% water volume (entry 5, Table 1 and entry 3, Table 2, respectively). In the case of acetonitrile, further pressurizing the system with 100 psi of argon, to avoid acetonitrile evaporation, led to an improved catalysis of 257 turnovers (entry 4, Table 2); which is actually invariant upon additional pressure over 100 psi, since further pressurizing the autoclave to 500 psi did not produce an additional improvement (entry 5, Table 2) and therefore implying that 100 psi is already a large enough pressure.

The latter results contrast with the hydration temperatures ($T < 100$ °C) and the corresponding activities found with some palladium and platinum catalysts, which are intrinsically more nucleophilic metal centers {TON for acetonitrile hydration = 34.9 using [*trans*-PtH(H₂O)(PET₃)₂][OH];^[8c] 89.2 using [*trans*-PtH(H₂O)(PMe₃)₂][OH];^[8e] 369, using [PtH(PPh₂OH)(PPh₂O)₂H];^[8a] 405, using Pt[P(*i*-Pr)₃]₃;^[8f] 520, using Pt[P(*c*-C₆H₁₁)₃]₂;^[8f] 4000, using LPd₂(CH₃CONH) with L = a binucleating ligand;^[7b] and 5700 using [PtH(PMe₂OH)(PMe₂O)₂H]^[8a]}; the respective hydrations using the nickel(0) catalyst, [(dippe)Ni(η²-NCMe)], require

Table 1. Catalytic hydration of benzonitrile.

Entry	T [°C]	Catalyst mole percent	Water volume [%]	TON	TOF [TON/h]	Yield [%]
1	140	0.04	90	148	2	6
2	160	0.04	90	372	5	14
3	160	1.00	90	40	1	40
4	180	1.00	90	67	1	68
5	180	0.04	20	984	14	41

Table 2. Catalytic hydration of acetonitrile.

Entry	T [°C]	Catalyst mole percent	Water volume [%]	Added argon pressure [psi]	TON	TOF [TON/h]	Yield [%]
1	140	0.04	90	–	17	0.2	1
2	160	0.04	90	–	68	1	3
3	180	0.04	20	–	99	1	4
4	180	0.04	20	100	257	4	10
5	180	0.04	20	500	257	4	10

a higher temperature, a fact that is also consistent with general observations regarding the catalytic activity of first row late-transition metals with respect to their respective group members.^[27] However, the overall activity for benzonitrile hydration was in fact improved to over 1000 turnovers by proper tuning of the catalytic conditions, although for acetonitrile this number is significantly smaller (TON = 250 under argon pressure). This dramatic difference in activity, on going from the aryl to the alkyl nitrile could also imply differences in the thermal behavior of the coordinated nitrile complexes **1** and **2**; the alkyl nitrile complex **2** being more likely to undergo irreversible oxidative addition to the C–CN bond.^[19a] If this were to occur under the reaction conditions to some extent, then it seems likely that the catalyst half life would be significantly reduced by formation of [(dippe)Ni(CN)(Me)].

Catalysis Optimization Based on Variation of the Water Volume Percentage

As depicted in Eq. (1), the process of nitrile hydration presumes an equimolar relationship between nitrile and water, such that the addition process would consume either reactants to the same extent. Under such a basis, questions are posed regarding the eventual insolubility of the catalysts and therefore a potential drawback in the overall yield and conversion efficiency, once the system has reached a certain stage of reactant consumption. To solve this, the use of unreactive additional solvents is a reasonable alternative that presents the additional possibility of achieving milder thermal conditions for the process and, indeed, this was attempted during the course of the present work, using THF as the solvent {180 °C, 0.04 mole percent of [(dippe)Ni(η^2 -NCPH)] and 20% water volume, pH = 7 and 50 mL of THF}. However, catalysis under these conditions did not take place; quantitative thermal disproportionation of the nickel(0) catalyst to metallic nickel was detected after the reaction time. The result may be explained on the basis of a lack of quenching by water of the oxidative addition reactions, due to the higher solubility of the catalyst in the organic solvent.^[28] Thus, variation of the proportion of nitrile and water substrates, using them as neat solvents, was therefore explored in an attempt to determine the highest catalyst efficiency conditions. Figure 2 shows the linear correlation of catalyst activity in terms of TON, found by varying the water volume percentage from 20 to 90%, with respect of benzonitrile, maintaining the same catalyst load and the temperature of the processes at 180 °C.

As depicted, the catalyst activity drops when the amount of water is increased. From these results, it follows that hydration is best achieved at low water volume percentages. Incidentally, the lowest water volume percentage at which the catalyst exhibits the highest activi-

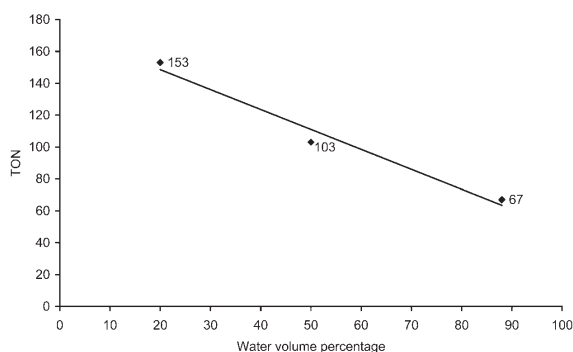


Figure 2. Activity of the [(dippe)Ni(η^2 -NCPH)] catalyst towards benzonitrile hydration, with respect to water volume percentage.

ty, corresponds in fact to the *equimolar benzonitrile-to-water* situation. Thus, hydration could not be further optimized in terms of substrate proportion variation, unless substoichiometric proportions were to be chosen. This, however, would require the water amount to be the limiting reactant, and since the activity of the catalyst is decreased whenever the water percentage is increased over the nitrile substrate; the use of such strategy for the optimization of the catalytic system would also lead to difficulties in maintaining the thermal stability of the [(dippe)Ni(η^2 -NCPH)] catalyst at the temperature required for the process. Thus, a different alternative, employing a further diluted catalyst amount, was addressed at the low end of the water volume proportionality of 20%. In this instance, catalysis at this water volume, using the same total amount of nickel pre-catalyst [(dippe)NiH]₂ (80 mg), actually leads to a lower Ni(0) catalyst concentration, relative to the nitrile substrate (0.1 mole percent), *versus* that which results when the same total amount of nickel(0) is present in the 90% water volume mixture (1 mole percent). In this instance, Figure 3 shows the results on going from 0.1 mole percent [(dippe)Ni(η^2 -NCPH)] to a further diluted 0.01 mole percent nickel(0) concentration.

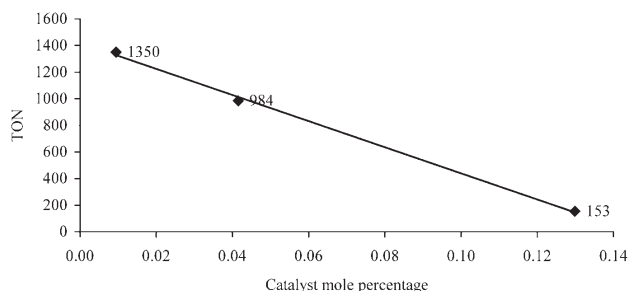


Figure 3. Activity of the [(dippe)Ni(η^2 -NCPH)] catalyst towards benzonitrile hydration, with respect to catalyst mole percentage.

Figure 3 illustrates that the catalytic activity is indeed increased when the concentration of the catalyst is decreased to 0.01 mole percent, at the same water-to-nitrile volume proportionality of 20%. The yield at this situation, however, does not increase proportionally with the TON, at the same reaction time, 13% isolated yield of benzamide being obtained with the respective 0.01 catalyst mole percent, versus 41%, on using the 0.04 mole percent of the nickel(0) catalyst. As such, the 0.04 mole percent concentration of the nickel(0) catalyst was selected instead of the 0.01, this showing the best compromise between TON and yield. The low activity of the catalyst at high water concentrations or the otherwise similar conditions of high mole percent at constant water amount, concluded from these series of experiments, are useful in terms of a rationale regarding the close relationship that possibly exists between the hydrophobic nature of the catalyst and the water from the bulk, that paradoxically prevents the disproportionation of the former when the mixture is heated to 180 °C, but in excess water drastically reduces the hydration rate.

Conclusions

The catalytic hydration of benzo- and acetonitrile using nickel(0) catalysts of the type $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$ was achieved under heating of the respective mixtures, optimized at 180 °C, *via* an *N,N*-dihydro-*C*-oxo-biaddition, using low catalyst loadings and low water content; the equimolar amount of nitrile and water being the most convenient proportion between the two substrates, at which the nickel(0) catalyst exhibits the highest efficiency for both hydration systems. Experiments are underway to further extend this chemistry to other nitriles.

Experimental Section

General Considerations

Unless otherwise noted, all manipulations were performed under an argon atmosphere in an MBraun glovebox (<1 ppm H₂O and O₂) or using standard Schlenk techniques. A 300-mL, stainless steel Parr® Series 4560 Bench Top Mini Reactor was used for all experiments of catalysis. Acetonitrile was purchased from J. T. Baker and benzonitrile was purchased from Aldrich. Both liquid substrates were reagent grade and were dried and distilled from calcium hydride (CaH₂) prior to their use;^[29] the water used for all hydrations was distilled and purged with argon for at least 30 min before any experiment. All other solvents used were dried and distilled from sodium/benzophenone ketyl. Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in the glovebox. The nickel(I) complex **3**, was prepared from Super-Hydride® and $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ ^[30] suspended in hexane, similarly to the literature procedure.^[31] Complexes **4** and **5**, also used in some additional hydration experiments, were prepared analogously, starting

from $[(\text{dtbpe})\text{NiCl}_2]$ and $[(\text{dcype})\text{NiCl}_2]$. All the complexes were purified by crystallization or column chromatography and their integrity was verified by the corresponding ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectra of all complexes, before their use. The chelating bisphosphine ligands, dippe^[32] and dtbpe^[33] were synthesized from 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane (Strem) and the corresponding Grignard or lithium alkyls (Aldrich), and dcype was purchased from Strem. Neutral alumina used for the preparation of complexes **3–5**, was heated to 200 °C under vacuum for two days and stored in the glovebox. All other chemicals such as Bu₄Ni (Aldrich) and filter aids were reagent grade and were used as received. The catalytic experiments were performed by *in situ* preparation of the nickel(0) complexes **1** or **2**, unless otherwise stated. Both complexes were prepared by reaction of $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (**3**) with a neat solution of the corresponding nitrile, prior to the addition of water, similarly to the reported procedures.^[19] The total amount of nitrile used was calculated on the basis of the mole percentage required for each experiment, relative to the corresponding nickel(0) catalyst, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$. All catalytic mixtures were loaded in the reactor inside the glovebox. All the hydration products were recovered from the reactor washings in ethanol solution, filtered through a frit packed with alumina and dried in the vacuum line ($P < 10^{-4}$ mmHg) for 4 hours, prior to their quantification or characterization; the latter of which, was made by direct comparison of the respective melting points,^[34] ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra with those of commercially available amides and literature reported values.^[13b,35] The pH measurements were performed using a Corning® Scholar 425 pH meter. All NMR spectra of complexes and products in this work, were recorded at ambient temperature on a 300 MHz Varian Unity spectrometer. The ¹H, ³¹P{¹H} NMR spectra of the complexes were obtained from concentrated solutions (30 mg) of the pure compounds in THF-*d*₈, unless otherwise stated, and all samples were handled under argon, using thin wall-0.38 mm-WILMAD® NMR tubes with J Young valves. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra of the hydration products were obtained either in CDCl₃ (benzamide) or CDCl₃+DMSO-*d*₆ (acetamide). ¹H and ¹³C{¹H} chemical shifts (δ, ppm) are reported relative to the residual proton resonance in the deuterated solvent and ³¹P{¹H} NMR spectra are reported relative to external 85% H₃PO₄. Turnover numbers (TON) for the catalytic hydrations were calculated on the basis of mole of isolated product per mole of catalyst and respective turnover frequencies (TOF) are calculated as TON over reaction time, typically 72 h, unless otherwise specified. All argon used (Praxair) was supplied in high purity grade 99.998%.

Reaction of $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (**3**) with Benzo- and Acetonitrile in D₂O: Stability of $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCPH})]$ (**1**) and $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCMe})]$ (**2**) in Aqueous Media

The stability of complex **1** and complex **2** in aqueous media was explored by addition of the respective nitrile (benzonitrile: 0.010 mL, 0.098 mmol, acetonitrile: 0.005 mL, 0.095 mmol) to a slurry of $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (0.030 g, 0.046 mmol) in D₂O. Reactants were mixed at room temperature in the glovebox and the resulting mixture was led to react for 5 min under constant stirring with mild evolution of hydrogen gas, that was entirely vented out to the glovebox.

NMR spectra for **1** in D₂O: ¹H, δ = 0.87–2.22 (dippe), 7.29–7.77 (phenyl); ³¹P{¹H}, δ = 79.25 (br d, ²J_{PP} = 68 Hz), 67.25 (br d, ²J_{PP} = 68 Hz).

NMR spectra for **2** in D₂O: ¹H, δ = 1.01–1.25 (m, 24H, CH₃), 1.5–1.65 (m, 4H, CH₂), 1.94–2.13 (m, 4H, CH), 2.42 (d, ⁴J_{HP} = 4.8 Hz, 3H, CH₃CN); ³¹P{¹H}, δ = 82.18 (br d, ²J_{PP} = 77 Hz), 66.78 (br d, ²J_{PP} = 77 Hz).

Similar results are obtained when **3** is dissolved in THF-*d*₈, toluene-*d*₈ or dioxane-*d*₈, in the presence of water and the corresponding nitrile.

Control Experiments: Attempted Nitrile Hydration in the Absence of Nickel(0) Catalysts

The reactor vessel was charged in separate runs with nitrile and water mixtures: 20 mL benzonitrile (0.20 mol) and 5 mL water (0.28 mol), or 20 mL acetonitrile (0.38 mol) and 9.5 mL water (0.53 mol), and these were heated at 180 °C under vigorous stirring for 72 h. No benzamide or acetamide was formed.

Attempted Inhibition of the Nitrile Hydration Processes in the Presence of Metallic Mercury: Proof of Homogeneity

The reactor vessel was charged in separate runs with [(dippe)NiH]₂ (0.026 g, 0.04 mmol), benzonitrile (20 mL, 0.20 mol) and water (5 mL, 0.28 mol) or [(dippe)NiH]₂ (0.05 g, 0.078 mmol), acetonitrile (20 mL, 0.38 mol) and water (5 mL, 0.28 mol) and 2 drops of elemental mercury were added to each mixture. Both mixtures were heated at 180 °C under vigorous stirring for 72 h, after which time the reactor vessel was left to cool down and opened in a hood prior to work-up. Yield of benzamide after work-up: 41% (9.7105 g, 0.080 mol), with a TON of 993 and a TOF of 14 cycles per hour. Yield of acetamide after work-up: 4% (1.0012 g, 0.017 mol), with a TON of 109 and a TOF of 2 cycles per hour. Both series of results are consistent with the values obtained in the absence of metallic mercury, at otherwise the same conditions. NMR spectra for acetamide in CDCl₃ + DMSO-*d*₆: ¹H, δ = 6.39 (br s, NH), 5.8 (br s, NH), 1.76 (s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H}, δ = 172.78 (carbonyl), 22.23 (CH₃).

Catalytic Hydration of Benzonitrile using [(dippe)Ni(η²-NCPh)] (**1**) Independently Prepared: Proof of Mononuclear Intermediates

The reactor vessel was charged in the glovebox with a mixture of [(dippe)Ni(η²-NCPh)] prepared independently^[19b, c] (0.1116 g, 0.26 mmol), benzonitrile (2.8 mL, 0.03 mol) and water (21 mL, 1.17 mol). The mixture was heated at 160 °C under vigorous stirring for 72 h, similarly to the procedure described above. Yield of benzamide after work-up: 39% (1.3022 g, 0.011 mol), with a TON of 41 and a TOF of 1 cycle per hour. The same result is obtained when 85 mg of [(dippe)NiH]₂ [0.13 mmol; yielding *in situ* 0.26 mmol of the nickel(0) catalyst] are used under the same conditions. NMR spectra for benzamide in CDCl₃: ¹H, δ = 7.8 (d, *J* = 6.89 Hz, 2H, *o*-Ar), 7.51 (t, *J* = 7.19 Hz, 2H, *m*-Ar), 7.42 (t, *J* = 7.19 Hz, 1H, *p*-Ar), 6.13 (br s, NH), 3.13 (br s, NH); ¹³C{¹H}, δ = 170.28 (carbonyl), 132.96 (ipso), 132.58 (*o*-Ar), 128.9 (*m*-Ar), 127.72 (*p*-Ar).

Attempted Inhibition of the Nitrile Hydration Processes in the Presence of Bu₄Ni: Proof of Neutral Intermediates

The reactor vessel was charged in separate runs with [(dippe)NiH]₂ (0.026 g, 0.04 mmol), benzonitrile (20 mL, 0.20 mol), water (5 mL, 0.28 mol) and Bu₄Ni (0.0612 g, 0.165 mmol), or with [(dippe)NiH]₂ (0.0498 g, 0.077 mmol), acetonitrile (20 mL, 0.38 mol), water (5 mL, 0.28 mol) and Bu₄Ni (0.1172 g, 0.32 mmol). Either mixture was heated at 180 °C for 72 h, as described for previous experiments. Yield of benzamide after work-up: 41% (9.7846 g, 0.081 mol), with a TON of 1000 and a TOF of 14 cycles per hour. Yield of acetamide after work-up: 4% (0.9142 g, 0.015 mol), with a TON of 100 and a TOF of 1 cycle per hour. Both series of results are consistent values with those obtained in the absence of Bu₄Ni, under otherwise the same conditions.

Evaluation of the Effect of Basic Media on the Catalytic Hydration of Benzonitrile

The reactor vessel was charged with [(dippe)NiH]₂ (0.0264 g, 0.04 mmol), benzonitrile (20 mL, 0.20 mol), and 5 mL of an untampered aqueous solution of NaOH at pH = 10. The mixture was then heated at 180 °C for 72 h as described for previous experiments. Yield of benzamide after work-up: 15% (3.5133 g, 0.029 mol), with a TON of 354 and a TOF of 5 cycles per hour. The pH of remaining aqueous phase after reaction was 7.

Hydration Process Optimization at Large Water Content (90% Water Volume) upon Temperature Variation

The reactor vessel was charged in separate runs with a constant loading of [(dippe)NiH]₂ (0.0058 g, 0.009 mmol), benzonitrile (5 mL, 0.05 mol) and water (37.5 mL, 2.08 mol), or [(dippe)NiH]₂ (0.004 g, 0.006 mmol), acetonitrile (1.5 mL, 0.03 mol) and water (11 mL, 0.61 mol). Each resulting mixture (implying 0.04 mole percent of the catalyst) was then heated at a different temperature (140 or 160 °C) during 72 h. Benzonitrile hydration: yield of the benzamide produced at 140 °C, after work-up: 6% (0.3342 g, 0.003 mol), with a TON of 148 and a TOF of 2 cycles per hour. Yield of benzamide produced at 160 °C, after work-up: 14% (0.8393 g, 0.007 mol), with a TON of 372 and TOF of 5 cycles per hour. Acetonitrile hydration: yield of acetamide produced at 140 °C: 1% (0.0122 g, 0.0002 mol), with a TON of 17 and a TOF of 0.2 cycle per hour. Yield of acetamide produced at 160 °C, after work-up: 3% (0.05 g, 0.0008 mol), with a TON of 68 and a TOF of 1 cycle per hour.

Hydration Process Optimization at Large Water Content (90% Water Volume): Assessment of the Effect of Increased Catalyst Concentration (1.0 Mole Percent), on going from 160 to 180 °C

The reactor vessel was charged in separate runs with [(dippe)NiH]₂ (0.080 g, 0.11 mmol), benzonitrile (2.5 mL, 0.02 mol) and water (20 mL, 1.11 mol). The resulting mixtures

both produce 1.0 mole percent of nickel(0) catalyst loading, and as such were tested at 160 and 180 °C for 72 h, as described in the previous experiments. Yield of benzamide produced at 160 °C after work-up: 40% (1.3423 g, 0.011 mol), with a TON of 40 and a TOF of 1 cycle per hour. Yield of benzamide produced at 180 °C after work-up: 68% (2.0222 g, 0.017 mol), with a TON of 67 and TOF of 1 cycle per hour.

Benzonitrile Hydration Process Optimization at 180 °C upon Water Volume Percent Variation

The reactor vessel was charged in separate runs with a constant loading of [(dippe)NiH]₂ (0.0800 g, 0.12 mmol), while varying the volume proportions of substrates so as to achieve mixtures of 50 or 20 water volume percent, respectively: 10 mL of benzonitrile (0.1 mol) and 10 mL of water (0.56 mol) or 20 mL of benzonitrile (0.2 mol) and 5 mL of water (0.28 mol). The catalyst loading that results in each mixture corresponds to 0.25 mole percent and 0.1 mole percent, respectively. Each mixture was heated to 180 °C for 72 h, as described for previous experiments. Yield of benzamide produced on using 50% water volume, after work-up: 26% (3.099 g, 0.026 mol), with a TON of 103 and a TOF of 1 cycle per hour. Yield of benzamide produced on using 20% water volume, after work-up: 19% (4.5905 g, 0.038 mol), with a TON of 153 and TOF of 2 cycles per hour.

Benzonitrile Hydration Process Optimization at Low Water Content (20% Water Volume), upon Catalyst Mole Percent Variation at 180 °C

The reactor vessel was charged in separate runs with constant loadings of benzonitrile (20 mL, 0.20 mol) and water (5 mL, 0.28 mol), while varying the amount of starting nickel dimer [(dippe)NiH]₂, so as to achieve low nickel(0) catalyst concentrations of 0.04 and 0.01 mole percent, respectively. The amounts used were 0.0262 g (0.04 mmol) and 0.006 g (0.009 mmol). Each mixture was heated at 180 °C during 72 h. Yield of benzamide produced on using 0.04 mole percent of nickel(0) catalyst after work-up: 41% (9.6902 g, 0.080 mol), with a TON of 984 and a TOF of 14 cycles per hour. Yield of benzamide produced on using 0.01 mole percent of nickel(0) catalyst: 13% (3.0471 g, 0.025 mol), with a TON of 1350 and TOF of 19 cycles per hour.

Catalytic Acetonitrile Hydration at 180 °C, 0.04 Mole Percent of Nickel(0) Catalyst and Low Water Content (20% Water Volume)

The reactor vessel was charged in separate runs with constant loadings of [(dippe)NiH]₂ (0.050 g, 0.078 mmol), acetonitrile (20 mL, 0.38 mol) and water (5 mL, 0.28 mol). The resulting mixtures provide 0.04 mole percent of the corresponding nickel(0) catalyst loading, and as such, were heated at 180 °C for 72 h, in the absence and presence of additional argon pressure (100 and 500 psi). Yield of acetamide produced without added argon pressure after work-up: 4% (0.909 g, 0.015 mol), with a TON of 99 and a TOF of 1 cycle per hour. 38 mol) and water (5 mL, 0.28 mol). Yield of acetamide produced both at 100

and 500 psi of additional argon pressure after work-up: 10% (2.35 g, 0.04 mol), with a TON of 257 and a TOF of 4 cycles per hour.

Benzonitrile Hydration using Different Catalysts: Assessment of the Hydrophobic Effect of the Ligands on Catalyst Efficiency

The reactor vessel was charged in separate runs with [(dtbpe)NiH]₂, **4**, (0.0262 g, 0.035 mmol), benzonitrile (20 mL, 0.20 mol) and water (5 mL, 0.28 mol), or [(dcy-pe)NiH]₂, **5**, (0.035 g, 0.036 mmol), benzonitrile (20 mL, 0.20 mol) and water (5 mL, 0.28 mol). The catalyst loading that results in each mixture is 0.04 mole percent, similar to the conditions described for the nickel(0) catalyst using dippe, described above. Both mixtures were heated at 180 °C for 72 h. Yield of benzamide on using **4** after work-up: 23% (5.4621 g, 0.045 mol), with a TON of 651 and a TOF of 9 cycles per hour. Yield of benzamide on using **5** after workup: 17% (4.1079 g, 0.034 mol), with a TON of 467 and a TOF of 6 cycles per hour.

Acknowledgements

We thank DGAPA-UNAM (IN-205603) and CONACYT (C02-42467) for their support of this work, the last also for a Ph.D. grant for M. G. C.

References and Notes

- [1] A recent review on the metal-mediated and metal-catalyzed hydrolysis of nitriles, that points out the importance of this reaction, has recently been published: V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 1–21.
- [2] I. Johansson, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Amides, Fatty Acid*, (Ed.: J. I. Kroschwitz), 5th edn., Wiley, Hoboken, NJ, **2004**, V. 2, pp. 442–463.
- [3] B. C. Challis, J. A. Challis, *Reactions of the carboxamide group*, in: *The Chemistry of Amides* (Ed.: J. Zabicky), Wiley-Interscience, New York, **1970**, pp. 733–848.
- [4] For example, the second-order rate constants for the hydroxide-ion catalyzed hydrolysis of acetonitrile and acetamide, have been included. The respective constants are 1.6×10^{-6} and $7.4 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, indicating that the second step of the hydrolysis of the base-catalyzed reaction is faster than the first one, therefore pushing the reaction to the carboxylic salt formation, rather than stopping at the amide stage, see: J. Chin, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 145–152.
- [5] a) M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms, and structure*, 5th edn., John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**, pp. 1179–1180; b) A. L. J. Beckwith, *Synthesis of amides*, In: *The Chemistry of Amides*, (Ed.: J. Zabicky), Wiley-Interscience, New York, **1970**, pp. 119–125.
- [6] J. N. Moorthy, N. Singhal, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1926–1929.

- [7] a) N. V. Kaminskaia, N. M. Kostić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3677–3686; b) C. J. McKenzie, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 112–114; c) G. Villain, P. Kalck, A. Gaset, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2901–2904.
- [8] a) T. Ghaffar, A. W. Parkins, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, *160*, 249–261; b) C. J. Cobley, M. van den Heuvel, A. Abbadi, J. G. de Vries, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2467–2470; c) J. Akisanya, A. W. Parkins, J. W. Steed, *Org. Process Res. Dev.* **1998**, *2*, 274–276; d) T. Ghaffar, T.; A. W. Parkins, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8657–8660; e) C. M. Jensen, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 723–729; f) T. Yoshida, T. Matsuda, T. Okano, T. Kitani, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2027–2038; g) M. A. Bennett, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1750–1759; h) M. A. Benett, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3030–3031.
- [9] J. H. Kim, J. Britten, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3618–3622.
- [10] M. C. M. -B. Djoman, A. N. Ajjou, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4845–4849.
- [11] C. S. Chin, S. Y. Kim, K. -S. Joo, G. Won, D. Chong, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 535–538.
- [12] a) K. Yamaguchi, M. Matsushita, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1576–1580; b) S.-I. Murahashi, S. Sasao, E. Saito, T. Naota, *Tetrahedron Lett.* **1993**, #34#49, 8805–8826; c) S. I. Murahashi, S. Sasao, E. Saito, T. Naota, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2521–2523; d) S.-I. Murahashi, T. Naota, E. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7846–7847; e) S. E. Diamond, B. Grant, G. M. Tom, H. Taube, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *46*, 4025–4028.
- [13] a) K. L. Breno, M. D. Pluth, C. W. Landorf, D. R. Tyler, *Organometallics* **2004**, *23*, 1738–1746; b) K. L. Breno, M. D. Pluth, D. R. Tyler, *Organometallics* **2003**, *22*, 1203–1211.
- [14] a) A. Sohly, A. Smahi, H. E. Badaoui, B. Elaabar, A. Amoukal, A. Tikad, S. Sebti, D. J. Macquarrie, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4031–4033; b) B. M. Khadilkar, V. R. Madyar, *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 1731–1734; c) K. J. Merchant, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3747–3749; d) M. K. Basu, F.-T. Luo, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3005–3006; e) S. Sebti, A. Rhihil, A. Saber, N. Hanafi, N. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6555–6556; f) P. Breuilles, R. Leclerc, D. Uguen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1401–1404; g) K.-T. Liu, M.-H. Shih, H.-W. Huang, C.-J. Hu, *Synthesis* **1988**, 715–717; h) C. G. Rao, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 177–181.
- [15] a) M.-X. Wang, S.-J. Lin, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6925–6927; b) N. Klempier, A. de Raadt, K. Faber, H. Griengl, H. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 341–344; c) J. Mauger, T. Nagasawa, H. Yamada, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1347–1354.
- [16] a) A. Sharifi, F. Mohsenzadeh, M. M. Mojtahedi, M. R. Saidi, S. Balalaie, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 431–434; b) Y. B. Lee, Y. M. Goo, Y. Lee, J. K. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7439–7440.
- [17] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299–338.
- [18] J. L. Cross, A. D. Garrett, T. W. Crane, P. S. White, J. L. Templeton, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2831–2840.
- [19] a) J. J. García, A. Arévalo, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *Organometallics* **2004**, *23*, 3997–4002; b) J. J. García, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547–9555; c) J. J. García, W. D. Jones, *Organometallics* **2000**, *19*, 5544–5545.
- [20] This type of coordination is barely invoked in few reports as in: J. J. Eisch, X. Ma, K. I. Han, J. N. Gitua, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 77–78.
- [21] a) G. Sánchez, F. Ruiz, J. García, ; M. C. Ramírez de Arellano, G. López, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2477–2485; b) M. P. Suh, K. Y. Oh, J. W. Lee, Y. Y. Bae, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 777–783; c) P. Paul, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1586–1592.
- [22] M. N. Kopylovich, V. Y. Kukushkin, M. Haukka, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4798–4804.
- [23] J. A. Widegren, R. G. Finke, *Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 317–341.
- [24] The intramolecular attack of the hydroxy group attached to the PMe₂ ligand moiety, to give a five-membered ring intermediate, was postulated by Parkins' group on the basis of an additional reference, where a similar nucleophilic attack has been established by X-ray crystallography for an iridium complex: D. L. Thorn, J. C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 283–293.
- [25] See pp. 995–996 in ref.^[5a]
- [26] The tautomeric equilibria among amides, considering a canonical form of the corresponding hydroxy-imines has been reviewed: R. B. Homer, C. D. Johnson, *Acid-Base and complexing properties of amides*, in: *The Chemistry of Amides*, (Ed.: J. Zabicky), Wiley-Interscience, New York, **1970**, pp. 187–240.
- [27] A general statement may be derived from the higher temperature conditions in hydroformylation processes when cobalt catalysts are employed: C. D. Frohning, Ch. W. Kohlpaintner, in: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, A Comprehensive Handbook in Two Volumes: Carbon Monoxide and Synthesis Gas Chemistry*. (Eds.: B. Cornils, W. A. Hermann), VCH, Weinheim, **1996**, pp. 29–90.
- [28] In THF and in the absence of water, under heating, [(dippe)Ni(η²-NCR)] evolves into the oxidative addition product [(dippe)Ni(R)(CN)]; which may further engage in exchange, producing [(dippe)₂Ni(CN)₂] and [(dippe)Ni(R)₂] with additional disproportionation products, such as [(dippe)₂Ni], [(dippe)₂Ni₂] and eventually free phosphine and metallic nickel particles, also occurring (see ref.^[19]).
- [29] R. J. Errington, *Advanced practical inorganic and metal-organic chemistry*, 1st edn., Blackie Academic & Professional, Oxford, **1997**, pp. 99–100.
- [30] F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 113.
- [31] D. A. Vivic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855–10856.

- [32] F. G. N. Cloke, V. C. Gibson, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2227–2229.
- [33] K.-R. Pörschke, C. Pluta, B. Proft, F. Lutz, C. Krüger, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1993**, *48*, 608–626.
- [34] a) *CRC Handbook of Data on Organic Compounds*, V. I (A–O), 1st edn., (Eds.: R. C. Weast, M. J. Astle), CRC Press, Inc.: Boca Raton, FL, **1985**, pp. 7, 148; b) *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 11th edn., (Ed.: S. Budavari) ; Merck, Rahway, NJ, **1989**, pp. 38, 1072.
- [35] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), in: [http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct frame top.cgi?lang=eng](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng).
-

Catalytic hydration of mono and dinitriles using nickel(0) and PTSA.

Marco G. Crestani and Juventino J. García *

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510.

Abstract. The catalytic hydration of mono and dinitriles (dicyanoalkanes) using nickel(0) catalysts of the type [(dippe)Ni(η^2 -N,C-R)] (R = -Me, -Ph, -(CH₂)₂-CN, -(CH₂)₄-CN) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (PTSA) under thermal conditions was studied. The results show that PTSA can be used as a co-catalyst for these reactions, improving the efficiency of the processes with low loadings of the corresponding nickel(0) catalyst. In the cases of the dicyanoalkanes used, adipo and succinonitrile (AdN and SuN), hydration was found to heavily depend on the respective chain lengths, the selectivity towards partial (e.g., 5-cyanovaleramide) or complete hydration (adipamide or succinamide) found to be affected by such length. Both substrates were also found to evolve into the formation of carbonaceous materials and ammonia at strikingly different temperatures, presumably after cyclization of produced diamides (e.g., succinimide from succinamide); the carbonization of succinamide, occurring at a temperature as low as 140 °C, the respective one for adipamide, taking place at 260 °C (a sample of this material analysed by scanning electron microscopy, SEM). The use of nickel(II) sources was also addressed as part of this work, both in the presence and in the absence of PTSA; the results obtained showing that differences in oxidation state of the metal and the presence or absence of auxiliary ligand dramatically affect the conversion and activity of the catalytic processes.

Keywords: dicyanoalkanes, diamides, homogeneous, hydration, nickel.

1. Introduction

The direct synthesis of amides (organoamides) by hydration [1] of organonitriles is a reaction of considerable synthetic relevance from both fundamental [2] and commercial [3] points of views that has long been pursuit by chemists, the latter being an atom-efficient transformation [4] that involves the incorporation of water into an organic functionality. The readiness for this reaction is normally hampered by the low reactivity of the nitrile being an inert and thermally stable organic function, the early attempts to achieve its hydration leading to a widespread use of harsh reaction conditions using strong acid/base media [5]; often resulting in poor selectivity to the corresponding amides [6], inevitably accompanied by serious technical and environmental concerns related to neutralization of the reaction media [7] and purification of products; two major issues for industrial scaling [8]. The search of alternative strategies involving the use of enzymatic [9] and metal [10] catalysts has thereof become the subject of an intense research [11].

In the recent years, our group has been involved in the chemistry of nickel compounds in a number of different processes related to organonitriles [12]. We explored the nitrile hydration reaction after a series of initial studies that showed the formation of nickel(0) compounds with formula $[(L-L)Ni(\eta^2-N,C-R)]$ ($(L-L)$ = chelating diphosphine; R = alkyl, aryl) to be characteristic when reacting an alkyl-, aryl- or heteroaryl-nitrile in the presence of the nickel(I) dimer, $[(dippe)NiH]_2$ (**1**) (dippe = 1,2-bis(di-isopropyl)phosphino-ethane) [12i, k, l], the coordinated nitriles in these compounds been hypothesized to undergo an addition reaction by water when reacted with it. The latter hypothesis was confirmed firstly using the mononitriles, benzonitrile (BN) and acetonitrile (AN), selectively converted to their corresponding

amides using the nickel(0) catalysts [12g], a second report involving the catalytic hydration of 1,2-, 1,3-, and 1,4-dicyanobenzenes published later on [12f].

For the current work we became interested in extending these studies to the use of dicyanoalkanes, particularly adiponitrile (NC-(CH₂)₄-CN, AdN), the latter being a major commodity in current industrial chemistry yielding an estimate of 10⁶ metric tons of this product a year [13], consumed mostly for the preparation of polyamides [14] such as nylon-6 and nylon-6,6 [15]. Also, we decided to address the reactivity of the nickel(0) catalyst in the presence of a dicyanoalkane with a shorter chain length for comparison purposes; the use of succinonitrile (NC-(CH₂)₂-CN, SuN) been selected thereafter [16]. The use of *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) as a general co-catalyst for the hydration reactions of these two dicyanoalkanes and those of BN and AN was also addressed, the results of which are presented herein.

2. Experimental

2.1 General considerations. Unless otherwise noted, all manipulations were performed using standard Schlenk and glovebox techniques under high purity argon (Praxair, 99.998 %) using an MBraun glovebox (< 1 ppm, H₂O and O₂). Stainless steel autoclaves (T316SS) Parr Series 4590, 4561M, Bench Top Mini Reactors (100, 300 mL) and 4750 Parr vessels (125 mL) were used for catalysis experiments, unless otherwise stated. Liquid substrates were reagent grade and were degassed using the freeze-thaw method prior to their use. AN (J. T. Baker) was refluxed over calcium hydride (CaH₂) until dryness [17], distilled under inert atmosphere, and stored over 3 Å molecular sieves in a glovebox for at least 24h prior to its use. Anhydrous BN, SuN and AdN were purchased from Aldrich and were used as received. All water used was distilled. Solvents (J.T. Baker) were reagent grade and were dried and purified by distillation from benzophenone ketyl solutions (THF and Hexanes), under argon.

Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and were stored over 3Å molecular sieves in the glovebox. The chelating bisphosphine ligand, dippe [18], was synthesized from 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane (Aldrich) and the corresponding isopropylmagnesium chloride solution (2.0 M) in THF (Aldrich). [(dippe)NiH]₂ (**1**) was prepared from an hexanes slurry of [(dippe)NiCl₂] [19], using Super-Hydride similarly to the procedure informed in the literature [20]. Neutral alumina was used for the preparation of complex **1** and was dried under vacuum at 200°C, for 48h. NiCl₂·6H₂O (Baker) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (Aldrich) were used as received. All complexes and organics produced in this work were purified by crystallization or column chromatography. Reactor vessels for catalysis were charged in a glovebox; the amount of nitrile used in each run calculated with respect to the corresponding mol percent of nickel(0) catalyst, [(dippe)Ni(η²-N,C-R)] (R = -Me, -Ph, -(CH₂)₂-CN, -(CH₂)₄-CN), prepared in situ: the -CN functions within each dinitrile considered as independent entities. The hydration products were recovered from the reactor vessels using hot ethanol washings or acetone; the crude products quantified once dried and purified either by filtration through a frit using alumina (acetamide and benzamide) or by column chromatography (5-cyanovaleramide and adipamide), prior to their complete analytical and spectroscopic characterization. NMR spectra of complexes and products in this work were recorded at ambient temperature either using 300 MHz Varian Unity or 400 MHz Varian INOVA spectrometers. ¹H, ¹³C{¹H} and ³¹P{¹H} NMR spectra of nickel(0) complexes were obtained at room temperature from concentrated THF-*d*₈ and benzene-*d*₆ solutions (100 mg) of the pure compounds under inert atmosphere, using thin wall (0.38 mm) WILMAD NMR tubes equipped with J Young valves. The ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra of purified hydration products were obtained from concentrated

CDCl₃ or DMSO-*d*₆ solutions. ¹H and ¹³C{¹H} chemical shifts (δ, ppm) are reported relative to the corresponding residual proton or deuterium resonances in the deuterated solvent, and ³¹P{¹H} NMR spectra are reported relative to external 85% H₃PO₄. All calculated ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were obtained using ACD/HNMR [21] and ACD/CNMR Predictor [22], from optimised chemical structures calculated using ACD/ChemSketch [23]. Elemental analyses and mass spectra (MS-EI⁺) of the purified organics were carried out by USAI-UNAM using an EA 1108 FISOONS Instruments analyser and a Jeol SX-102A mass spectrometer, respectively. In particular, elemental and mass spectrometric analyses of pure compounds **2–4** yielded irreproducible results within repeated attempts due to their extreme oxygen sensitivity and are not reported. Infrared spectra of pure organics were obtained using a Perkin-Elmer 1600 FT spectrophotometer. A scanning electron microscope, Jeol JSM 5900 LV, was used for the analysis of the carbonaceous materials. Ammonia produced from catalysis experiments was bubbled from the reactor into concentrated hydrochloric acid, the resulting ammonium chloride (NH₄Cl) analyzed by X-ray powder diffraction (Powder XRD), using graphite monochromatized CuKα radiation (λ = 1.5406 Å) in a Siemens D5000 diffractometer, also by USAI-UNAM. Experimental melting points were obtained by closed capillary methods, using an Electrothermal Digital Melting Point Apparatus. All conversions in this work are determined according to the total product obtained (in mol), divided by total substrate; turnover numbers (TON) for the catalytic hydrations calculated with respect to total water incorporated per mole of isolated product over total nickel(0) unless otherwise stated (e.g., {(mol of 5-cyanovaleramide)x(1 H₂O)+[(mol of adipamide)x(2 H₂O)]}/[mol of [Ni(0)]]). Turnover frequencies (TOF) are calculated as TON over reaction time (TON/h).

2.2 Preparation of [(dippe)Ni{ η^2 -N,C-(CH₂)₂-CN}] (2). [(dippe)NiH]₂, **1**, (0.100 g, 0.156 mmol) was dissolved at room temperature in dry THF (5 mL) using a vial in a glovebox and to it was added 2 equiv. of SuN (0.025 g, 0.312 mmol). The mixture resulted in the evolution of hydrogen gas and a colour change from deep red to dark yellow. The system was stirred for the next 15 min allowing the gas to vent away into the glovebox, the remaining solution taken to dryness using the vacuum line; the remaining brown residue dried under vacuum (P < 30 mTorr) for the next 6h. Yield: 96 % (0.124 g, 0.298 mmol) of a dark brown solid. NMR spectra for **2** in THF-*d*₈, ¹H: δ (ppm) 3.1 (*t*, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.8 (*t*, ³J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.1 (*br septuplet*, ³J = 7 Hz, 2H, CH), 2.03 (*br septuplet*, ³J = 7 Hz, 2H, CH), 1.6 (*m*, 4H, CH₂), 1.2 – 1.05 (*m*, 24H, CH₃). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 164.6 (*dd*, J₁ = ²J_{C-P-trans} = 29 Hz, J₂ = ²J_{C-P-cis} = 9 Hz, coordinated –CN), 119.3 (*s*, uncoordinated –CN), 26.5 (*t*, ¹J_{C-P} = 17.6 Hz, CH), 25.07 (*dd*, J₁ = 17.8 Hz, J₂ = 5 Hz, CH₂), 22.4 (*dd*, J₁ = 21.4 Hz, J₂ = 19.9 Hz, CH₂), 20.5 (*dd*, J₁ = 19.9 Hz, J₂ = 15.4 Hz, CH₂), 19.6 (*d*, ²J_{C-P} = 8 Hz, CH₃), 19.2 (*d*, ²J_{C-P} = 7.8 Hz, CH₃), 18.7 (*d*, ²J_{C-P} = 3.1 Hz, CH₃), 18.6 (*d*, ²J_{C-P} = 1.8 Hz, CH₃), 15.8 (*br d*, J = 4.6 Hz, CH₂). ³¹P{¹H}: δ (ppm) 84.4 (*br d*, ²J_{P-P} = 68 Hz), 70.1 (*br d*, ²J_{P-P} = 68 Hz).

2.3 Preparation of [(dippe)Ni{ η^2 -N,C-(CH₂)₄-CN}] (3). The preparation of **3** was performed following the same procedure described for **2**, using **1** (0.100 g, 0.156 mmol) and 2 equiv. of AdN (36 μ L, 0.316 mmol) in dry THF (5 mL). Yield: 95 % (0.131 g, 0.295 mmol) of a dark brown solid. NMR spectra for **2** in THF-*d*₈, ¹H: δ (ppm) 2.8 (*m*, 2H, CH₂), 2.4 (*br t*, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂), 2.1 – 1.97 (*m*, 4H, CH), 1.85 (*br quintet*, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂), 1.77 (*br quintet*, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂), 1.59 (*m*, 4H, CH₂), 1.2 – 1.03 (*m*, 24H, CH₃). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 165.7 (*dd*, J₁ = ²J_{C-P-trans} = 25.5 Hz, J₂ = ²J_{C-P-cis} = 9.5 Hz, coordinated –CN), 120.3 (*s*, uncoordinated –CN), 30.7 (*t*, ¹J_{C-P} = 15 Hz, CH), 28.2 (*br d*, ³J_{C-P} = 3.3 Hz, CH₂), 25.7 – 25.2 (*m*, CH), 25.7 (*br s*, CH₂), 24.95 (*s*, CH₂), 23.3 (*br t*,

$^1J_{C-P} = 20.5$ Hz, bridging CH₂), 21.45 (*dd*, $^1J_{C-P} = 19.5$ Hz, $^2J_{C-P} = 15.5$ Hz, bridging CH₂), 20.5 (*d*, $^3J_{C-P} = 8.3$ Hz, CH₃), 20.2 (*d*, $^3J_{C-P} = 8$ Hz, CH₃), 19.7 (*br d*, $^3J_{C-P} = 3.4$ Hz, CH₃), 19.5 (*pseudo d*, $^3J_{C-P} = 1.6$ Hz, CH₃), 17.05 (*s*, CH₂). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) 80.5 (*br d*, $^2J_{P-P} = 74$ Hz), 65.9 (*br d*, $^2J_{P-P} = 74$ Hz). Addition of less than 2 equiv. of AdN (e.g., 1 equiv, 18 μ L, 0.158 mmol) to **1** (0.100 g, 0.156 mmol) in THF solution (5 mL), was found to yield mixtures of **3** and the doubly coordinated species [$\{(dippe)Ni\}_2\{\eta^2-$, $\eta^2-N,C-(1,4-(CN)_2-butane)\}$], **5**. $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ (ppm) 80.1 (*br d*, $^2J_{P-P} = 76.6$ Hz), 65.5 (*br d*, $^2J_{P-P} = 76.6$ Hz).

2.4 Preparation of [(dippe)Ni $\{\eta^2-N,C-(CH_2)_4-CONH_2\}$] (4**).** To a dark red solution of **1** (0.100 g, 0.156 mmol) in THF (5 mL) were added 2 equiv. of 5-cyanovaleramide (0.0394 g, 0.312 mmol). The mixture reacted immediately resulting in evolution of H_{2(g)} which was vented to the glovebox under constant stirring; the solution gradually turning from a deep red colour to dark yellow. A beige powder was also observed to precipitate as a result of reaction. The solvent was then stripped in a Schlenk line under vacuum, the remaining residue re-dissolved in methanol and recrystallized by dropwise addition of a 1:1 (v/v) mixture of THF and toluene, in the glovebox; the resulting solid then dried under vacuum ($P < 30$ mTorr) for 6h. Yield: 85 % (0.0612 g, 0.132 mmol) of a yellow solid. NMR spectra for **4** in THF-*d*₈, 1H : δ (ppm) 6.85 (*br s*, 1H, NH), 6.3 (*br s*, 1H, NH), 2.8 (*m*, 2H, CH₂), 2.37 (*br t*, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, CH₂), 2.17 (*br quintet*, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, CH₂), 2.1 – 1.95 (*m*, 4H, CH), 1.73 (*m*, 2H, CH₂), 1.7 – 1.6 (*m*, 4H, CH₂), 1.2 – 1.01 (*m*, 24H, CH₃). $^{13}C\{^1H\}$: δ (ppm) 177.5 (*s*, uncoordinated carbonyl, $-C(O)NH_2$), 169.2 (*br dd*, $J_1 = ^2J_{C-P-trans} = 19.3$ Hz, $J_2 = ^2J_{C-P-cis} = 8.3$ Hz, coordinated $-CN$), 38.6 (*br s*, CH₂), 37.6 (*br s*, CH₂), 34.1 (*br t*, $J = 14.5$ Hz), 31.4 (*br s*, CH₂), 28.9 – 28.1 (*m*, CH), 25.7 (*br t*, $^1J_{C-P} = 22.8$ Hz, bridging CH₂), 23.9 (*br t*, $^1J_{C-P} = 17.3$ Hz, bridging CH₂), 23

– 22.6 (*m*, CH₃), 22.1 – 21.9 (*m*, CH₃). ³¹P{¹H}: δ (ppm) 81.2 (*br d*, ²J_{P-P} = 74.5 Hz), 66.6 (*br d*, ²J_{P-P} = 74.5 Hz).

2.5 Catalysis assessments.

2.5.1) Catalytic hydration of AdN at 150 and 180 °C, using nickel(0). Reactor vessels (100 mL) were charged in separate runs with AdN (5 mL, 0.045 mol), water (1.8 mL, 0.10 mol) and **1** (0.012 g, 0.019 mmol; 0.04 mol% of [Ni(0)]), in a glovebox. The vessels were heated to a) 150 and b) 180 °C, for a period of 24h each, after which time they were allowed to cool down and opened in a fume-hood, at room temperature. Pearl white crude residues were recovered from each of the vessels using hot ethanol washings, both of which were purified by column chromatography using neutral alumina. A first fraction of each was eluted from each column using a 1:1 (v/v) mixture of hexanes and acetone, resulting in recovery of unreacted AdN, in both cases. 5–cyanovaleramide loads were recovered as the second fractions from each mixture, eluting with a 25:75 (v/v) mixture of hexanes and acetone. Solvent was evaporated to dryness in a rotavapor; the remaining white solids, dried in a vacuum line for 4h. Yield of 5–cyanovaleramide produced at 150 °C, after work-up: 9 % (0.4828 g, 0.0038 mol) of white crystals, with a TON of 101 and a TOF of 4 cycles/h. Yield of 5–cyanovaleramide produced at 180 °C: 25 % (1.3609 g, 0.0108 mol) of white crystals, with a TON of 290 and a TOF of 12 cycles/h. M. p. of 5–cyanovaleramide = [67 – 69] °C. Anal. Calcd. (%) for C₆H₁₀N₂O: C, 57.12; H, 7.99; N, 22.21. Found: C, 56.32; H, 7.80; N, 21.33. MS-EI⁺: m/z = 127 (0.9 %, [M⁺]), 110 (6.25 %, {[M⁺]-NH₂}), 77 (15.2 %, {[M⁺]-CH₂-CN}), 82 (25 %, {[M⁺]-C(O)NH₂}), 72 (6.25 %, {[M⁺]-CH₂-CN}), 59 (100 %, {[M⁺]-CH₂-CN}), 54 (45.5 %, {[M⁺]-CH₂-C(O)NH₂}), 44 (27.7 %, {[M⁺]-CH₂-CN}). FT-IR (KBr disc, cm⁻¹): 3420 (strong, asymmetric coupled N–H stretch, primary amide, hydrogen bonded), 3220 (strong, symmetric coupled N–H

stretch, primary amide), 2949 (medium, aliphatic C–H stretch), 2249 (strong, aliphatic C≡N stretch), 1683 – 1619 (strong, overlap, C=O stretch and N–H bend), 1415 (medium, C–N stretch), 632 (medium, broad N–H out-of-plane bend). NMR spectra for 5-cyanovaleramide in DMSO-*d*₆, ¹H: δ (ppm) 7.17 (*br s*, 1H, NH), 6.651 (*br s*, 1H, NH), 2.36 (*t*, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH₂), 1.96 (*t*, *J* = 6.6 Hz, 2H, CH₂), 1.43 (*m*, 4H, CH₂). ¹³C {¹H}: δ (ppm) 174.02 (*s*, *carbonyl*), 120.62 (*s*, –CN), 34.17 (*s*, CH₂), 24.49 (*s*, CH₂), 24.21 (*s*, CH₂), 16.05 (*s*, CH₂).

2.5.2) Catalytic hydration of AdN at 230 and 260 °C, using nickel(0). Reactor

vessels were charged in separate runs with AdN (5 mL, 0.045 mol), water (1.8 mL, 0.10 mol) and **1** (0.0057 g, 0.009 mmol; 0.02 mol% of [Ni(0)]) in a glovebox, following the procedure described in (2.5.1). Two of the vessels were heated to 230 °C for 24 and 36h and a third one was heated to 260 °C overnight (~ 12h), after which times heating was stopped and the vessels allowed to cool down to room temperature. In the case of the vessels heated at 230 °C, pearl white residues were recovered from the vessels using hot ethanol washings. An insoluble component present in both vessels after reaction was separated from the alcoholic solutions by filtration, yielding analytically pure adipamide loads, which were further washed with ethanol and vacuum dried for 4h. The remaining alcoholic solutions were evaporated to dryness and the recovered residues, purified by column chromatography using neutral alumina, also following the procedure already described in (2.5.1). Overall conversion after 24h, at 230 °C: 61 %, with a TON of 2738 and a TOF of 114 cycles/h. Overall conversion after 36h, at 230 °C: 78 %, with a TON of 3203 and a TOF of 89 cycles/h. Yield of purified 5–cyanovaleramide produced after 24h, at 230 °C: 14 % (0.7665 g, 0.0061 mol). Yield of purified 5–cyanovaleramide produced after 36h, at 230 °C: 29 % (1.6121 g, 0.0128 mol). Yield of purified adipamide produced after 24h, at 230 °C: 47 % (3.0096 g, 0.0209 mol). Yield of

purified adipamide produced after 36h, at 230 °C: 49 % (3.0931 g, 0.0215 mol). M. p. of adipamide = [227 – 230] °C. Anal. Calcd. (%) for C₆H₁₂N₂O₂: C, 49.98; H, 8.39; N, 19.43. Found: C, 49.71; H, 8.02; N, 19.02. MS-EI⁺: m/z = 144 (1.8 %, [M⁺]), 127 (18.75 %, {[M⁺]-NH₂}), 110 (8 %, {[M⁺]-NH₂})₂), 99 (60.7 %, {[M⁺]-C(O)NH₂}), 86 (100 %, {[M⁺]-CH₂-C(O)NH₂}), 72 (70.5 %, {[M⁺]-CH₂})₂-C(O)NH₂), 59 (53.6 %, {[M⁺]-CH₂})₃-C(O)NH₂), 44 (48.2 %, -C(O)NH₂). FT-IR (KBr disc, cm⁻¹): 3425 (strong, asymmetric coupled N-H stretch, primary amide, hydrogen bonded), 3223 (medium, overlap, symmetric coupled N-H stretch, primary amide), 2944 (medium, aliphatic C-H stretch), 1695 (strong, overlap, C=O stretch and N-H bend), 1429 (medium, C-N stretch), 669 (medium, broad N-H out-of-plane bend). NMR spectra for adipamide in DMSO-*d*₆, ¹H: δ (ppm) 7.23 (*br s*, 2H, NH), 6.70 (*br s*, 2H, NH), 2.02 (*br t*, *J* = 6.3 Hz, 4H, CH₂), 1.44 (*br t*, *J* = 6.3 Hz, 4H, CH₂). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 174.22 (*s*, *carbonyl*), 34.98 (*s*, CH₂), 24.89 (*s*, CH₂). In the case of the system heated at 260 °C, 100 % conversion of AdN into a carbonaceous residue (2.7404 g, TON = 4720, TOF = 393 cycles/h) of considerably high carbon content (C, 75.98; H, 5.28; N, 8.78) was encountered. The product was thermally stable (no melting point could be determined in the range of r.t. to 380 °C) and was insoluble. The carbonaceous product was analysed by scanning electron microscopy (SEM). Its formation was accompanied by extensive formation of ammonia (among other gases, as consistent with the high carbon content of the product, ~76 %; see also Ref. [26]), the presence of NH_{3(g)} confirmed by bubbling the gas from the reactor into concentrated HCl_(aq) before opening the vessel, which resulted in formation of ammonium chloride (NH₄Cl). M. p. of NH₄Cl = 340 °C (subl.). FT-IR (KBr disc, cm⁻¹): 3283 (strong, N-H stretch), 1954 (medium, combination band), 1704 (medium, combination band), 1433 (strong, N-H bend). Powder XRD pattern as

compared to a standard, 2 θ scale (deg): 3.872, 2.739, 2.235, 1.937, 1.733, 1.582, 1.370, 1.292, 1.226, 1.169, 1.119.

2.5.3) Catalytic hydration of SuN using [Ni(0)]. A series of reactor vessels were charged in separate runs with SuN (5 g, 0.06 mol), water (2.2 mL, 0.12 mol) and **1** (0.0039 g, 0.006 mmol; 0.01 mol% of [Ni(0)]) in a glovebox. The vessels were initially heated to 60 °C for a period of 1h, intended to ensure complete melt of SuN and in situ generation of the nickel(0) catalyst **2**. Reaction of **1** with melted SuN resulted in the internal evolution of H_{2(g)} as a result of reductive elimination of hydrogen from the catalyst precursor and thus, a slight increase in the internal pressure of the vessels (~ 10 psi) was confirmed to take place in all of them. The vessels were then further heated to 120 (24h), 140 (24 and 72h), 160 (24h) and 230 °C (0.4h), and their readings constantly monitored. No conversion of SuN was found for the system heated at 120 °C. The system heated at 140 °C for a period of 24h showed formation of minute amounts of succinamide and succinimide in an estimated 0.4:0.6 % relationship, according to ¹H NMR analysis of the crude reaction mixture in CDCl₃ (overall conversion: ~ 5 %, TON = 535, TOF = 22 cycles/h). Formation of carbonaceous residue (0.3091 g) was observed as well; the heating of the vessel for a longer period of time (72h) at the same temperature (140 °C), yielding almost complete conversion into the carbonaceous by-product (6.7242 g, ~ 96.2 % of total product); a small amount (0.2404 g) of succinamide and succinimide in 0.4:3.4 % relationship, still recovered as a mixture from the upper section of the vessel and analysed by ¹H and ¹³C{¹H} NMR, also in CDCl₃ (overall conversion: 100 %, TON = 10,311, TOF = 143 cycles/h). Heating to higher temperatures, 160 or 230 °C, yielded in both cases a complete conversion into the carbonaceous by-product; repeated attempts to extract extra amounts of succinamide or succinimide from these loads using polar organic solvents, all found to fail. Overall

conversion achieved at 160 °C, after 24h: 100 % with a TON of 10,311 and a TOF of 430 cycles/h. Overall conversion of SuN achieved at 230 °C, after 25min: 100 % with a TON of 10,311 and a TOF of 25,777 cycles/h. NMR spectra for the mixture of succinamide and succinimide obtained after 72h at 140 °C, in CDCl₃, ¹H: δ (ppm) 9.26 (*br s*, 1H, NH, succinimide), 6.32 (*br s*, 1H, NH, succinamide), 6.07 (*br s*, 1H, NH, succinamide), 2.77 (*br s*, 4H, CH₂, succinimide), 2.74 (*br s*, 4H, CH₂, succinamide). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 179.12 (*s*, *carbonyl*, succinimide), 172.26 (*s*, *carbonyl*, succinamide), 29.88 (*s*, CH₂, succinamide), 29.15 (*s*, CH₂, succinimide).

2.6 Co-catalysis assessments using stainless steel vessels.

2.6.1) BN hydration using PTSA, only. Reactor vessels were charged in separate runs with BN (5 mL, 0.05 mol), water (1.25 mL, 0.07 mol) and PTSA (0.095 g, 0.5 mmol; 1.0 mol% of PTSA). The vessels were heated to 160 and 180 °C for 24h, after which time, heating was stopped and the vessels cooled down to room temperature. The vessels were opened in a fume hood and their contents removed using acetone washings. These were evaporated using a rotavapor and the crude residues weighed, once dried. Re-dissolution of the crude residue in acetone and filtration through an alumina frit allowed to obtain pure benzamide loads. Yield of benzamide produced at 160 °C, after work-up: 3 % (0.1870 g, 0.0015 mol) of white crystals with a TON of 3 and a TOF of 0.1 cycles/h. Yield of benzamide produced at 180 °C, after work-up: 11 % (0.6197 g, 0.0051 mol) of white crystals, with a TON of 10 and a TOF of 0.4 cycles/h. M.p. of benzamide, after work-up: 131 °C. Anal. Calcd. for C₇H₇NO: C 69.41, H 5.82, N 11.56. Found: C 69.67, H 6.00, N 11.70. NMR spectra for benzamide in CDCl₃, ¹H: δ (ppm) 7.80 (*br d*, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH), 7.51 (*br t*, *J* = 7.2 Hz, 1H, CH), 7.42 (*br t*, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH), 6.47 (*br s*, 1H, NH), 6.32 (*br s*, 1H, NH). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 169.89 (*s*, *carbonyl*), 133.21 (*s*, *ipso*), 132.21 (*s*, CH), 128.83 (*s*, CH), 127.55 (*s*, CH).

2.6.2) Catalytic hydration of BN using [Ni(0)] and PTSA at 160 and 180 °C:

temperature and reaction time optimization. Reactor vessels were charged in separate runs with BN (5 mL, 0.05 mol), water (1.25 mL, 0.07 mol), **1** (0.0133 g, 0.020 mmol; 0.1 mol% of [Ni(0)]) and PTSA (0.095 g, 0.5 mmol; 1.0 mol% of PTSA). The vessels were heated to 160 and 180 °C for 24h, after which time, heating was stopped and the vessels cooled down to room temperature. Work-up was performed as described above. Yield of benzamide produced at 160 °C, after work-up: 18 % (1.0747 g, 0.0089 mol) of white crystals, with a TON of 215 and a TOF of 9 cycles/h. Yield of benzamide produced at 180 °C, after work-up: 38 % (2.2187 g, 0.0183 mol) of white crystals, with a TON of 442 and a TOF of 18 cycles/h. Catalysis was also assessed at 180 °C for 72h, using the composition described above. Yield of pure benzamide produced at 180 °C, after 72h: 72 % (4.2496 g, 0.0351 mol) of white crystals, with a TON of 859 and a TOF of 12 cycles/h.

2.6.3) Catalytic hydration of BN using [Ni(0)] and PTSA, at 180 °C: combined

catalyst/co-catalyst mol% optimization. Reactor vessels were charged in separate runs with BN (5 mL, 0.05 mol) and water (1.25 mL, 0.07 mol), varying the proportion of **1** and PTSA to values different from the 0.1:1.0 mol% proportion described above. The corresponding quantities and resulting mol percents of each of these experiments is listed in Table 1, as follows.

Table 1

1			PTSA		
<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	mol% of [Ni(0)]	<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	mol% of PTSA
0.0139	0.022	0.1	0.0098	0.052	0.1
0.0139	0.022	0.1	0.0372	0.196	0.4
0.0016	0.002	0.01	0.0038	0.020	0.04
0.0624	0.097	0.4	--	--	--
0.0624	0.097	0.4	0.0372	0.196	0.4

The charged vessels were heated to 180 °C for 72h, after which time, these were cooled down to room temperature and opened in a fume hood, for work-up. Yield of pure benzamide produced using the 0.1:0.1 proportion of {[Ni(0)]:PTSA}, after work-up: 22 % (1.2783 g, 0.0106 mol) of white crystals, with a TON of 224 and a TOF of 3 cycles/h. Yield of pure benzamide produced using the 0.1:0.4 proportion of {[Ni(0)]:PTSA}, after work-up: 92 % (5.4325 g, 0.0448 mol) of white crystals, with a TON of 1078 and a TOF of 15 cycles/h. Yield of pure benzamide produced using the 0.01:0.04 proportion of {[Ni(0)]:PTSA}, after work-up: 11 % (0.6655 g, 0.0055 mol) of white crystals, with a TON of 1141 and a TOF of 16 cycles/h. Yield of pure benzamide produced using only 0.4 mol% of [Ni(0)], after work-up: 9 % (0.5072 g, 0.0042 mol) of white crystals, with a TON of 22 and a TOF of 0.3 cycles/h. Yield of pure benzamide produced using the 0.4:0.4 proportion of {[Ni(0)]:PTSA}, after work-up: 26 % (1.5090 g, 0.0125 mol) of white crystals, with a TON of 64 and a TOF of 1 cycle/h.

2.6.4) Catalytic hydration of AN using [Ni(0)] and PTSA. Reactor vessels were charged in separate runs with AN (5 mL, 0.10 mol), water (1.25 mL, 0.07 mol), using different proportions of **1** and PTSA, similarly to the procedure described above for BN (Table 2).

Table 2

1			PTSA		
<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	mol% of [Ni(0)]	<i>m</i> (g)	<i>n</i> (mmol)	mol% of PTSA
0.0301	0.047	0.1	--	--	--
0.0301	0.047	0.1	0.0188	0.099	0.1
0.0301	0.047	0.1	0.0723	0.380	0.4
0.1250	0.194	0.4	--	--	--
0.1250	0.194	0.4	0.0723	0.380	0.4

The charged vessels were heated to 180 °C for 72h, after which time, these were cooled down to room temperature and opened in a fume hood, for work-up. Yield of pure acetamide produced using only 0.1 mol% of [Ni(0)], after work-up: 3 % (0.1461 g, 0.0025 mol) of white crystals, with a TON of 27 and a TOF of 0.4 cycles/h. Yield of pure acetamide produced using the 0.1:0.1 proportion of {[Ni(0)]:PTSA}, after work-up: 66 % (3.7399 g, 0.0633 mol) of white crystals, with a TON of 673 and a TOF of 9 cycles/h. Yield of pure acetamide produced using the 0.1:0.4 proportion of {[Ni(0)]:PTSA}, after work-up: 55 % (3.1170 g, 0.0528 mol) of white crystals, with a TON of 561 and a TOF of 8 cycles/h. Yield of pure acetamide produced using only 0.4 mol% of [Ni(0)], after work-up: 12 % (0.6801 g, 0.0115 mol) of white crystals, with a TON of 30 and a TOF of 0.4 cycles/h. Yield of pure acetamide produced using the 0.4:0.4 proportion of {[Ni(0)]:PTSA}, after work-up: 76 % (4.2917 g, 0.0727 mol) of white crystals, with a TON of 186 and a TOF of 3 cycles/h. M.p. of acetamide, after work-up: 78 – 80 °C. NMR spectra for acetamide in CDCl₃, ¹H: δ (ppm) 5.72 (*br s*, 1H, NH), 5.53 (*br s*, 1H, NH), 1.95 (*s*, 3H, CH₃). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 173.7 (*s*, *carbonyl*), 22.80 (*s*, CH₃).

2.6.5) Catalytic hydration of AdN using [Ni(0)] and PTSA. A reactor vessel was charged with AdN (5 mL, 0.045 mol), water (1.6 mL, 0.09 mol), **1** (0.0279 g, 0.043 mmol; 0.1 mol% of [Ni(0)]) and PTSA (0.0669 g, 0.350 mmol; 0.4 mol% of PTSA), which resulted in the immediate formation of a red solution after mixing. The vessel was closed in a glovebox and heated in a mantle to 230 °C for 24h; after which time, heating was stopped and the vessel allowed to cool down to room temperature before opening. A pearl white insoluble residue was recovered from the vessel and repeatedly washed using hot ethanol, which was removed from the residue by filtration. This resulted in pure adipamide; the filtered solution allowing for the recovery of unreacted AdN. No 5-cyanovaleramide was obtained from this experiment. Yield of pure adipamide, after work-up: 60 % (3.8331 g, 0.0316 mol) of white crystals, with a TON of 614 and a TOF of 26 cycles/h.

2.6.6) Catalytic hydration of SuN using [Ni(0)] and PTSA. A reactor vessel was charged with SuN (5 g, 0.06 mol), water (2.2 mL, 0.12 mol), **1** (0.0403 g, 0.063 mmol; 0.1 mol% of [Ni(0)]) and PTSA (0.0933 g, 0.490 mmol; 0.4 mol% of PTSA), at room temperature in a glovebox. The vessel was heated to 60 °C for 1h, following the procedure described for experiments using SuN in the absence of co-catalyst. Then, the vessel was heated to 140 °C, at which temperature it remained for a period of 24h. Opening of the vessel after cooling down to room temperature showed confirmed extensive formation of $\text{NH}_3(\text{g})$, accompanied by 100 % conversion (TON = 998, with a TOF = 42 cycles/h) of SuN into insoluble black soot (6.5317 g), consistent with a complete imidization-polymerization of this substrate.

2.6.7) Catalytic hydration of BN using $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{PTSA}$. Reactor vessels were charged in separate runs with BN (5 mL, 0.05 mol), water (1.25 mL, 0.07 mol) and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0097 g, 0.041 mmol; 0.1 mol% of [Ni(II)]), both in the absence

and in the presence of PTSA (0.0381 g, 0.2 mmol; 0.4 mol% of PTSA). The vessels were heated to 180 °C for 24h, after which time, heating was stopped and the vessels allowed to cool down to room temperature prior to their opening in a fume hood. Yield of benzamide produced using 0.1 mol% of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, after work-up: 12 % (0.6883 g, 0.0057 mol) of white crystals, with a TON of 140 and a TOF of 2 cycles/h. Yield of benzamide produced using the combined 0.1:0.4 mol% of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and PTSA, after work-up: 21 % (1.2233 g, 0.0101 mol) of white crystals, with a TON of 246 and a TOF of 3 cycles/h.

2.6.8 Catalytic hydration of BN using [(dippe)NiCl₂] and [(dippe)NiCl₂]/PTSA.

Reactor vessels were charged in separate runs with BN (5 mL, 0.05 mol), water (1.25 mL, 0.07 mol) and [(dippe)NiCl₂] (0.0152 g, 0.039 mmol; 0.1 mol% of [Ni(II)]), both in the absence and in the presence of PTSA (0.0381 g, 0.2 mmol; 0.4 mol% of PTSA). The vessels were heated to 180 °C for 24h, after which time, heating was stopped and the vessels allowed to cool down to room temperature prior to their opening in a fume hood. Yield of benzamide produced using 0.1 mol% of [(dippe)NiCl₂], after work-up: 4 % (0.2183 g, 0.0018 mol) of white crystals, with a TON of 46 and a TOF of 1 cycles/h. Yield of benzamide produced using the combined 0.1:0.4 mol% of [(dippe)NiCl₂] and PTSA, after work-up: 34 % (2.0117 g, 0.0166 mol) of white crystals, with a TON of 437 and a TOF of 6 cycles/h.

3. Results and Discussion.

3.1 Catalytic hydration of dicyanoalkanes using nickel(0). The catalytic hydration of aliphatic dinitriles (dicyanoalkanes) was undertaken using stainless steel reactor vessels. Both substrates react readily with [(dippe)NiH]₂ (**1**) at room temperature, the use of 2 equiv. of the corresponding dicyanoalkane in THF yielding monocoordinated nickel(0)

165.7 in **3**). The unbound –CN functions appeared as singlets, barely moved from the ones depicted by the free substrates, confirming the two dicyanoalkanes to coordinate by only one of the two ends to [(dippe)Ni⁰].

In terms of their relevance for the catalytic reactions at hand, we envision the hydration of both AdN and SuN to occur by intermediacy of the latter compounds in their neat solutions similarly to related nickel(0) compounds such as [(dippe)Ni(η²-*N,C*-R)] (R = –Ph, –Me) [12g], or [(dippe)Ni(η²-*N,C*-1,*n*-(CN)₂-benzene)] (*n* = 2, 3, 4) [12f]; over which a concerted *N,N*-dihydro-*C*-oxo-biaddition of water [5] to the *side-on* coordinated nitriles was proposed as a key step of the catalytic cycle. Tables 4-5 show the results obtained for the catalytic hydration of AdN and SuN using compounds **2** and **3** as catalysts.

Table 4. Catalytic hydration of AdN using nickel(0).

Entry	T (°C)	t (h)	mol%	5-cyanovaleramide (%)	Adipamide (%)	Carbonaceous by-products	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
1	150	24	0.04	9	0	No	9	101	4
2	180	24	0.04	25	0	No	25	290	12
3	230	24	0.02	14	47	No	61	2738	114
4	230	36	0.02	29	49	No	78	3203	89
5	260	12	0.02	0	0	Yes	100	4720	393

^(a) All experiments performed at the stoichiometric proportion of substrates (*i.e.*, 26 % volume of water).

Table 5. Catalytic hydration of SuN using nickel(0).

Entry	T (°C)	t (h)	mol%	Succinamide (%)	Succinimide (%)	Carbonaceous by-products	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
A	120	24	0.01	0	0	No	0	0	0
B	140	24	0.01	0,4	0,6	Yes	~5	535	22
C	140	72	0.01	0,4	3,4	Yes	100	10311	143
D	160	24	0.01	0	0	Yes	100	10311	430
E	230	0,4	0.01	0	0	Yes	100	10311	25777

^(a) All experiments performed at the stoichiometric proportion of substrates (*i.e.*, 31 % volume of water).

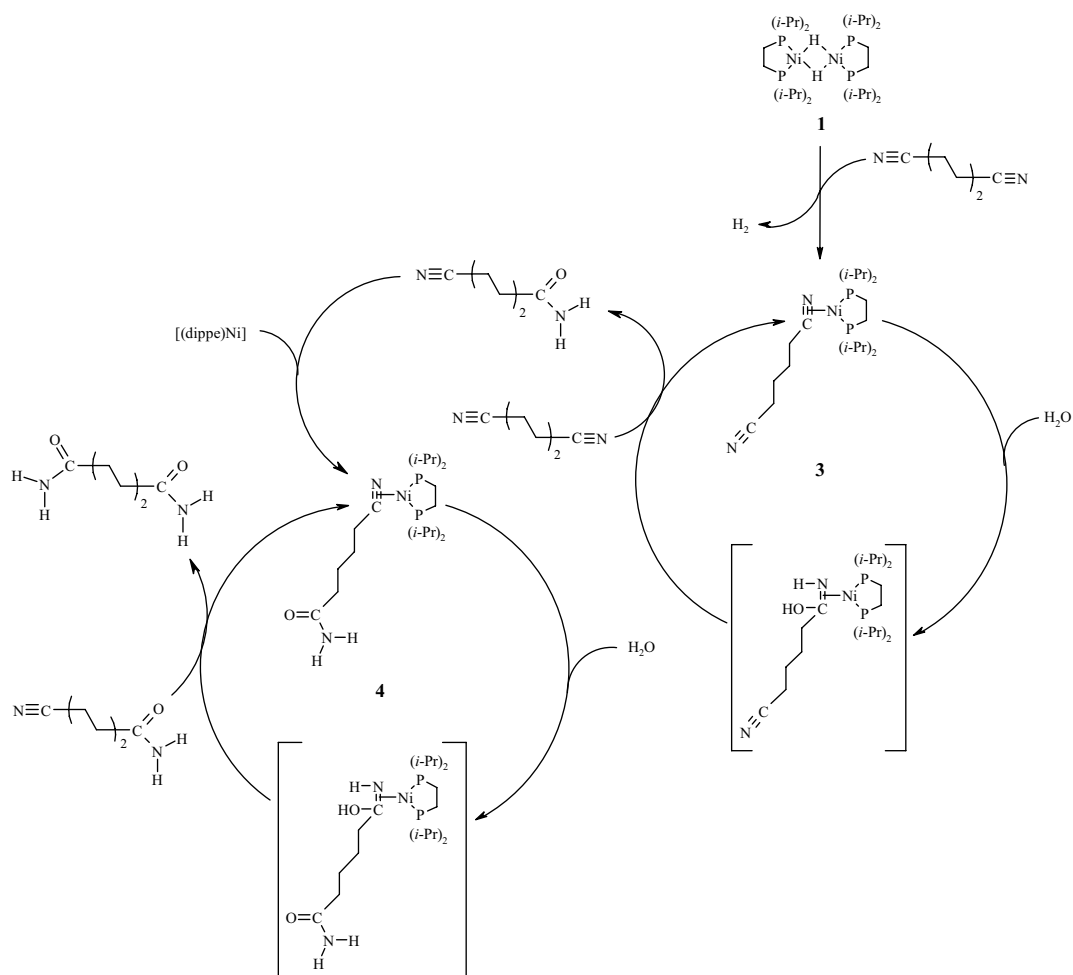
As shown in these tables, the hydration process of the two cyanoalkanes is strongly dependent on the chain length. In the case of AdN, its hydration using the nickel(0) catalyst resulted in the gradual and progressive conversion of this substrate into 5-cyanovaleramide ($\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$) and adipamide ($\text{H}_2\text{NC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$) as temperature was increased from 150 to 230 °C (entries 1-4, Table 4), whereas hydration of SuN was achieved at a temperature as low as 140 °C, although without any selectivity; the formation of carbonaceous material with considerably high carbon content (~ 43%), accompanied by the concomitant formation of ammonia been found to occur at $T \geq 140$ °C, and catalyst loadings as low as 0.01 mol% (entries B-E, table 5). Sparing recovery of a 0.4:0.6 % mixture of succinamide and succinimide, was only achieved at 140 °C, a 24h heating (entry B, table 5) resulting in ~5 % conversion, although not without formation of the carbonaceous by-product. Prolonged heating for 72h at the same temperature (entry C, table 5) did not increase the amount of these monomers, only a 0.4:3.4 % mixture of succinamide and succinimide constituting an estimate of ~3.8 % out of an overall 100 % conversion been recovered from such experiment. As a critical difference between the two substrates, AdN did not yield the corresponding carbonaceous by-product at temperatures below 260 °C (entry 5, table 4) and in fact, hydration was not achieved at $T < 150$ °C (entry 1, table 4); a very poor ~ 9 % conversion into 5-cyanovaleramide (TON = 101, TOF = 4) achieved at such temperature. Quite remarkably, formation of adipamide was not even achieved after heating the catalytic system at $T = 180$ °C, for a period of 24h (entry 2, table 4), unlike to the informed cases using mononitriles (BN and AN) [12g] or DCBs in the presence of nickel(0) catalysts [12f]; the 1,3- and 1,4-DCBs already converting into their corresponding dicarboxylic acids at such temperature. The latter behaviour is indicative of a more refractory nature of AdN to undergo hydration under the same conditions, a

25 % conversion (TON = 290, TOF = 12) of this substrate into 5-cyanovaleramide been found to occur at 180 °C [24].

Further heating to 230 °C was required in order to promote the formation of adipamide, separated by solubility from a mixture of 5-cyanovaleramide and adipamide after both 24 and 36h heating. An apparently kinetic distribution of products in the two mixtures was encountered in the two experiments: heating the reaction mixture for 24h resulting in a 14:47 ratio of 5-cyanovaleramide and adipamide in 61 % overall conversion (TON = 2738, TOF = 114 cycles/h); a 36h heating, resulting in a 29:49 ratio of the same two products, with a minor improvement in overall conversion of 78 % (TON = 3203, TOF = 89 cycles/h), clearly showing very little advantage in increasing reaction time as the yield of adipamide was not ultimately increased with the longer reaction time. Heating to higher temperatures such as 260 °C was also avoided later on, a complete conversion of AdN into the carbonaceous by-product (TON = 4720, TOF = 393), found at 260 °C (entry 5, table 4).

In particular, the latter results obtained for AdN hydration suggest that the second hydration step involving conversion of 5-cyanovaleramide to adipamide may be more energetically demanding than the first one ongoing from AdN to 5-cyanovaleramide; also implied from the fact that no adipamide was formed at $T \leq 230$ °C. Even at this temperature, the relative ratio of adipamide-to-5-cyanovaleramide showed little variation after longer reaction time as was mentioned above and thus, a conclusion following these experiments may suggest that only the rate for the first hydration step ongoing from AdN to 5-cyanovaleramide was favoured with the more prolonged heating, going from 14 to 29 %. As a whole, the results are consistent with a catalytic process involving two consecutive catalytic cycles; the intermittent formation

of free $[(\text{dippe})\text{Ni}^0]$ units proposed to occur in between the two cycles, connecting them both. Scheme 1 depicts a stepwise mechanistic proposal.

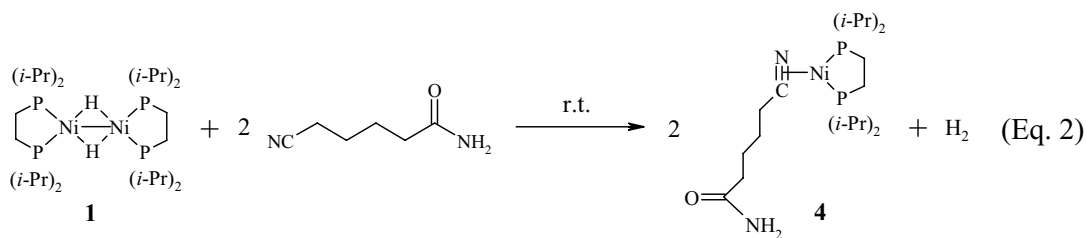


Scheme 1. Mechanistic proposal for the catalytic hydration of AdN, involving two consecutive hydration cycles.

The first cycle in Scheme 1 predicts the formation of 5-cyanovaleramide from AdN through a concerted *N,N*-dihydro-*C*-oxo-biaddition of water to a *side-on* coordinated nitrile moiety of the dicyanoalkane in compound **3**, similarly to the previous mechanistic proposals known for mononitriles [12g] and DCBs [12f]. The second cycle suggests the re-coordination of free 5-cyanovaleramide to a $[(\text{dippe})\text{Ni}^0]$ moiety to form a η^2 -coordinated cyano-amido compound, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-}N,C\text{-}(\text{CH}_2)_4\text{-}$

CONH₂)] (**4**), a new *N,N*-dihydro-*C*-oxo-biaddition of water to the bound nitrile moiety in this compound, proposed to drive the turnover by which free adipamide is ultimately formed in overall process, accompanied by the regeneration of a new catalyst entity **4**, provided there is a sufficient amount of 5-cyanovaleramide in the reaction media to occupy the vacancies generated by de-coordination of the former, presumably competing with free, unreacted AdN.

To validate this proposal, an independent preparation of **4**, starting from the nickel(I) dimer, **1**, was undertaken by us, using 5-cyanovaleramide in THF-*d*₈ solution. The reaction between these two took place immediately at room temperature, the formation of compound **4** confirmed by NMR follow-up. Equation 2 summarizes the reaction that takes place.



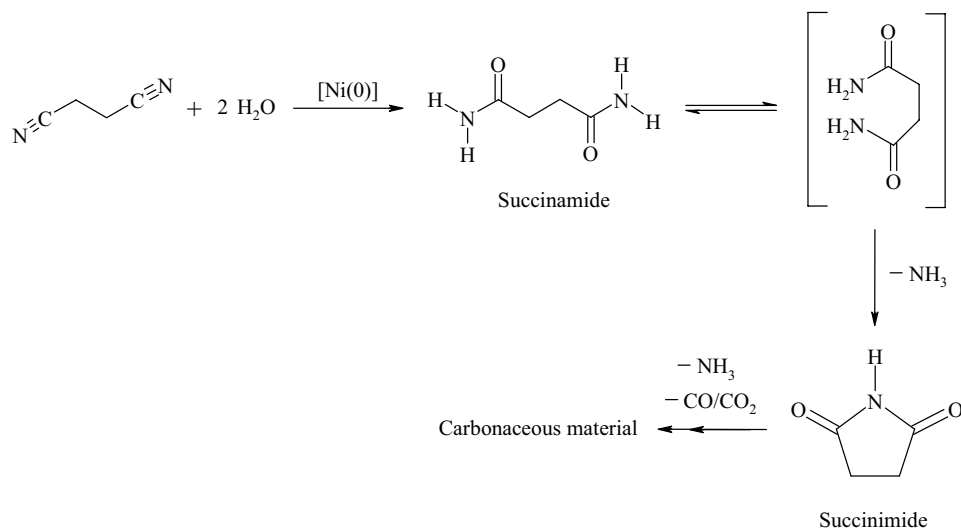
In the ³¹P{¹H} NMR spectrum, **4** displayed two broad asymmetric doublets centred at 81.2 and 66.6 ppm with ²J(P,P) of 74.5 Hz each, consistent with the formation of a nickel(0) compound exhibiting a *side-on* coordinated substrate; the ¹³C{¹H} NMR spectrum of this complex, exhibiting a broad *dd* at 169.2 ppm (*J*₁ = ²J_{C-P-*trans*} = 19.3 Hz, *J*₂ = ²J_{C-P-*cis*} = 8.3 Hz, coordinated -CN), considerably deshielded from the corresponding signal in the free ligand (δ 122.5), the latter being consistent with the η²-coordination of the nitrile moiety to [(*dippe*)Ni⁰]. The carbonyl moiety in the uncoordinated end of the coordinated organic ligand appeared as a sharp singlet (*s*) centred at δ 177.5, slightly deshielded from the corresponding chemical shift of the free substrate (δ 176.7), the latter observation being in consistency with the distinctive

spectroscopic features encountered for the uncoordinated nitrile moieties in compounds **2** and **3**. The ^1H NMR spectrum of **4** was also consistent with such observation, the two un-equivalent amido protons of the unbound $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ moiety in this compound, appearing as clearly distinguishable signals at δ 6.85 (*br s*) and 6.3 (*br s*), again only slightly deshielded from their corresponding ones in the free substrate, in THF- d_8 (δ 6.7 and 6.2). The independent formation of compound **4** brings support to the mechanistic proposal illustrated in Scheme 1.

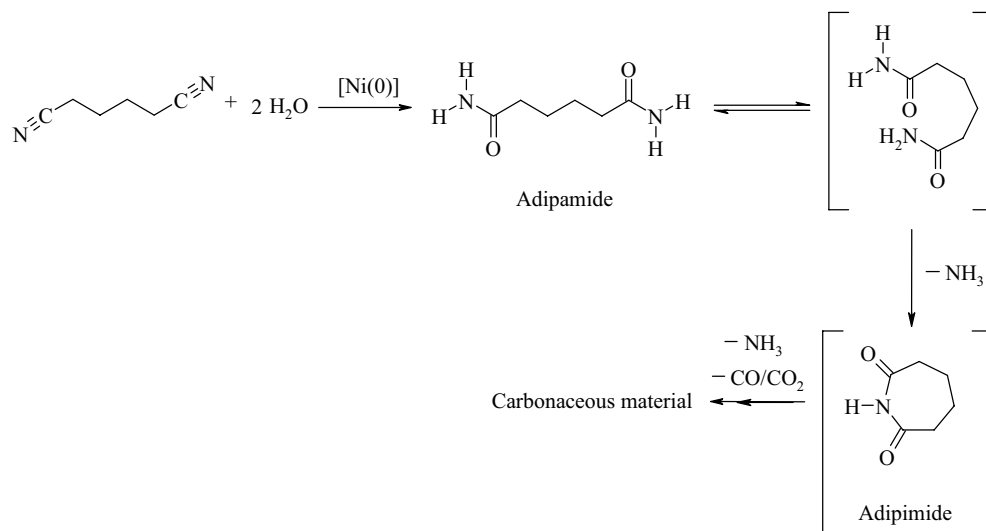
In terms of the catalytic hydration of SuN, it's reasonable to suppose that a similar catalytic process to the one proposed in Scheme 1 for AdN took place as well, producing 3-cyanopropanamide from a first cycle and succinamide from a second one. However, from the inspection of the data depicted in Tables 4 and 5, it seems clear that the energy input for the two catalytic cycles involving SuN hydration, should be lower than the one required for AdN, every time that succinamide was obtained at a temperature as low as 140 °C and no traces of 3-cyanopropanamide were left in any of those experiments; the cyclization of succinamide to succinimide –a step forward from the synthesis of succinamide– even confirmed, instead. With this in mind, it seems reasonable to adduce the overall higher reactivity encountered in the case of SuN to the shorter chain length opposed by this substrate in comparison to the one present in AdN, perhaps a fast transfer of $[(\text{dippe})\text{Ni}^0]$ from one end to the other of a SuN (whether intermolecularly as implied for AdN in Scheme 1 or even more so, by an intramolecular route), might be engaged in such case.

A similar argument could be raised in terms of the readiness by which SuN is ultimately *carbonized* ($T \geq 140$ °C), assuming that the cyclization of succinamide precedes such process, as if occurring by a similar one to known polyamide degradation routes [25]: the shorter chain length of SuN, favouring the cyclization of de diamide to

yield the 5-membered ring, succinimide, and the loss of 1 equiv. of ammonia [26]. In the case of adipamide the very same process would be envisioned to yield a less stable 7-membered ring, adipimide (not observed in this work, however) and in that instance, a higher energy for the process (e.g., $T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, for AdN vs. $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ for SuN) seems to be consistent. Schemes 2 and 3 illustrate both proposals.



Scheme 2. Thermal degradation route proposed for succinamide ($T \geq 140\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Scheme 3. Thermal degradation route proposed for adipamide ($T \geq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$).

The carbonaceous by-product obtained from AdN experiments was further analysed by scanning electron microscopy (SEM); selected micrographs obtained from it, depicted in figures 1 and 2, as follows.

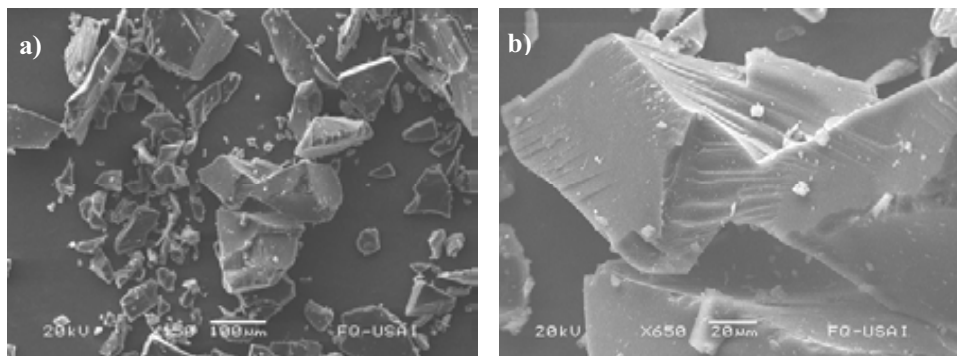


Figure 1. SEM images obtained from the carbonaceous by-product prepared from AdN hydration, at the: a) 100 μm , and b) 20 μm scale.

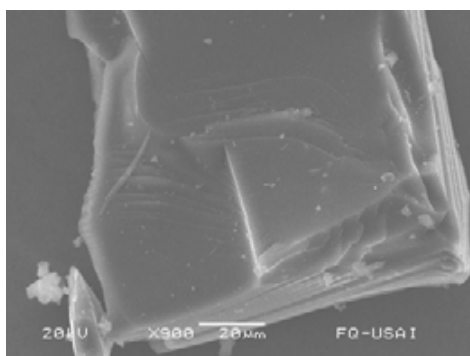
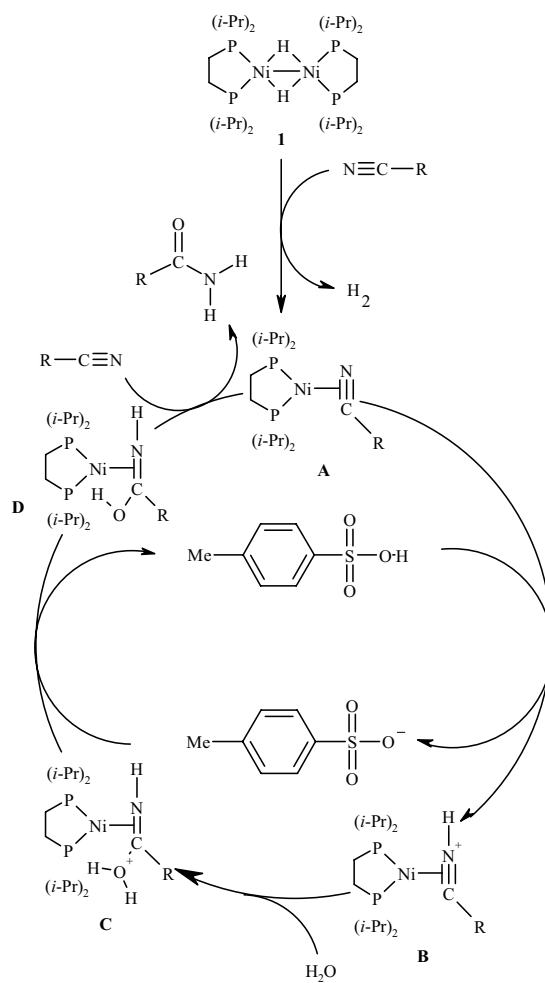


Figure 2. SEM image at the 20 μm scale, showing a lamellar graphite-like residue.

Altogether, the SEM images confirm a graphite-like by product in consistency with the elemental analysis of the same material (see Experimental). In context, these results confirm a graphitization process undergone at 260 °C; the loss of ammonia suggesting it to occur *after hydration*, as proposed in Schemes 2 and 3, the decarbonylation of the produced diamide (in this case adipamide) or its presumed cyclization by-product, adipimide, apart from other complex reductive processes, likely to be also taking place.

3.2 Hydration of mono- and dinitriles using nickel(0) and PTSA. The use of *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) was proposed for the optimization of the hydration reaction as a potential co-catalyst, particularly aiming for the improvement of the process involving aliphatic dinitriles (dicyanoalkanes); the overall catalytic process been hypothesized to improve by promoting the initial protonation over the coordinated nitriles in both, [(dippe)Ni(η^2 -N,C-R)] (R = -Ph, -Me) or [(dippe)Ni{ η^2 -N,C-(CH₂)_n-CN}] (*n* = 2, 4), using a Brønsted acid in solution [27]. PTSA was thereof selected as the particular Brønsted acid; the latter compound being an inexpensive and robust organic acid [28]. An illustrated representation of the hypothesized hydration route using PTSA as co-catalyst is presented in Scheme 4.



Scheme 4. Proposal for the hydration of nitriles using nickel(0) and PTSA.

Tables 6-8 summarize our findings on the catalytic hydration of nitriles using nickel(0) and PTSA. Tables 6 and 7 include results for BN and AN, and allow a comparison between previous [12g] and currently optimized conditions. Table 8 includes the results for the catalytic hydration of AdN and SuN using the {[Ni(0)]:PTSA} system and permit further insight into the reactivity displayed by these substrates while undergoing hydration.

Table 6. Catalytic hydration of BN using nickel(0) and PTSA.

No.	T (°C)	T (h)	[Ni(0)] (mol%)	PTSA (mol%)	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
1	180	24	--	--	0	--	--
2	160	24	--	1.0	3	3	0.1
3	180	24	--	1.0	11	10	0.4
4 ^(*)	180	72	0.1	--	19	153	2
5	160	24	0.1	1.0	18	215	9
6	180	24	0.1	1.0	38	442	18
7	180	72	0.1	1.0	72	859	12
8	180	72	0.1	0.4	92	1078	15
9	180	72	0.1	0.1	22	224	3
10	180	72	0.4	--	9	22	0.3
11	180	72	0,4	0,4	26	64	1
12 ^(*)	180	72	0.01	--	13	1350	19
13	180	72	0.01	0.04	11	1141	16

^(a) All experiments performed at the at the stoichiometric proportion of substrates (*i.e.*, 20 % volume of water.)

^(*) From ref. [12g]

Table 7. Catalytic hydration of AN using nickel(0) and PTSA.

No.	T (°C)	t (h)	[Ni(0)] (mol%)	PTSA (mol%)	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
A	180	72	0.1	--	3	27	0.4
B	180	72	0.1	0.4	55	561	8
C	180	72	0.1	0.1	66	673	9
D	180	72	0.4	--	12	30	0.4
E	180	72	0.4	0.4	76	186	3

^(a) All experiments performed at the at the stoichiometric proportion of substrates (*i.e.*, 20 % volume of water.)

Table 8. Catalytic hydration of AdN (entry I) and SuN (entry II) using nickel(0) and PTSA.

No.	T (°C)	t (h)	[Ni(0)] (mol%)	PTSA (mol%)	Water vol. (%)	Conv. (%)	TON	TOF (TON/h)
I	230	24	0.1	0.4	24	60	614	26
II	140	24	0.1	0.4	31	100	998	42

In general, as indicated in Tables 6-8, the use of the combined catalyst/co-catalyst system {[Ni(0)]:PTSA} resulted in a significant improvement of the catalytic activity, exemplified for BN when using a 0.1 mol% of [Ni(0)] (19 % conv., TON = 153, TOF = 2; entry 4, table 6) [12g] vs. the 0.1:1.0 (72 % conv., TON = 859, TOF = 12; entry 7) or 0.1:0.4 mol% of {[Ni(0)]:PTSA} (92 % conv., TON = 1078, TOF = 15; entry 8); also clear for AN, when comparing the 0.1 mol% of [Ni(0)] (3 % conv., TON = 27, TOF = 0.4; entry A, table 7) vs. the 0.1:0.4 (55 % conv., TON = 561, TOF = 8; entry B) or the 0.1:0.1 mol% (66 % conv., TON = 673, TOF = 9; entry C). The separate use of [Ni(0)] (indicated in entries 4 and A of tables 6 and 7) or of PTSA (entries 2 and 3, table 6) resulted in considerably smaller activities; particularly small for PTSA, these results been consistent with a synergistic effect excerpted over catalysis as a result of the presence of both systems, nickel(0) and PTSA, the lack of use of either (entry 1, table 6) clearly yielding no conversion.

The synergistic effect was found to be optimized at temperatures and reaction times encountered for the use of only the respective [Ni(0)] catalyst; T = 180 ° and 72h, for the catalytic hydration of BN and AN using the {[Ni(0)]:PTSA} system, the catalytic hydrations of AdN and SuN, addressed at the respective optimized thermal conditions encountered for the formation of 5–cyanovaleramide or adipamide in the case of AdN, or succinamide and even succinimide in the case of SuN, in the presence

of [Ni(0)]: the corresponding systems heated at $T = 230$ (AdN) or 140 °C (SuN), both for a period of 24h (entries I and II of table 8).

The catalytic hydrations of the nitriles were found to be affected by the ratio of [Ni(0)]-to-PTSA present in the different mixtures; the catalytic hydration of BN found to yield the best results when using either the 0.1:1.0 or 0.1:0.4 mol% ratios of {Ni(0):PTSA} (entries 7-8 of table 6), the use of a 0.1:0.1 mol% ratio of {Ni(0):PTSA} found to promote a lower conversion of 22 % (TON = 224, TOF = 3; entry 9), very similar to the use of nickel(0) only (entry 4). The use of a more concentrated catalyst system also gave poor results, a 0.4 mol% of [Ni(0)] resulting in only 9 % conv. (TON = 22, TOF = 0.3; entry 10), a 0.4:0.4 mol% of {Ni(0):PTSA} enforcing 26 % conv. (TON = 64, TOF = 1; entry 11); both results been consistent with previous observations that showed the more concentrated catalyst systems to undergo deactivation quite rapidly unlike diluted ones ($\text{mol}\% \leq 0.1$), which in contrast turned out to be the more active [12g]. In fact, the use of 0.01 mol% loading of [Ni(0)] (13 % conv., TON = 1350, TOF = 19; entry 12 in table 6) or 0.01:0.04 mol% of {Ni(0):PTSA} (11 % conv., TON = 1141, TOF = 16; entry 13), clearly promoted the larger activities listed in the table; the comparable reactivity obtained using the 0.1:0.4 mol% {Ni(0):PTSA} yet to a better conversion of 92 % allowing to establish the latter ratio as the one holding the best compromise of reactivity and yield for the catalytic hydration of BN.

In the case of AN, its catalytic hydration was assessed using an equimolar ratio of 0.1:0.1 mol% of {Ni(0):PTSA} found to yield a similar reactivity to the one found using 0.1:0.4 mol% (entries B-C of table 7). The use of a 0.1:0.4 mol% ratio of {Ni(0):PTSA} was however maintained as the one displaying the best compromise of reactivity among substrates (BN or AN) and in that regard, the same catalyst/co-catalyst

proportion was also used for hydration reactions involving dicyanoalkanes. In the case of AdN, a 60 % conversion (TON = 614, TOF = 26; entry I, table 8) with complete selectivity to adipamide, was found after 24h at 230 °C using 0.1:0.4 mol% of {Ni(0):PTSA} –a significant improvement of overall catalytic activity–, a 14:47 % ratio of 5-cyanovaleramide to adipamide been obtained at the same conditions when using the [Ni(0)] catalyst, only (entry 3 in table 4).

In the case of SuN, hydration, the use of the 0.1:0.4 mol% loading of the combined {Ni(0):PTSA} system resulted in complete conversion of the substrate to the carbonaceous by-product, after 24h at 140 °C (TON = 998, TOF = 42 cycles/h; entry II, table 8), whereas in the previous experiments using only [Ni(0)] at the same reaction time and temperature (entry B in table 5), a maximum conversion of ~ 5 % to a mixture of succinamide, succinimide had been achieved, even if with a certain amount of the carbonized product.

3.3 Hydration of BN using nickel(II) compounds. Complementary to the previous results using {Ni(0):PTSA} we became interested in exploring the reactivity of nickel(II) sources for the catalytic hydration of nitriles. The latter was deemed relevant as a consequence of the extensive literature that supports the process to be more favourably undergone when using metals in relatively high oxidation state [2] and thus, the use of the two related nickel(II) compounds, NiCl₂·6H₂O and [(dippe)NiCl₂], were assessed with the aim of obtaining comparable data with respect to that of [Ni(0)] in the absence and presence of PTSA, using BN as a model substrate. Table 9 summarizes the corresponding data.

Table 9. Catalytic hydration of BN using nickel(II) sources.

No.	Catalyst system	T (°C)	t (h)	[Ni(II)] (mol%)	PTSA (mol%)	Conv. ^(a) (%)	TON	TOF (TON/h)
A	NiCl ₂ ·6H ₂ O	180	72	0.1	--	12	140	2
B	NiCl ₂ ·6H ₂ O/PTSA	180	72	0.1	0.4	21	246	3
C	[(dippe)NiCl ₂]	180	72	0.1	--	4	46	1
D	[(dippe)NiCl ₂]/PTSA	180	72	0.1	0.4	34	437	6

^(a) All experiments performed at the at the stoichiometric proportion of substrates (*i.e.*, 20 % volume of water.)

The results show that neither NiCl₂·6H₂O nor [(dippe)NiCl₂] promote a significant conversion of BN at 180 °C within 72h when using 0.1 mol% loadings of these compounds (entries **A** and **C**), all conversions obtained being in fact smaller than the corresponding one obtained using [Ni(0)] at the same catalyst loading (entry 4, table 6). Conversions and activities remained low even in the presence of PTSA (entries **B** and **D**), the 92 % yield obtained using 0.1:0.4 mol% of {[Ni(0)]:PTSA} (TON = 1078, TOF = 15; entry 8, table 6) largely superseding the ones obtained by using either of the two {[Ni(II)]:PTSA} systems. From these, the one using [(dippe)NiCl₂] in the presence of PTSA showed the higher values (34 % conv., TON = 437, TOF = 6; entry **D**, table 9), pointing out the relevance of the auxiliary ligand, dippe, in catalysis. Regardless of this, it was again clear that the use of PTSA had indeed resulted in an apparent increase of activity over all systems –both Ni(0) or Ni(II)– particularly noteworthy whenever [(dippe)Ni] moieties had been present in the catalytic mixtures, the higher reactivity displayed by the [(dippe)Ni⁰] systems, probably due to the preference for a η²–coordination of nitriles to such moiety unlike to [(dippe)Ni^{II}] which probably favours the η¹–coordination mode more over the η²–, the latter being the result of the very key differences in oxidation state operating among the two metal fragments.

4. Conclusions

The catalytic hydration of AdN and SuN using [Ni(0)] catalysts was achieved under thermal conditions; the activity displayed by each of these substrates depending heavily on the length of the hydrocarbon chain, which ultimately affects both the outcome of catalysis in terms of its selectivity as it does over conversion. The cyclization of produced diamides, either to form adipimide or succinimide was proposed on the basis of experimental data which showed this to occur in the case of succinamide, the latter process postulated to participate of the degradation of these products, later on giving extensive carbonization/graphitization. In particular, the use of *p*-toluenesulfonic acid monohydrate, PTSA, as co-catalyst of the nitrile hydration reaction of mono and dinitriles, was proved to be effective for these transformations, a synergistic effect over conversion and activity found to be effected by its presence, particularly when nickel(0) sources were used for the catalytic process. The use of nickel(II) sources as catalyst precursors yielded a much lower activity overall, the use of low loadings of the corresponding nickel(0) catalysts in the presence of PTSA, clearly rendering the best compromises of activity and yield.

5. Acknowledgements. The authors would like to thank CONACYT (grant F80606) and DGAPA-UNAM (grant IN202907-3) for their support to this work. M.G.C. also thanks CONACYT for a Ph.D. grant. Special thanks are given to Dr. Alma Arévalo and M.Sc. Rigoberto Barrios-Francisco for their valuable technical assistance.

6. References and Notes

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: juvent@servidor.unam.mx.

[1] The term hydration defined as the addition of water or the elements of water (i.e. H and OH) to a molecular entity, in this case a nitrile. Ref. <http://goldbook.iupac.org/>

-
- [2] a) V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1–21; b) N.A. Bokach, V.Y. Kukushkin, *Russ. Chem. Rev.* 74 (2005) 153–170; c) V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1771–1802.
- [3] I. Johansson, in: A. Seidel (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fifth ed., Vol. 2, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2004, pp. 442–463.
- [4] a) R.A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1233–1246. b) B.M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 259–281. c) B.M. Trost, *Science* 254 (1991) 1471–1477.
- [5] a) M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms, and structure*, fifth ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, New York, 2001, pp. 1179–1180. b) A.L.J. Beckwith, in: J. Zabicky (Ed.), *The chemistry of amides*, John Wiley & Sons, Great Britain, 1970, pp. 119–125.
- [6] The second step of the hydrolysis for a base catalyzed reaction for example, being normally faster than the first one, pushing the reaction to the formation of a carboxylic salt rather than stopping at the amide. See: a) J. Chin, *Acc. Chem. Res.* 24 (1991) 145–152. A complete overview of alkaline, acid and general acid/base catalyzed hydrolyses can be consulted in: b) B.C. Challis, J.A. Challis, in: J. Zabicky (Ed.), *The chemistry of amides*, John Wiley & Sons, Great Britain, 1970, pp. 816–847.
- [7] The amount of salts rising from neutralization have been reported to account up to a ~70 wt% of total wastes. See: S.-I. Murahashi, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 225–233.
- [8] Even so, a number of distinct procedures designed for stopping at the amide stage using acid catalysis have been reported [5], the use of TFA-H₂SO₄ or AcOH-H₂SO₄ mixtures to yield both aliphatic and aromatic amides from their corresponding nitriles been published recently: a) J.N. Moorthy, N. Singhal, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 1926–1929. For a different strategy using chlorotrimethylsilane and water producing HCl in situ, consult: b) M.K. Basu, F.-T. Luo, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 3005–3006.
- [9] For recent revisions on enzymatic catalysis, consult: a) L. Martínková, V. Vejvoda, V. Křen, *J. Biotechnol.* 133 (2008) 318–326. b) R. Singh, R. Sharma, N. Tewari, Geetanjali, D.S. Rawat, *Chem. Biodivers.* 3 (2006) 1279–1287. c) L. Martínková, V.

Mylerová, *Curr. Org. Chem.* 7 (2003) 1279–1295. d) M. Kobayashi, S. Shimizu, *Curr. Opin. Chem Biol.* 4 (2000) 95–102.

[10] For recent examples in homogeneous catalysis: [Co] a) J.H. Kim, J. Britten, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3618–3622. b) J. Chin, J.H. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 523–525. [Ru], c) C.S. Yi, T.N. Zeczycki, S.V. Lindeman, *Organometallics* 27 (2008) 2030–2035. d) T. Oshiki, H. Yamashita, K. Sawada, M. Utsunomiya, K. Takahashi, K. Takai, *Organometallics* 24 (2005) 6287–6290. e) W.K. Fung, X. Huang, M.L. Man, S.M. Ng, M.Y. Hung, Z. Lin, C.P. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11539–11544. f) F. Fagalde, N.D.L.D. Katz, N.E. Katz, *J. Coord. Chem.* 55 (2002) 587–593. g) S.-I. Murahashi, T. Naota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1996) 1805–1824. h) S.-I. Murahashi, S. Sasao, E. Saito, T. Naota, *Tetrahedron* 49 (1993) 8805–8826. [Rh], i) A. Goto, K. Endo, S. Saito, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3607–3609. j) M.C.K.-B. Djoman, A.N. Aijou, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 4845–4849. [Ir], k) H. Takaya, K. Yoshida, K. Isozaki, H. Terai, S.-I. Murahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3302–3304. l) C.S. Chin, D. Chong, S. Lee, Y.J. Park, *Organometallics* 19 (2000) 4043–4050. m) C.S. Chin, D. Chong, B. Lee, H. Jeong, G. Won, Y. Do, Y.J. Park, *Organometallics* 19 (2000) 638–648. n) C.S. Chin, S.Y. Kim, K.-S. Joo, G. Won, D. Chong, *Bull. Korean Chem. Soc.* 20 (1999) 535–538. [Mo], o) K.L. Breno, M.D. Pluth, C.W. Landorf, D.R. Tyler, *Organometallics* 23 (2004) 1738–1746. p) K.L. Breno, M.D. Pluth, D.R. Tyler, *Organometallics* 22 (2003) 1203–1211. [Pt], q) X.-b. Jiang, A.J. Minnaard, B.L. Feringa, J.G. de Vries, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 2327–2331. r) M. North, A.W. Parkins, A.N. Shariff, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 7625–7627. s) T. Ghaffar, A.W. Parkins, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 160 (2000) 249–261. t) C.J. Cogley, M. van den Heuvel, A. Abbadi, J.G. de Vries, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 2467–2470. u) J. Akisanya, A.W. Parkins, J.W. Steed, *Org. Process Res. Dev.* 2 (1998) 274–276. v) T. Ghaffar, A.W. Parkins, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 8657–8660. w) C.M. Jensen, W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 723–729. [Pd] x) N.V. Kaminskaia, N.M. Kotić, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3677–3686. y) C.J. McKenzie, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 112–114. [Zn], z) M.N. Kopylovich, V.Y. Kukushkin, M. Haukka, J.J.R.F. da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4798–4804.

[11] The use of rhodium(I) catalysts at ambient conditions for this reaction has been reported very recently; see ref. [10i].

[12] a) T.A. Ateşin, T. Li, S. Lachaize, J.J. García, W.D. Jones, *Organometallics* (2008) DOI: om800424s. b) B.D. Swartz, N.M. Reinartz, W.W. Brennessel, J.J. García, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8548–8554. c) T.A. Ateşin, T. Li, S. Lachaize, W.W. Brennessel, J.J. García, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7562–7569. d) A. Acosta-Ramírez, M. Muñoz-Hernández, W.D. Jones, J.J. García, *Organometallics* 26 (2007) 5766–5769. e) A. Acosta-Ramírez, A. Flores-Gaspar, M. Muñoz-Hernández, A. Arévalo, W.D. Jones, J.J. García, *Organometallics* 26 (2007) 1712–1720. f) C. Crisóstomo, M.G. Crestani, J.J. García, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 139–148. g) M.G. Crestani, A. Arévalo, J.J. García, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 732–742. h) A. Acosta-Ramírez, M. Muñoz-Hernández, W.D. Jones, J.J. García, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3895–3901. i) J.J. García, A. Arévalo, N.M. Brunkan, W.D. Jones, *Organometallics* 23 (2004) 3997–4002. j) N.M. Brunkan, D.M. Brestensky, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3627–3641. k) J.J. Garcia, N.M. Brunkan, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9547–9555. l) J.J. García, W.D. Jones, *Organometallics* 19 (2000) 5544–5545. For additional relevant studies addressing the η^2 -coordination of nitriles to transition metals, also consult: m) J.L. Cross, A.D. Garrett, T.W. Crane, P.S. White, J.L. Templeton, *Polyhedron* 23 (2004) 2831–2840.

[13] a) R.J. Mckinney, S.C. DeVitto, in: A. Seidel (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fifth ed., Vol. 17, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006, pp. 227–249.

[14] The industrial preparation of aliphatic and aromatic polyamides, including their use for the manufacture of fibers and plastics has been extensively reviewed in the past. For recent revisions on this topic, consult: a) J. Gallini, in: A. Seidel (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fifth ed., Vol. 19, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006, pp. 713–738. b) A. Anton, B.R. Baird, in: A. Seidel (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fifth ed., Vol. 19, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006, pp. 739–772. c) R.J. Palmer, in: A. Seidel (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fifth ed., Vol. 19, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006, pp. 772–797.

-
- [15] Approximately 4×10^6 tons of nylon fiber were already produced annually by 1998; nylon-6 and nylon-6,6 accounting for ~ 98 % of the total production. The worldwide nylon fibers market was shared by DuPont (27 %), BASF (9 %), Rhodia (9 %), Solutia, formerly Monsanto fibers (7 %), AlliedSignal (7 %) and the remaining 41 % by many smaller manufacturers. See Ref. [14b].
- [16] The catalytic hydration of dicyanoalkanes, addressed also in Ref.s [10c, h, i, n, p, s].
- [17] R.J. Errington, *Advanced practical inorganic and metalorganic chemistry*, first ed., Blackie Academic & Professional, London, 1997, pp. 99–100.
- [18] F.G.N. Cloke, V.C. Gibson, M.L.H. Green, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 2227–2229.
- [19] F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* 387 (1990) 113–121.
- [20] D.A. Vicic, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10855–10856.
- [21] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/HNMR Predictor, version 5.11, 2001.
- [22] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/CNMR Predictor, version 5.10, 2001.
- [23] Advanced Chemistry Development Inc., ACD/ChemSketch, version 5.08, 2001.
- [24] When compared to other rhodium ($[\{\text{Rh}(\text{OMe})(\text{cod})\}_2]/\text{PCy}_3/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{AdN}$, 0.02:0.08:0.1:80:1 equiv. at 25 °C for 48h in *i*-PrOH, yielding a 99:1 % of adipamide-to-5-cyanoalderamide) [10i], platinum phosphinito ($[\text{PtH}(\text{PMe}_2\text{OH})(\text{PMe}_2\text{O})_2\text{H}]/\text{H}_2\text{O}/\text{AdN}$, 0.002:3.2:1 equiv. at 95 °C for 8h in THF, yielding 97 % of adipamide) [10s], ruthenium hydride ($[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4]/\text{H}_2\text{O}/\text{AdN}$, 0.03:2:1 equiv. at 120 °C for 24h in DME, yielding a 91 % of adipamide) [10h], or iridium hydride ($[\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]/\text{H}_2\text{O}/\text{AdN}$, 0.03:xs:1 equiv. at 100 °C for 4h in aqueous solution, yielding 89 % of adipamide; TPPTS = $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [10n], the activity displayed by $[(\text{dippe})\text{Ni}^0]$ was clearly deemed smaller. This however was greatly improved when the PTSA co-catalyst was used, increasing complete selectivity to adipamide (vide infra in maintext).
- [25] M.J. Caulfield, G.G. Qiao, D.H. Solomon, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3067–3083.

[26] A report addressing the degradation of poly[1,3-phenylenebis(methylene)adipamide] (MXD-6) to a carbonaceous residue, accompanied by evolution of various types of gases such as carbon monoxide or carbon dioxide, implying decarbonylation of the polymer at a temperatures between 235 (melting point) and 300 °C, has been published in: C. Shimasaki, H. Sanagi, A. Unishi, H. Notoya, E. Tsukurimichi, T. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 983–989.

[27] The protonation of η^2 -coordinated nitriles to a tungsten compound using Brønsted acids among other electrophiles has been reported, in: E.C. Lis Jr., D.A. Delafuente, Y. Lin, C.J. Mocella, M.A. Todd, W. Liu, M. Sabat, W.H. Myers, W.D. Harman, *Organometallics* 25 (2006) 5051–5058.

[28] p-toluenesulfonic acid monohydrate, MSDS sheet: Aldrich MSDS 1, 1714:D

Stoichiometric activation of X–H (X = C, N, O) bonds
using $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ and catalytic hydration of acetonitrile
using its peroxo derivative, $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$.

Marco G. Crestani,[†] Alan M. Kenwright, Andrei S. Batsanov, Judith A. K. Howard,
Todd B. Marder,^{*†} and Juventino J. Garcia.^{*†}

*Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510.
Mexico and Department of Chemistry, Durham University, South Road, Durham, DH1
3LE, U.K.*

Abstract.

The stoichiometric activation of X–H (X = C, N, O) bonds using $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**1**) was undertaken with a variety of substrates containing an additional nitrile group. The cleavage of the X–H bonds occurred selectively over the coordination of the –CN moiety in those substrates and the formation of a number of compounds derived from the corresponding oxidative addition reaction, such as *cis*- $[\text{Ir}(\text{H})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**2**), *cis*- $[\text{Ir}(\text{D})(\eta^1\text{-CD}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**3**), *cis*- $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^1\text{-N-1-(NH)-4-(CN)-benzene})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**5**) and *cis*- $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^1\text{-O-4-(CN)-benzene})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**6**) was confirmed to take place in solution. In the case of **6**, an equilibrium of species was found to lead to the formation of *trans*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\text{PMe}_3)_4][\text{OPhCN}]$ (**8**) as a result of anion exchange. Reaction with acetamide was also undertaken in the aim of gaining insight into a nitrile hydration process using iridium(I), the formation of the N–H bond cleavage

product, *cis*-[Ir(H)(κ^1 -N(H)C(O)Me)(PMe₃)₄]Cl (**4**) determined thereof. The peroxo compound derived from **1**, [Ir(O₂)(PMe₃)₄]Cl (**9**), was prepared and used as a catalyst precursor for the hydration of acetonitrile using the protiated and deuterated mixtures of substrates, MeCN/H₂O (**A**), MeCN/D₂O (**B**), MeCN-*d*₃/H₂O (**C**) and MeCN-*d*₃/D₂O (**D**). Catalysis occurred cleanly at 140 °C towards the production of *d_n*-acetamides, whose formation was monitored by ¹H and ¹³C{¹H} NMR and GC-MS. The ³¹P{¹H} NMR follow up of the deuterated mixtures during catalysis confirmed the *in situ* evolution of phosphine oxide, O=PMe₃, and thus, a rationale for the catalytic cycle invoking oxo and hydroxo intermediates from **9** is proposed in this work. X-ray diffraction studies for compounds **3** (**3**·2H₂O), **4** (**4**·H₂O) and **5** (**5**·MeCN-*d*₃) are provided. In the case of **8**, a solid state structure depicting a monoanion of the type, {(NCC₆H₄O)₂H}⁻, (**8a**) is presented and in the case of **9**, two pseudo-polymorphs (**9a** and **9b**) are depicted. Crystallization of [Ir(PMe₃)₄][BPh₄] (**10**) of was also attempted in this work (**10**·½THF), the corresponding X-ray diffraction study for this compound also included.

Introduction.

The catalytic hydration of nitriles to amides remains a challenging goal for modern synthetic chemistry.^[1] The conversion of nitriles into amides by conventional acid-base strategies usually require harsh conditions^[2] and remains highly unpractical for most purposes due to conversion and selectivity issues on one part,^[3] and even more so, to serious concerns regarding the extensive formation of salts that result from the neutralization of the reaction media, which may account to even ~70 wt% of total wastes.^[4] The development of catalytic reactions that use transition-metal complexes under neutral and mild conditions has been proposed as a particularly important

alternative for the nitrile hydration process^[4, 5] concerning these issues, and a considerable amount of effort has been made.^[1b] The majority of these efforts however, have not succeeded in achieving catalysis^[6] and as a result, most of the existing literature concerning transition-metal driven hydration of nitriles still refers to stoichiometric reactions.^[1a, b]

During the last years, our group has become deeply involved in the chemistry of organonitriles using nickel.^[7] The activation of $-CN$ bonds occurs readily in the presence of inorganic moieties of the type $[(L_2)Ni]$ (L = chelating alkyl-diphosphine) and in this instance, the formation of organometallic compounds depicting a *side-on*, η^2 -coordination of the $-CN$ function^[8] to nickel(0) has been well established by spectroscopic and structural studies involving X-ray crystallography of an extensive number of compounds bearing aryl-,^[7i, j] heteroaryl-,^[7i] and alkyl-substituents.^[7g] The reactivity of the coordinated nitriles towards the addition of water, was undertaken thereof,^[7d, e] and as a result we have recently demonstrated the feasibility of a catalytic process using nickel(0) catalysts in the hydration of an benzo- and acetonitrile,^[7e] and the aryl-dinitriles 1,2-, 1,3- and 1,4-terephthalonitrile.^[7d] The C-CN bond cleavage^[9] of aryl- and hetero-aryl cyanides^[7i, j] has also been encountered under mild heating and from it, the chemistry around nickel(II) complexes in C-CN isomerization reactions has also been studied by our group,^[7a-c, 7f-j] the relevance of the latter activation connected to the fact that intermediates of this type have been proposed in the selective functionalization of organonitriles in cross-coupling reactions^[10] and cycloaddition of nitriles.^[11] In the case of the alkyl cyanides, the oxidative addition of the C-CN bond to

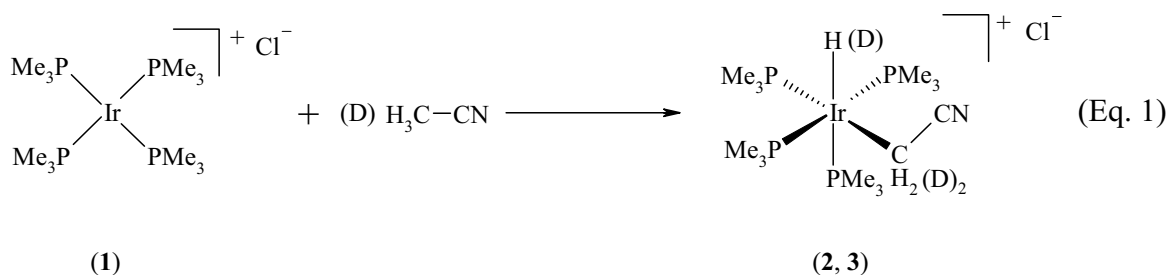
nickel(0) is strongly dependent on the chain length and its degree of ramification and can even be inhibited when large substituents, such as adamantane nitrile are selected.^[12]

In our growing interest concerning the catalytic hydration of nitriles,^[7d, e] we recently undertook a series of studies attempting to gain particular insight in mechanistic details of the catalytic cycle proposed to be undergone by [(L₂)Ni] systems.^[7e] A related study concerning the preparation of η²-coordinated imines of formula [(dippe)Ni(η²-C(Ph)(H)=N(R))] (R = fluorinated benzene ring),^[13] resembling an [(L₂)Ni(η²-C(R)(OH)=NH)] intermediate proposed in the catalytic hydration process, a result of the *N,N*-dihydro-C-oxo-biaddition of water.^[2, 14] We then decided to also explore other alternatives for the study of this reaction, and foresaw the use of iridium systems to be worthwhile trying, albeit inspired by previous results using both rhodium^[15] and iridium,^[16] reported by the groups of Brookhart and Bergman concerning the activation of nitriles similarly to the ones using nickel by our group.^[7] Of additional relevance, the direct synthesis of iridium(III) carboxamides with formula [Cp* (PMe₃)Ir(Ph)(κ¹-N(H)C(O)R)] has also been described to occur by Bergman via a bimetallic reaction between [Cp* (PMe₃)Ir(Ph)(OH)] and [Cp* (PMe₃)Ir(Ph)(κ¹-N,C-R)],^[17] the formation of the latter compound observed to occur as a result of reaction between [Cp* (PMe₃)Ir(Ph)(OTf)] (OTf = -O₃SCF₃) and a number of aromatic (R = -C₆H₄CH₃, -C₆H₅, and -C₆H₄CF₃) and aliphatic (R = CH₃, CH(Ph)₂) nitriles. A competence for C-H activation was observed to take place when attempting direct hydration of acetonitrile, the use of [Cp* (PMe₃)Ir(Ph)(OH)] in the additional presence of acetamide although showing the C-H bond activation to be overcome by the N-H bond cleavage: the iridium carboxamide, [Cp* (PMe₃)Ir(Ph)(κ¹-N(H)C(O)Me)] and a stoichiometric amount of

water, obtained selectively under these conditions. The activation of the Ir–N bond is envisaged as representing the final step of the overall metal-mediated or catalytic conversion of an organonitrile into a free carboxamide, and thus the synthesis of these intermediates is relevant. In the latter case however, formation of free carboxamides was not achieved in catalysis even if using excess water and high temperatures and thus, protonolysis of bound carboxamides using HCl was therefore required to access the free amides. In the current work, we envisioned the use of $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**1**) to be of potential use in the study of the nitrile hydration reaction and thereby explored the effect that the four phosphines have in reactivity as opposed to a more electrophilic peroxo compound $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**9**). We have obtained relevant information that point the latter compound to be a useful catalyst precursor for the hydration of acetonitrile using stoichiometric amounts of water and acetonitrile at a low charge of pre-catalyst (0.1 mole percent, *vide infra*) and present now our findings in this chemistry.

Results and Discussion.

Reactions of $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (1**) with acetonitrile or acetonitrile- d_3 : oxidative addition of C–H or C–D bonds.** Reaction of $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**1**) in the presence of acetonitrile or acetonitrile- d_3 resulted in the stoichiometric formation of the C–H or C–D oxidative addition products, *cis*- $[\text{Ir}(\text{H})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**2**) and *cis*- $[\text{Ir}(\text{D})(\eta^1\text{-CD}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**3**), at room temperature (Eq. 1).



In both cases, the stoichiometric activation of the corresponding C–H or C–D bond occurred in preference to the coordination of the –CN moiety, the two hydrido σ -alkyl compounds **2** and **3** been obtained as air stable white solids in high purity and acceptable yield (56 and 54 %), after recrystallisation from neat acetonitrile or acetonitrile- d_3 solutions, using toluene.^[18] Additionally, they display NMR spectra which are complementary to each other; a considerable amount of structural insight been gained upon their comparison. Tables 1 and 2 summarize the more relevant NMR data found for these compounds.

Table 1. Selected NMR data for compound **2**.

^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	^{31}P	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
δ 1.27 (–CH ₂ CN) (<i>tddd</i> , $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 9$ Hz, $J_3 = 6$ Hz, $J_4 = 3$ Hz)	δ -32.9 (–CH ₂ –) (<i>ddd</i> , $J_1 = {}^2J_{\text{C-P-trans}} = 60$ Hz, $J_2 = {}^2J_{\text{C-P-cis-a}} = 5$ Hz, ${}^2J_{\text{C-P-cis-b}} = 2.3$ Hz)	δ -53.4 (<i>trans</i> –PMe ₃) (<i>br m</i>)	δ -53.4 (<i>trans</i> –PMe ₃) (<i>t</i> , $J = 19.9$ Hz)
δ -13.2 (Ir–H) (<i>ddt</i> , $J_1 = {}^2J_{\text{H-P-trans}} = 132$ Hz, $J_2 = {}^2J_{\text{H-P-cis-a}} = 21$ Hz, $J_3 = {}^2J_{\text{H-P-cis-b}} = 16$ Hz)	δ 133.24 (–CN) (<i>ddd</i> , $J_1 = {}^3J_{\text{C-P-trans}} = 10.7$ Hz, $J_2 = {}^3J_{\text{C-P-cis-a}} = 3$ Hz, $J_3 = {}^3J_{\text{C-P-cis-b}} = 1.7$ Hz)	δ -59.2 (<i>trans</i> to –CH ₂ CN) (<i>br m</i> , PMe ₃)	δ -59.2 (PMe ₃ <i>trans</i> to –CH ₂ CN) (<i>dt</i> , $J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 19.9$ Hz)
		δ -60.5 (PMe ₃ <i>trans</i> to hydride) (<i>br d</i> , ${}^2J_{\text{P-H-trans}} = 132$ Hz)	δ -60.5 (PMe ₃ <i>trans</i> to hydride) (<i>dt</i> , $J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 19.9$ Hz, $J_3 = 4.9$ Hz)

Table 2. Selected NMR data for compound **3**.

$^2\text{H}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	^{31}P	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H} + ^2\text{H}\}$
δ 1.23 ($-\text{CD}_2-$) (<i>br s</i>)	δ -32.9 ($-\text{CD}_2-$) (<i>br m</i>)	δ -52.5 (<i>trans</i> - PMe_3) (<i>br m</i>)	δ -52.5 (<i>trans</i> - PMe_3) (<i>t</i> , $J = 19.5$ Hz)	δ -52.5 (<i>trans</i> - PMe_3) (<i>t</i> , $J = 19.5$ Hz)
δ -13.1 (Ir-D) (<i>br dq</i> , $^2J_{\text{D-P-trans}} =$ 20.5 Hz, $^2J_{\text{D-P-cis}} =$ 2.6 Hz)	δ 133.2 ($-\text{CN}$) (<i>dd</i> , $J_1 = ^3J_{\text{C-P-trans}} =$ 10.5 Hz, $J_2 = 3.2$ Hz)	δ -58.3 (PMe_3 <i>trans</i> to $-\text{CD}_2\text{CN}$) (<i>br m</i>)	δ -58.3 (PMe_3 <i>trans</i> to $-\text{CD}_2\text{CN}$) (<i>q</i> , $J = 19.5$ Hz)	δ -58.3 (PMe_3 <i>trans</i> to $-\text{CD}_2\text{CN}$) (<i>q</i> , $J = 19.5$ Hz)
		δ -59.6 (PMe_3 <i>trans</i> to deuteride) (<i>br m</i>)	δ -59.6 (PMe_3 <i>trans</i> to deuteride) (<i>tq</i> , $J^f = 75$ Hz, $J^g =$ 19.5 Hz)	δ -59.7 (PMe_3 <i>trans</i> to deuteride) (<i>q</i> , $J = 19.5$ Hz)

The two compounds exhibit an octahedral arrangement of atoms around the iridium(III) centers, the corresponding hydride (^1H NMR: δ -13.2, *ddt*, $^2J_{\text{H-P-trans}} = 132$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis-a}} = 21$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis-b}} = 16$ Hz) and deuteride moieties ($^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ NMR: δ -13.1, *br dq*, $^2J_{\text{D-P-trans}} = 20.5$ Hz, $^2J_{\text{D-P-cis}} = 2.6$ Hz), occupying the apical positions in *cis* geometry with respect to the coordinated alkyl ligands, $-\text{CH}_2\text{CN}$ or $-\text{CD}_2\text{CN}$, consistent with an oxidative addition process. The ^1H NMR signal for the hydride in **2** appeared as a doublet of doublet of triplets (*ddt*, $J_1 = ^2J_{\text{H-P-trans}} = 132$ Hz, $J_2 = ^2J_{\text{H-P-cis-a}} = 21$ Hz, $J_3 = ^2J_{\text{H-P-cis-b}} = 16$ Hz), centered at -13 ppm; the signal for the deuteride moiety in **3**, as a broad doublet of quartets (*br dq*, $^2J_{\text{D-P-trans}} = 20.5$ Hz, $^2J_{\text{D-P-cis}} = 2.6$ Hz) at the same chemical shift in the corresponding $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum.^[19] The multiplicities of the Ir-H/Ir-D signals are consistent with the coupling of each of these with three phosphorus environments in the corresponding molecules; the magnitude of the $^2J(\text{D,P})_{\text{trans}}$ constant

in **3** being approximately a sixth of the ${}^2J(\text{H,P})_{\text{trans}}$ in **2**, according to normal relationships reported for these isotopes.^[20] The coordinated alkyl ligand $-\text{CH}_2\text{CN}$ (δ 1.27, *tddd*, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 9$ Hz, $J_3 = 6$ Hz, $J_4 = 3$ Hz) in **2**, also showed a complex multiplicity in the corresponding ${}^1\text{H}$ NMR spectra (in the case of $-\text{CD}_2\text{CN}$, appearing as broad singlet), the latter features being consistent with residual ${}^3J(\text{H,P})$ to all phosphorus environments. The multiplicity of the signal is affected as well by the disposition of the protons at both sides of a symmetry plane that bisects the molecule (or deuterons in the case of **3**) resulting in the apparent coupling with four different phosphorus environments. Figure 1 illustrates the latter conclusion for compounds **2** and **3**.

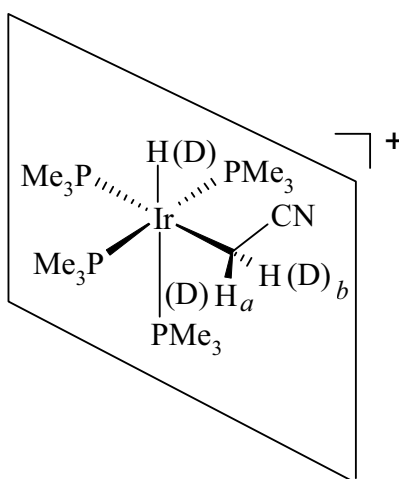


Figure 1. Symmetry plane bisecting cations **2** and **3**.

The ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ NMR spectra of these compounds showed the bound σ -alkyl moieties to display the same chemical shifts, the $-\text{CH}(\text{D})_2-$ moieties appearing as shielded multiplets at δ -32.9; the $-\text{CN}$ moieties in both **2** and **3**, appearing as multiplets centered at δ 133.2, slightly deshielded from the corresponding signal in free acetonitrile (δ 116.86, *s*), in consistency with the σ -donating character of these ligands.

The complete spectroscopic characterization of compounds **2** and **3** was achieved by means of ^{31}P and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR; compound **3** additionally characterized by $^{31}\text{P}\{^1\text{H} + ^2\text{H}\}$ NMR (Tables 2 and 3). The ^{31}P and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of both compounds was consistent with the prevalence of three phosphorus environments arranged in an octahedral geometry, the presence of mutually *trans* phosphines determined by the apparition of a triplet centered at $\sim \delta$ -53 with coupling constants $^2J(\text{P},\text{P})$ of 19.9 Hz, in consistency with the coupling to other two phosphorus environments. The NMR signal for the phosphine *trans* to $-\text{CH}_2\text{CN}$ ó $-\text{CD}_2\text{CN}$ was obtained either as a doublet of triplets (*dt*; **2**) or a quartet (*q*; **3**) centered at $\sim \delta$ -59, respectively; the phosphine *trans* to the hydride or deuteride ligand in these compounds, appearing either as a doublet of triplets of doublets (*ddd*; PMe_3 *trans* to Ir–H) or a quartet (PMe_3 *trans* to Ir–D), at \sim -60 ppm. In the case of **2**, this last signal appeared split in the ^{31}P NMR spectrum as a doublet with $^2J(\text{P},\text{H})_{\text{trans}}$ of 132 Hz, an exact match of the $^2J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}}$ coupling constant obtained from ^1H NMR spectrum. In the case of **3** however, the ^{31}P NMR spectrum of the compound exhibited a single broad multiplet for this phosphine, instead; the lack of splitting being caused presumably, by the smaller value of the $^2J(\text{P},\text{D})_{\text{trans}}$ coupling constant, when compared to $^2J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}}$. Noteworthy, the progressive acquisition of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}+^2\text{H}\}$ NMR spectra of compound **3** allowed an increasingly striking simplification of the signal's complexity (illustrated in Figure 2), the multiplet associated to the phosphine *trans* to Ir–D resolving into a well defined quartet with $^2J(\text{P},\text{P})$ of 19.5 Hz.

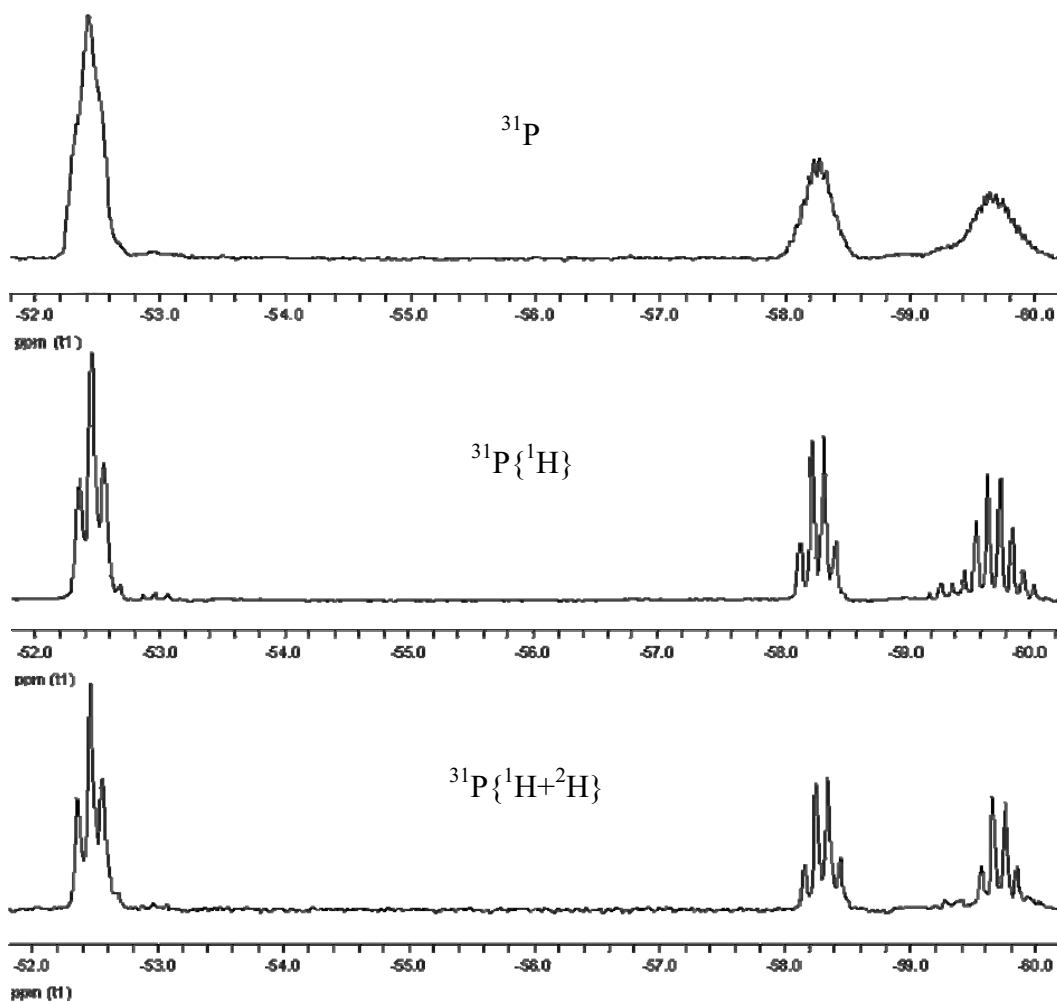


Figure 2. (a) ^{31}P (upper), (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (middle) and (c) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}+^2\text{H}\}$ (bottom) NMR spectra of compound **3**, at 25 °C.

The octahedral arrangement of atoms around iridium in compound **3** was confirmed by X-ray diffraction studies performed over single crystals of this compound (the complete set of crystallographic data included in Table A of S.I. section). Figure 3 shows the ORTEP drawing of **3**, displaying thermal ellipsoids at the 50 % probability level.

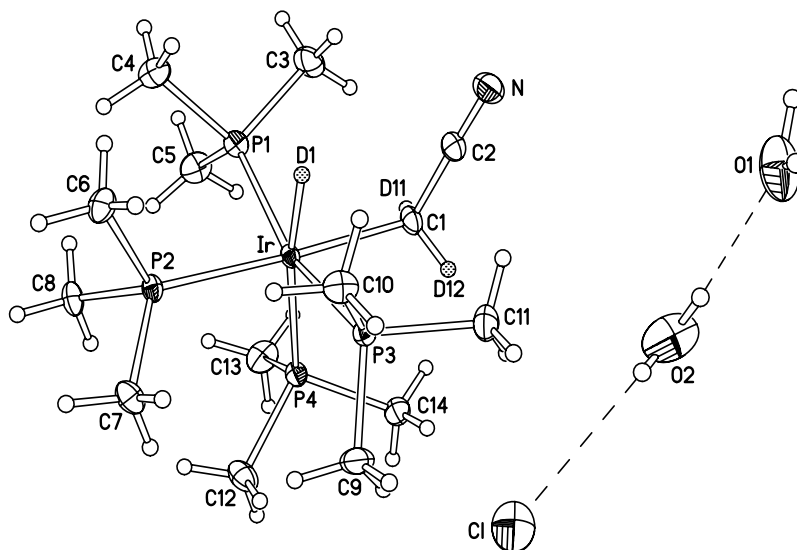


Figure 3. ORTEP drawing of compound **3** ($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) at the 50 % probability level. Selected bond distances (\AA): Ir–D(1) = 1.49(4), Ir–C(1) = 2.177(3), C(1)–C(2) = 1.451(4), N–C(2) = 1.147(4), Ir–P(1) = 2.3536(9), Ir–P(2) = 2.3254(8), Ir–P(3) = 2.3447(8), Ir–P(4) = 2.3897(9). Selected angles (deg): C(2)–C(1)–Ir = 113.69(19), D(11)–C(1)–D(12) = 105(3); C(1)–Ir–D(1) = 84.6(16), P(3)–Ir–D(1) = 82.8(16), C(1)–Ir–P(3) = 87.75(9), P(2)–Ir–P(1) = 91.05(3).

The asymmetric unit of the cell of **3** included two water molecules apart from the complex cation and the chloride; an infinite hydrogen-bonded double chain (ribbon) parallel to the crystal axis x , been formed among the water molecules and the chloride ion.^[21] Figure 4 illustrates the latter hydrogen-bonded network that results.

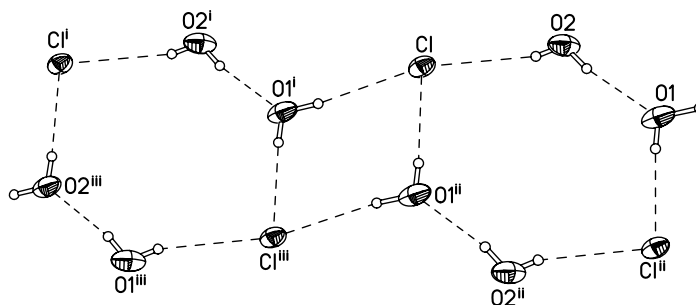
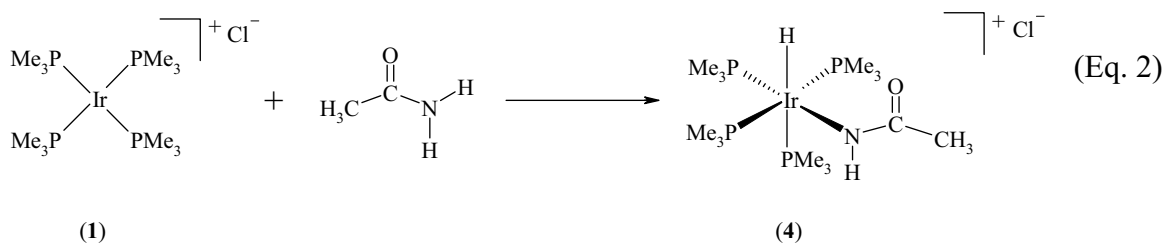


Figure 4. Details of the hydrogen bonding network involving the Cl anion and two water molecules. H \cdots Cl bond distance, 2.793 \AA .

The complex cation showed a distorted *cis*-octahedral coordination around the iridium atom consistent with prior conclusions based on spectroscopic analyses; the structure of this compound exhibiting a rough local mirror symmetry (plane '*m*') through the Ir, P(2), P(4) and C(1) atoms. The position of the deuteride was revealed in the electron density map (refined by least squares) to lie in this plane within experimental error; the Ir–D(1) bond distance (1.49(4) Å) being clearly the shortest as expected for an M–D bond. The Ir–P(4) bond (2.3897(9) Å) in this complex, appeared lengthened as a result of the *trans* influence of the deuteride; the mutually *trans* phosphines appearing at a shorter distance of ~2.35 Å, considered *neutral* with respect to the other two phosphines. The Ir–P(2) bond (2.3254(8) Å) exhibited the shortest length from the series, a result of electron density donation from the –CD₂CN ligand. The C(1)–C(2)N group depicted a *syn* geometry with respect to the deuteride ligand, rotated 9° from the mirror plane '*m*' towards the P(3) ligand. The C–CN bond (1.451(4) Å) was found to be slightly shorter than that encountered in related alkyl derivatives exhibiting a CH₂–CN moiety (mean, 1.465(7) Å), the M–C bond distance (2.177(3) Å) found to be reciprocally longer: e.g., [Ir(H)(Me)(PMe₃)₄][CpMo(CO)₃] (2.04(2) Å),^[22] [Ir(H)(η¹–CH₂OH)(PMe₃)₄][PF₆] (2.134(5) Å),^[23] or even the anionic iridium compound, PPN[Ir(η¹–CH₂CN)₂(CO)₂] (2.138(8) Å);^[24] the latter data suggesting a weaker σ-donating character of the bound –CD₂CN ligand in **3**.

Reaction of [Ir(PMe₃)₄]Cl (1**) with acetamide: stoichiometric oxidative addition of N–H bond.** Reactivity of **1** in the presence of acetamide resulted in the selective stoichiometric oxidative addition of the N–H bond of the latter at room temperature, in

THF suspension (Eq. 2); the preferential cleavage of the N–H over the C–H bond in the same molecule, envisioned as a relevant result.^[17]



In the ^1H NMR spectrum, compound **4** exhibited a broad signal centered in δ 3.9 ($-\text{N}(\text{H})-$) and a sharp singlet at δ 1.95 ($-\text{Me}$), the two signals being consistent a bound amido ligand with the uncoordinated methyl pointing away from the metal. The chemical shift for the $-\text{N}(\text{H})-$ fragment appeared shielded with respect to the $-\text{NH}_2$ protons in free acetamide (δ 6.1, 5.9), consistent with a metallic carboxamide; the presence of the hydride resulting from the oxidative addition of the N–H bond of acetamide appearing as a broad doublet centered at δ -11.3 with $^2J(\text{H},\text{P})_{\text{trans}}$ coupling constant of 143 Hz, slightly greater than the one encountered in compound **1**. The presence of the carbonyl within this compound was determined by $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, a broad doublet appearing at δ 175.2 ($^3J_{\text{C}-\text{P-trans}} = 3.8$ Hz), suggesting a small degree of coupling to phosphorus. The signal resulting from the methyl moiety (δ 25.7) also exhibited a small degree of coupling, the latter been split as a doublet ($^4J_{\text{C}-\text{P-trans}} = 4.7$ Hz). Analysis of the ^{31}P and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **4** confirmed the presence three phosphorus environments as expected for an octahedral compound, the corresponding signals been located at δ -45.7 (*m*, mutually *trans* phosphines), -56.6 (PMe_3 *trans* to $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Me}$) and -57.3 (PMe_3 *trans* to hydride), appearing as broad multiplets even after proton-decoupling; the signals for the

phosphines *trans* to the apical hydride and the acetamido ligand, additionally found to exhibit a partial overlap.

A solid state structure of compound **4**, with a co-crystallized water molecule in the asymmetric unit was obtained by X-ray diffraction studies (Figure 4); the details for this determination included in Table A of S.I. section.

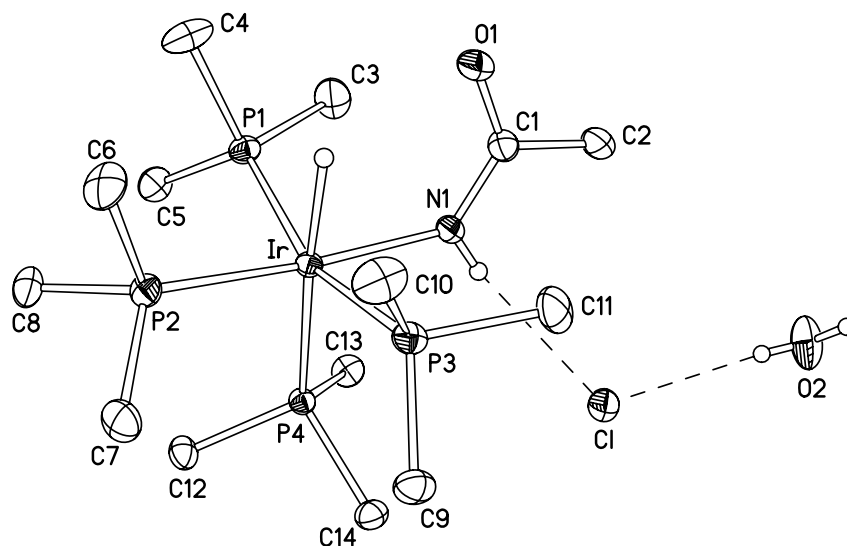
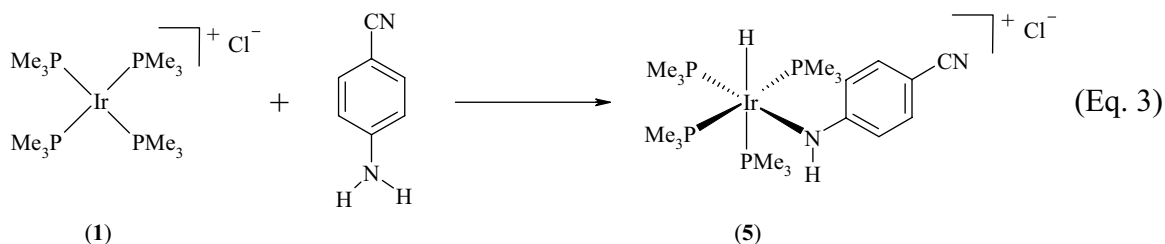


Figure 4. ORTEP of compound **4** (**4**·H₂O) at the 50 % probability level. Selected bond distances (Å): Ir–H(0) = 1.64(3), Ir–N(1) = 2.0980(18), N(1)–C(1) = 1.322(3), O(1)–C(1) = 1.262(3), Ir–P(1) = 2.3388(7), Ir–P(2) = 2.2975(6), Ir–P(3) = 2.3564(7), Ir–P(4) = 2.3969(6). Selected angles (deg): N(1)–Ir–H(0) = 86.4(10), P(3)–Ir–H(0) = 79.2(9), N(1)–Ir–P(3) = 85.14(5), P(2)–Ir–P(1) = 93.39(2).

Compound **4** exhibits a distorted octahedral geometry around the iridium atom similarly to **3**: the complex cation also showing a mirror plane '*m*', through the Ir, P(2), P(4) and N(1) atoms, the planar –N(H)C(O)Me ligand forming a dihedral angle of 15° with the '*m*' plane, in *cis* configuration with respect to the apical hydride in *syn* orientation as consistent with the oxidative addition of the N–H bond of acetamide. Analysis of the remaining bond distances around the iridium center follows the same

trends discussed for **3**, the Ir–N(1) bond (2.0980(18) Å) being only slightly shorter than the Ir–C(1) (2.177(3) Å) in the latter compound; in fact, very similar to the one encountered in [Cp* (PMe₃)Ir(Ph)(κ¹-N(H)C(O)C₆H₄CH₃)] (Ir–N = 2.100(3) Å),^[17] which is to the best of our knowledge, the only other available reported structure of an iridium carboxamide.^[25] When compared to [(Tp)Ru(PPh₃)(H₂O)(κ¹-NHC(O)Me)] (Tp = hydro(trispyrazolyl)borate),^[25a] reported very recently, notable similarities were also encountered: the M–N (2.0769(17) Å), N–C (1.303(3) Å) and C–O (1.268(3) Å) bond distances, found to fit very well with those of **4**. The two structures display longer M–N and N–C bond distances than those of the corresponding imido analogue, *cis*-[Ru(κ¹-NCMe)(py)(bpy)₂]²⁺ (py = pyridine, bpy = bipyridine; Ru–N = 2.034(7) Å, N–C = 1.11(1) Å),^[26] and in that regard, a nomenclature describing them as amido compounds seemed accurate. The N(1)–C(1) (1.322(3) Å) and C(1)–O(1) (1.262(3) Å) of **4** were also compared against MeC(O)NHR structures, such as that of 1-acetamidoadamantane (1.345(2) and 1.235(2) Å)^[27] or 1-acetamido-4-fluorocubane (1.336(1) and 1.234(1) Å),^[28] which showed these to be longer and shorter than the respective ones in those compounds and in this instance, a preference for the amido ligand to adopt a resonant form of the type, ⁺N=C–O⁻, was concluded thereof.

Reaction of [Ir(PMe₃)₄]Cl (1**) with *p*-aminobenzonitrile: stoichiometric oxidative addition of N–H bond.** Reaction of **1** with *p*-aminobenzonitrile resulted in the selective stoichiometric oxidative addition of the N–H bond of the latter, at room temperature (Eq. 3).



The aim of this reaction however, was not meant for the cleavage of the N–H bond to be studied in the beginning;^[29] the purpose of the study intending to establish the feasibility of achieving coordination of a –CN bond to iridium(I) using a series of *p*-substituted benzonitriles, *p*-XC₆H₄CN, (X = F, Me, MeO, and NH₂), with increasingly negative Hammett σ_p values,^[71] ruling out the oxidative addition of α -protons (i.e., those of acetonitrile, *vide supra*). From these, only *p*-aminobenzonitrile exhibited any reactivity at room temperature, the outcome of it being the cleavage of the N–H bond of the amine moiety, the latter being a clear proof of the greater stability that the oxidative addition process must exhibit over –CN coordination when undergoing reaction with **1**.

In the ¹H NMR spectrum, the coordinated –N(H)– fragment of **5** appeared as a broad singlet centered at δ 2.0, high field from the respective one in the free ligand (δ 4.3, –NH₂); the corresponding hydride located as a doublet of quartets at δ -11.52 ($^2J_{\text{H-P-trans}} = 139$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 18.4$ Hz). The aromatic protons in **5** appeared as doublets of doublets at δ 7.23 (*dd*, $J_1 = 8.8$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), 7.01 (*dd*, $J_1 = 8.8$ Hz, $J_2 = 2$ Hz), 6.6 (*dd*, $J = 8.8$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz), 6.51 (*dd*, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz), unlike to the free ligand, which showed only two different proton environments at δ 7.35 (*d*, $J = 8.8$ Hz) and 6.62 (*d*, $J = 8.8$ Hz); the differentiation of the latter protons, a clear consequence of the coordination of the –N(H)C₆H₄CN moiety.

The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the compound was consistent with that conclusion, four distinct singlets in the aromatic region, at δ 135.1, 133.7, 115.6 and 115.2, assigned to the $-\text{CH}$ protons in the coordinated $-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ligand. The *ipso* carbons were assigned at δ 161.7 (*s*, *ipso*- $\text{N}(\text{H})$) and 91.5 (*s*, *ipso*- CN) and the signal for the uncoordinated $-\text{CN}$ ligand was assigned to a singlet at δ 123.2. In the case of the *ipso*- $\text{N}(\text{H})$ carbon, the large deshielding exhibited by its carbon signal is consistent with a coordination of the ligand through the amido moiety; the chemical shifts of the *ipso*- CN and $-\text{CN}$ carbons found to lay very close to those of the free $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ (δ 99.5 and 120.4), clearly pointing away from the IrP_4 moiety. The ^{31}P and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **5** completed the characterization of the latter compound; the three phosphorus environments in such compound displaying broad signals in either spectroscopy. In particular, the phosphine *trans* to the apical hydride was obtained split as a broad doublet centered at δ -55.8 ($^2J_{\text{P-H-trans}} = 139$ Hz), the other two phosphines displaying broad multiplets at δ -45 (*trans*- PMe_3) and -57.3 (PMe_3 *trans* to $-\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

A solid state structure of compound **5** was obtained using single-crystal X-ray diffraction (Figure 5; complete set of crystallographic data included in Table A of S.I. section); the asymmetric unit of the cell depicting an acetonitrile molecule weakly interacting with the chloride ion ($\text{D}\cdots\text{Cl}$ 2.69 Å)..

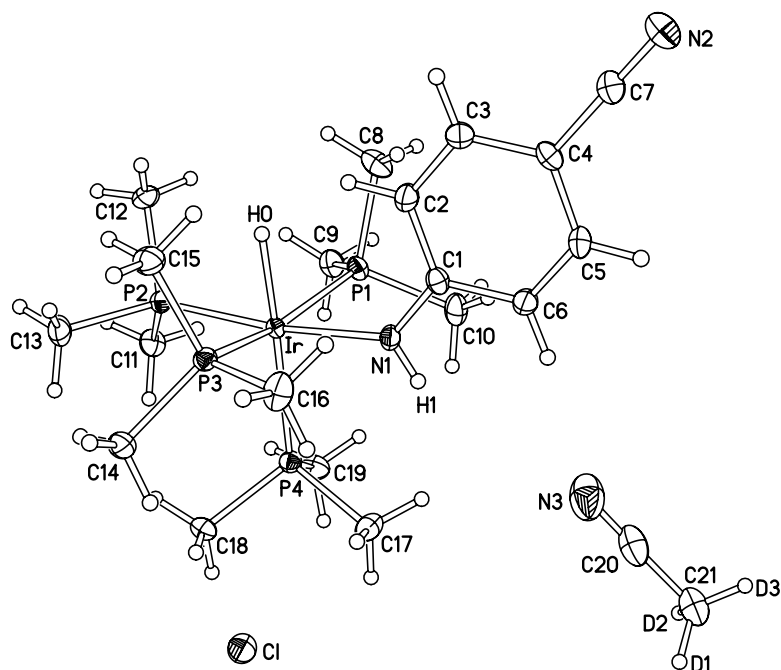


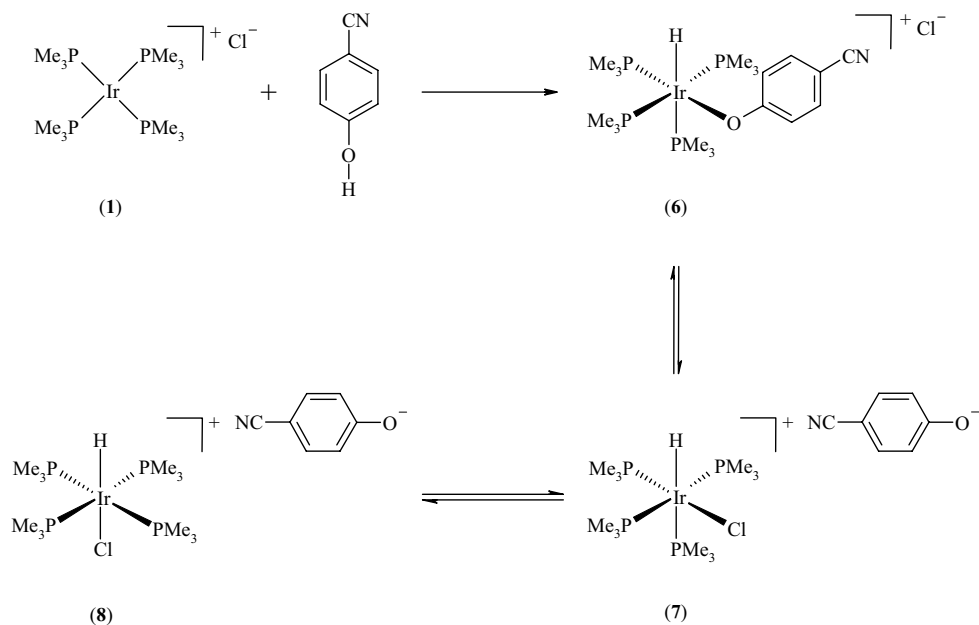
Figure 5. ORTEP of compound **5** (**5**-MeCN- d_3) at the 50 % probability level. Selected bond distances (Å): Ir–H(0) = 1.6100, Ir–N(1) = 2.121(2), N(1)–C(1) = 1.354(3), Ir–P(1) = 2.3428(8), Ir–P(2) = 2.2966(8), Ir–P(3) = 2.3491(8), Ir–P(4) = 2.3817(9), C(2)–C(3) = 1.379(3), C(5)–C(6) = 1.375(3), C(4)–C(7) = 1.433(3), N(2)–C(7) = 1.149(3). Selected angles (deg): C(1)–N(1)–Ir = 132.94(19), H(0)–Ir–N(1) = 90.51(6), H(0)–Ir–P(3) = 80.292(17), N(1)–Ir–P(3) = 86.19(6), P(2)–Ir–P(1) = 94.48(3).

The Ir–N(1) (2.121(2) Å) bond distance in **5** appears as the second shortest after Ir–H(0); the analysis over the Ir–P bonds compared also with those in compounds **3** and **4**, consistent with the succession, H/D > PMe₃ > CH₂CN > NRR', according to the *trans* influence of the coordinated ligands. A mirror plane '*m*' passes through the Ir, P(2), P(4) and N(1) atoms, similarly to those compounds; the angle between the '*m*' plane and the benzene ring plane being equal to 10°; the coordination plane of the N(1) atom inclined to these planes by 4° and 6°, respectively. The benzene ring in **5** showed significant quinoid distortion,^[30] the C(2)–C(3) (1.379(3) Å) and C(5)–C(6) (1.375(3) Å) bonds being *ca.* 0.03 Å shorter than the remaining four (mean 1.377(3) Å vs. 1.410(4) Å). To

the best of our knowledge, the only other structurally characterized *p*-NC-C₆H₄-NHR derivative with an unconjugated R group, bis(4-cyanophenyl)cyclohexane-diamine,^[31] shows a similar difference in the ring bond distances ($\Delta = 0.031$, e.s.d. 0.005 Å); the C(ar)-NH and C(ar)-CN bond distances (1.362(4) and 1.433(5) Å) being also similar to those in **5** (1.354(3) and 1.433(3) Å). When compared with other structures obtained by direct oxidative addition of an N-H bond of an amine to a late transition metal, the closer available references are the ones informed by (1) Hartwig's group, using the triphenylphosphine-ligated palladium aryl hydroxide dimer, [(PPh₃)(Ph)Pd(μ -OH)]₂, in the presence of *t*-Bu-amine (although, also reacted with other amines), which yielded the dimeric palladium amido complex, {Pd₂(PPh₃)₂Ph₂(μ -OH)(μ -NH-*t*-Bu)},^[29f, h] (2) a second report by Hartwig and Goldman, related to the synthesis of 5- and 6-coordinate PCP iridium pincer compounds such as, [(PCP)Ir(H)(NHPh)] or [(PCP)Ir(H)(κ^1 -N(H)Ph)(CO)] (PCP = η^3 -C₆H₃-2,6-(CH₂PR₂)₂) using aniline,^[29c] and (3) that by Milstein's group, reacting [Ir(PEt₃)₂(C₂H₄)₂Cl] with aniline and norbornylene in *n*-hexane, yielding [Ir(PEt₃)₂{ μ -N-, μ -C-(N(H)PhC₇H₁₀)}(H)(Cl)].^[29a] From these, the 6-coordinate pincer compound, [(PCP)Ir(H)(κ^1 -N(H)Ph)(CO)], has also shown marginal quinoid distortion ($\Delta = 0.018$, e.s.d. 0.003 Å);^[29c] the Ir-N bond (2.142(2) Å) in it occupying the *trans* position to the Ir-C(ar) bond of the pincer ligand and therefore exhibiting slightly longer distance than that of **5** (2.121(2) Å).

Reaction of [Ir(PMe₃)₄]Cl (1**) with *p*-cyanophenol, stoichiometric activation of an O-H bond preceding anion exchange.** Two equivalents of *p*-cyanophenol were added to a stirred THF suspension of compound **1**, at room temperature. The aim of this procedure was to prepare *cis*-[Ir(H)(κ^1 -O-4-(CN)-benzene)(PMe₃)₄]Cl, **6**, envisioned to

provide complementary structural information, comparable with the amido compound, **5**. The reaction was observed to proceed via the oxidative addition of the O–H bond to the iridium(I) compound. However, unlike the experiment involving *p*-aminobenzonitrile, the system with *p*-cyanophenol progressed further into the partial formation of *cis*-[Ir(Cl)(H)(PMe₃)₄][O⁻PhCN] and *trans*-[Ir(Cl)(H)(PMe₃)₄][O⁻PhCN], compounds **7** and **8**, in approximate ratio of 8:1:1 with respect of **6**; the latter been inferred from the HRMS-ES⁺ analysis of the crude reaction mixture.^[32] The HRMS-ES⁺ spectrum showed two distinct isotopic patterns, the one for **6** at *m/z* = 614.17392, whereas that for **7** and **8** depicting the same mass, as a second pattern at the lower *m/z* of 531.11557 Da. The latter compounds however, are clearly distinguishable by ¹H, ³¹P and ³¹P{¹H} NMR and in this instance, the presence of either of them was established on the basis of such techniques. Scheme 1 illustrates the general process that takes place in solution, leading to the formation of these systems.



Scheme 1. Cleavage of the O–H bond of *p*-cyanophenol using **1**, preceding a chloride vs. phenoxide exchange.

In the ^1H NMR spectrum, **5** depicted a *dq* centered at δ -11.04 ($^2J_{\text{H-P-trans}} = 144.5$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 18.5$ Hz) for the bound hydride, whereas compounds **7** and **8** exhibited well separated signals for their own hydrides, at δ -11.8 (*dq*, $^2J_{\text{H-P-trans}} = 148$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 18.5$ Hz) and $-\delta$ 21.66 (*quintet*, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 14.4$ Hz). The aromatic protons of the three species coalesced at room temperature as broad doublets centered at δ 7.35 ($J = 8.5$ Hz) and δ 6.71 ($J = 9$ Hz), clearly a dynamic equilibria taking place in solution. In fact, mass spectrometric analysis of the reaction mixture over time showed the relative ratio of species **7** and **8** to increase with respect to **6**.^[33] In the ^{31}P NMR spectrum, compound **6** displayed a broad multiplet at δ -39.3 for the mutually *trans* phosphines, a very broad doublet centered at δ -45.5 ($^2J_{\text{P-H-trans}} = 144$ Hz), for the phosphine *trans* to the hydride ligand; overlapping with the phosphorus signal for **8** (δ -45.4, *br m*) and a third broad multiplet at δ -46.9 for the phosphine *trans* to the $-\text{OPhCN}$ moiety. In particular for **7**, although it presumably shares very similar chemical shifts with **6** for both the mutually phosphines and that bearing a *trans* position to the apical hydride at δ -39.3 and -45.5 which are likely to overlap, that for the phosphine *trans* to the chloro ligand was determined by the presence of a well resolved triplet of quartets centered at δ -53.4 ($J = 9.8$ Hz), the multiplicity of the latter signal presumably due to the coupling with the chloro ligand occupying the *trans* position in the compound. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the mixture was used to corroborate the previous assignments: compound **6** displaying a partially resolved triplet of doublets at δ -39.34 ($J_1 = 20.4$ Hz, $J_2 = 4.2$ Hz) instead of the broad multiplet observed in the ^{31}P NMR spectrum, for the mutually *trans* phosphines. The signal for the phosphine *trans* to the hydride ligand appeared as a broad and unresolved multiplet at δ -45.5, overlapping with a sharp singlet at δ -45.42, attributed to

the four equivalent phosphines in **8**; the signal for the phosphine *trans* to the bound – OPhCN moiety observed as a partially resolved doublet of triplets at δ -46.87 ($J_1 = 19$ Hz, $J_2 = 5.2$ Hz). In the case of **7**, the multiplicity of the signal attributed to the phosphine *trans* to the chloro ligand was reduced in order as a result of decoupling to the apical hydride; a virtual triplet of quartets of doublets (*tqd*) observed at δ -53.44 ($J_1 = 18.5$ Hz, $J_2 = 5.5$ Hz, $J_3 = 1.6$ Hz), instead of the *tq* depicted in the ^{31}P NMR spectrum. Figure 6 shows the above described for such phosphine.

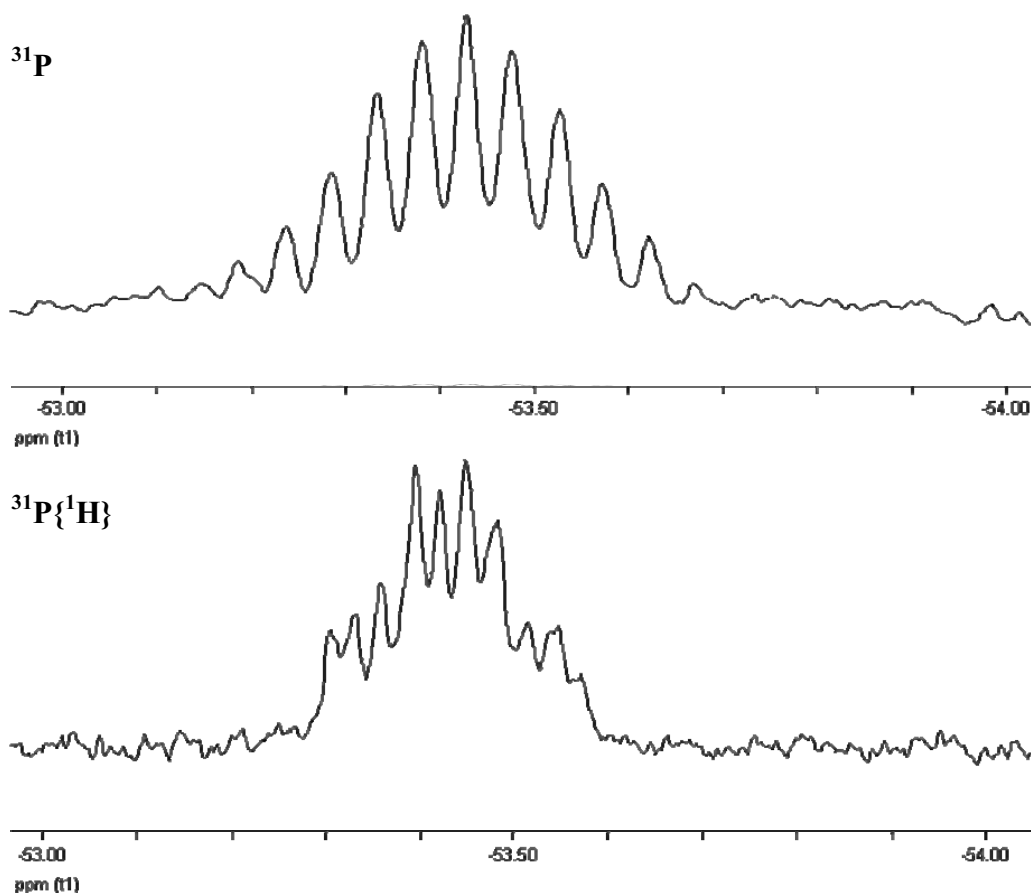


Figure 6. ^{31}P (top) and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (bottom) NMR spectra showing the multiplicity of the signal for the PMe_3 occupying the *trans* position to the chloro ligand, in compound **7**.

Single crystals of **8** suitable for X-ray diffraction studies were successfully obtained from the crude reaction mixture. **Figure 7** shows the ORTEP for this compound,

also exhibiting the phenolic anion stabilized by a second molecule of substrate through hydrogen bonding and a THF molecule (additional details for this determination, included in Table A of S.I. section).

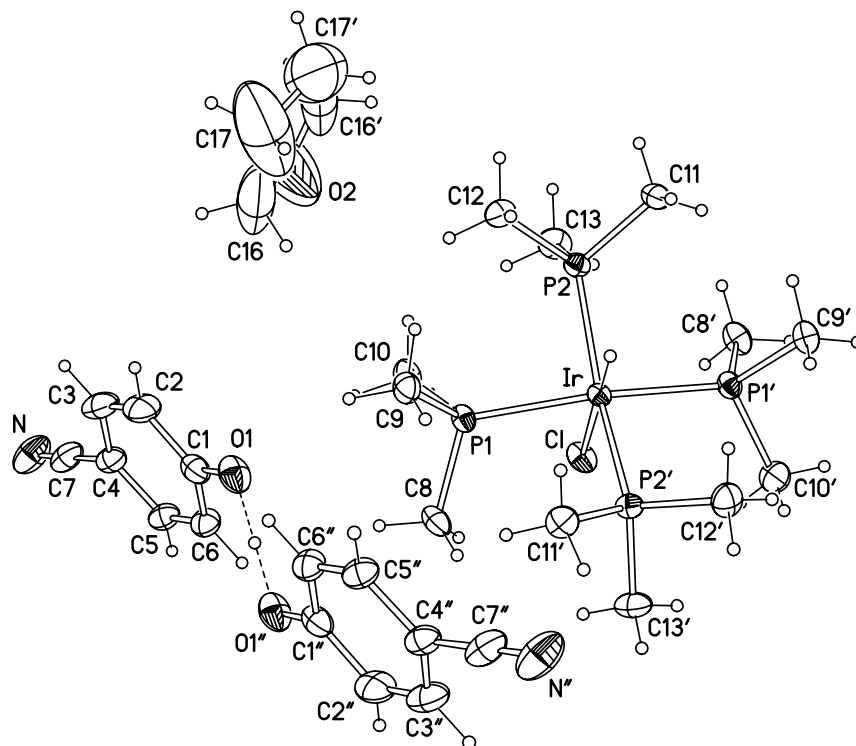


Figure 7. ORTEP of compound **8a** (**8a**·THF) at the 50 % probability level; primed atoms generated by twofold axes, double-primed ones, by an inversion center. Selected bond distances (Å): Ir–H(1) = 1.45(3), Ir–Cl = 2.4950(5), Ir–P(1) = 2.3460(4), Ir–P(1') = 2.3460(4), Ir–P(2) = 2.3290(4), Ir–P(2') = 2.3291(4). Selected angles (deg): P(1)–Ir–P(2) = 91.456(13), P(2)–Ir–P(1') = 90.991(13), P(1)–Ir–Cl = 83.673(9), P(2)–Ir–H(1) = 78.835(17), Cl–Ir–H(1) = 180.00(2).

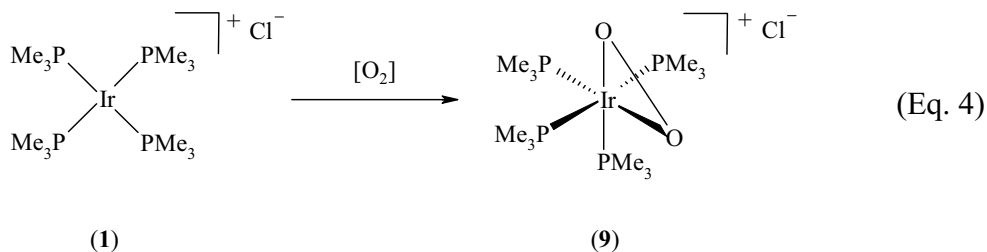
The cation is situated on a crystallographic twofold axis passing through the Ir, Cl and H atoms (the THF molecule of crystallization also located on a crystallographic twofold axis) and thus, it depicts a distorted *trans*-octahedral coordination. The *p*-NCC₆H₄O[−] anion and its symmetrical equivalent *via* an inversion center must be linked by a hydrogen bond and thus, {(NCC₆H₄O)₂H}[−] constitutes a monoanion, as indicated by

the short O...O" distance of 2.438(3) Å, cf. 2.471(5) Å in [PhOHOPh]NBu₄^[34] and 2.44 Å in [(*p*-OC₆H₄O)(*p*-HOC₆H₄OH)](NH₂Et₂)₂.^[35] Indeed, a peak of electron density was located at the inversion center; the latter been successfully refined as a hydrogen atom.

Complex **8a** is the third structurally characterized IrHP₄Cl complex, and the second one with *trans*-configuration, after [HIr(depe)₂Cl]⁺[CH(CN)₂]⁻.^[18b] However, while in the latter complex the angles at Ir deviate little from octahedral, and in the cations of **3–5** the adjacent phosphines are tilted towards the smallest ligand (hydride), in **8a** the four phosphine ligands adopt a peculiar pseudo-tetrahedral arrangement. With respect to a plane perpendicular to the twofold (i.e. Cl–Ir–H) axis and passing through the Ir atom, P(1) and its symmetric equivalent P(1') are tilted by 0.45 Å toward the Cl atom, while P(2) and P(2') are tilted by 0.26 Å toward the hydride ligand. In either case, one methyl group of the phosphine ligand is eclipsed with the ligand (H or Cl) from which the phosphine is tilted away. The structure of **8a** was compared to those of other related compounds depicting iridium in an octahedral arrangement with the hydride and chloro ligands occupying a *trans* geometry; similar structures been found for compounds: a) *anti*-[(Et₃P)₂Ir(Cl)(H)(μ-NH₂)₂Ir(Cl)(H)(PEt₃)₂] (*d*_{Ir-Cl} = 2.504 Å),^[29n] *trans*-[{(R)-(S)-PPF-PPh₂}Ir(Cl)(H){1-μ-NH₂, 6-μ-CH₂-(2-methyl-6-methylene aniline)}] (mean *d*_{Ir-Cl} = 2.54 Å),^[29e] and [H₂Ir(μ²(P)-NCH₂Me)((P)-NMe₂)] (*d*_{Ir-Cl} = 2.488 Å).^[36]

Reaction of [Ir(PMe₃)₄]Cl (1) with dry air, O₂ addition to iridium(I) producing [Ir(O₂)(PMe₃)₄]Cl (9). Compound **9** was prepared bubbling dry air to a bright orange suspension of **1** at -78C for a period of 1h, under the strict exclusion of water. Eq. 4 illustrates the reaction undergone; the formation of d⁶-complexes with formula

$[M(L)_4(O_2)]^+$ ($M = Co, Rh, Ir$)^[37] depicting a κ^2 -coordinated dioxygen (*i.e.* peroxo compounds),^[37d] and their analogs $[M(L_2)_2(O_2)]^+$ ($M = Rh, Ir$),^[38] being well known.



Complex **9** was prepared with the intention of catalysis trials aiming for the acetonitrile hydration, unfeasible with **1**, given its preference to yield C–H (and for that matter, any sort of X–H activation, X = C, N, O) over a –CN coordination (*vide supra*). Its use resulted in successful catalysis experiments which are to the best of our knowledge, the first ones to demonstrate the use of a peroxo compound in nitrile hydration reactions; the preparation of **9** being also novel within the context of previous isolated d⁶–peroxo compounds.^[37] The ¹H, ¹³C{¹H} and ³¹P{¹H} NMR spectra of **9** are all very simple, the ³¹P{¹H} NMR spectrum depicting only two phosphorus environments at δ -27.62 (*t*, $J = 16.4$ Hz, phosphines *trans* to oxygen) and δ -51.25 (*t*, $J = 16.4$ Hz, mutually *trans* phosphines). The ¹H NMR spectrum of the compound depicted a doublet at δ 1.76 (${}^2J_{H-P} = 9.8$ Hz) for the phosphines *trans* to oxygen and a triplet at δ 1.46 (${}^2J_{H-P} = {}^4J_{H-P-trans-PMe_3} = 3.9$ Hz) for the mutually *trans* phosphines; equivalent multiplicities for the same two types of phosphines also encountered in the ¹³C{¹H} NMR spectrum of the compound, the signal for the PMe₃ ligand *trans* to oxygen appearing as a doublet (δ 21.26, ${}^1J_{C-P} = 37.5$ Hz) and that for the mutually *trans* phosphines, as a triplet at δ 13.58 (*t*, ${}^1J_{C-P} = {}^3J_{C-P-trans-PMe_3} = 19.7$ Hz).

Crystallizations of **9** gave two pseudo-polymorphs (**9a** and **9b**), both containing one cation and one anion per asymmetric unit. That of **9a** contains three molecules of acetonitrile (two of them disordered) and that of **9b**, one acetonitrile and one water molecule. The anions and water molecules are hydrogen-bonded into an infinite chain (spiraling around the 2_1 screw axis) to which the acetonitrile molecules are attached through weak hydrogen bonds C–H...O and C–H...Cl. Figures 8 and 9 depict the ORTEP representations for these two polymorphs; the complete crystallization data for them, included in Table A of S.I. section.

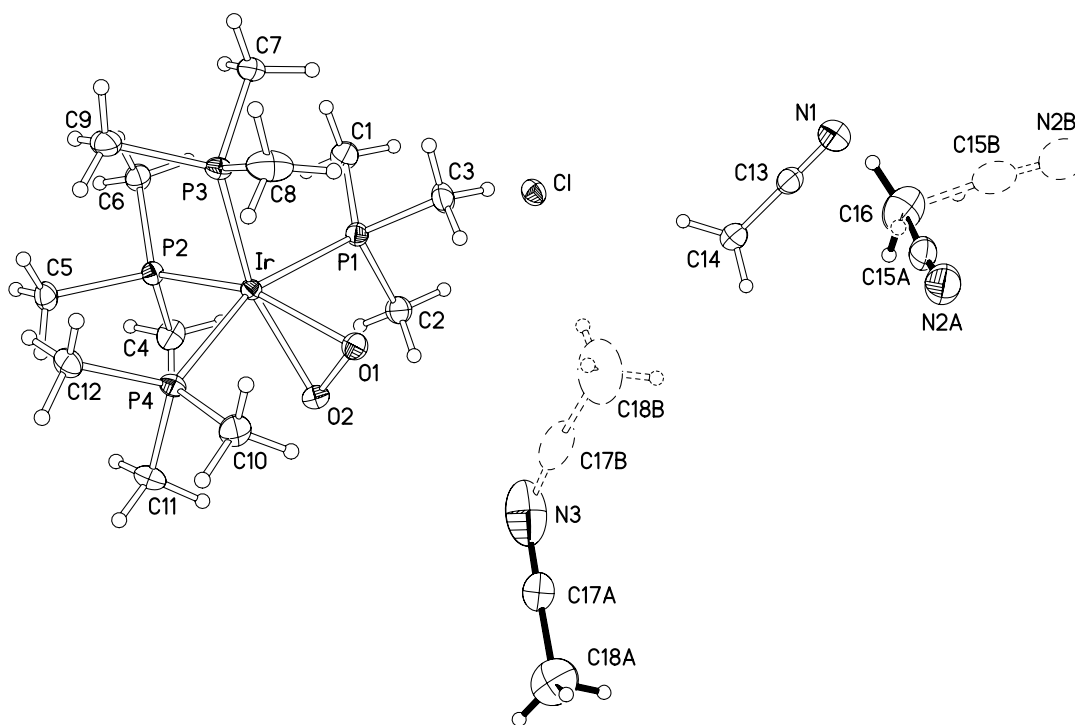


Figure 8. ORTEP of compound **9a** (**9**·3MeCN) at the 50 % probability level, showing the disorder of acetonitrile of crystallization. Selected bond distances (Å): O(1)–O(2) = 1.475(3), Ir–O(1) = 2.056(2), Ir–O(2) = 2.064(2), Ir–P(1) = 2.3667(7), Ir–P(2) = 2.2778(7), Ir–P(3) = 2.2833(6), Ir–P(4) = 2.3596(7). Selected angles (deg): O(1)–Ir–O(2) = 41.95(7); P(2)–Ir–P(3) = 94.63(2).

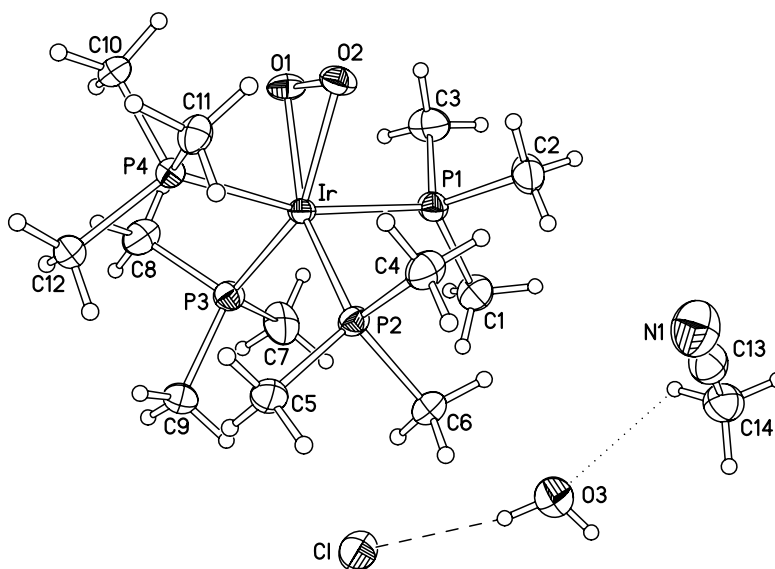


Figure 9. ORTEP of compound **9b** ($9 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$) at the 50 % probability level. Selected bond distances (\AA): $\text{O}(1)\text{--O}(2) = 1.481(5)$, $\text{Ir--O}(1) = 2.057(3)$, $\text{Ir--O}(2) = 2.073(3)$, $\text{Ir--P}(1) = 2.3611(1)$, $\text{Ir--P}(2) = 2.2980(1)$, $\text{Ir--P}(3) = 2.2872(1)$, $\text{Ir--P}(4) = 2.3564(1)$. Selected angles (deg): $\text{O}(1)\text{--Ir--O}(2) = 42.02(13)$; $\text{P}(2)\text{--Ir--P}(3) = 99.66(4)$.

The cations in **9a** and **9b** have essentially identical geometry, which could be described as trigonal-bipyramidal, with the Ir, P(2), P(3), O(1) and O(2) atoms lying in the equatorial plane although, as the $\text{P}(2)\text{--Ir--P}(3)$ angle = $94.63(2)^\circ$ in **9a** and $99.66(4)^\circ$ in **9b**, a distorted octahedral description seems more appropriate. As usual, ‘axial’ Ir-P bonds are longer than ‘equatorial’ ones. Compared with the isostructural cation, $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]^+$, Ir-P distances in **9** are shorter by *ca.* 0.03 \AA but the geometry of dioxygen bonding is essentially the same, confirming the absence of straightforward structural relationships.^[37e]

Crystallization of $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{BPh}_4]$ (10**), analogous to the iridium(I) compound, $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ (**1**).** In addition to the reactivity studies using compound **1** discussed above, crystallization of the analogous compound $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4][\text{BPh}_4]$ (**10**, the complete

crystallographic data for this compound, presented in table A of S.I. section). Figure 10 shows the ORTEP for this compound; for which the unit cell contains two symmetrically non-equivalent $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$ cations, both Ir atoms lying on crystallographic twofold axis. A THF molecule is disordered between two positions related via the same axis, while the BPh_4^- anion occupies a general position. The crystal is isomorphous with that of $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4][\text{BPh}_4] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$.^[39] The metal coordination is distorted from square-planar towards tetrahedral, with pseudo-*trans* angles $\text{P}(1)\text{--Ir}(1)\text{--P}(1')$ $158.55(4)$, $\text{P}(2)\text{--Ir}(1)\text{--P}(2')$ $160.40(4)$, $\text{P}(3)\text{--Ir}(2)\text{--P}(3')$ $152.82(4)$ y, $\text{P}(4)\text{--Ir}(2)\text{--P}(4')$ $158.87(4)^\circ$, all of which are considerably reduced from 180° .

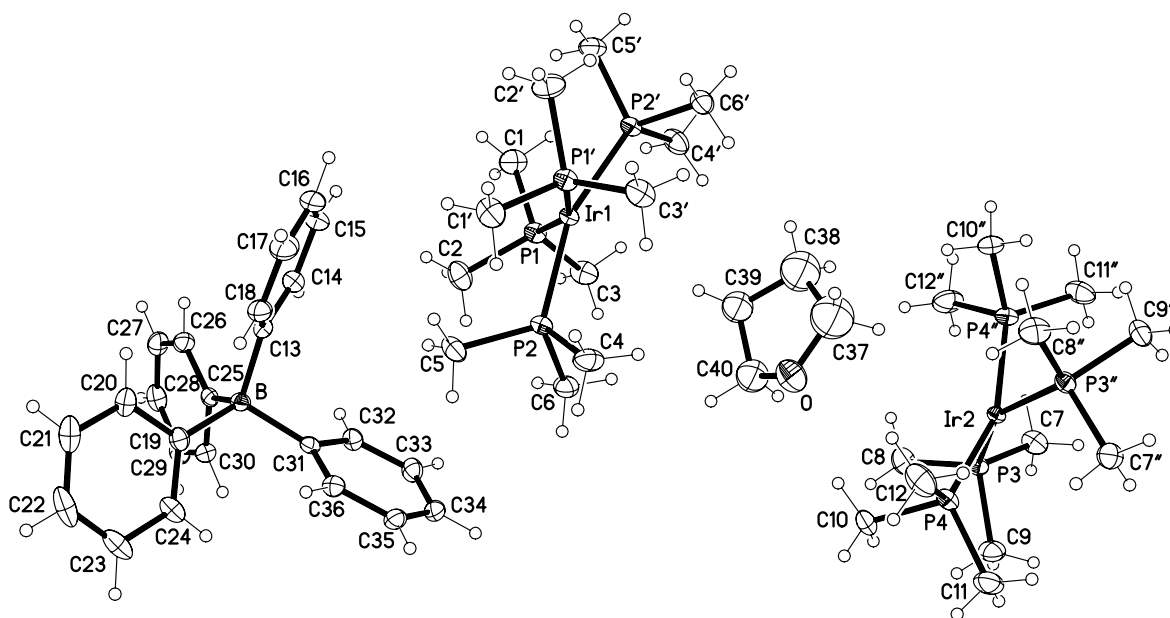


Figure 10. ORTEP of compound **10** ($10 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$) at the 50 % probability level, showing one of the alternative positions of the THF molecule. Primed atoms are generated by the twofold axis. Selected bond distances (Å): $\text{Ir}(1)\text{--P}(1) = 2.2963(7)$, $\text{Ir}(1)\text{--P}(2) = 2.3056(7)$, $\text{Ir}(2)\text{--P}(3) = 2.2874(7)$, $\text{Ir}(2)\text{--P}(4) = 2.3034(8)$. Selected angles (deg): $\text{P}(1)\text{--Ir}(1)\text{--P}(1') = 158.55(4)$, $\text{P}(2)\text{--Ir}(1)\text{--P}(2') = 160.40(4)$, $\text{P}(3)\text{--Ir}(2)\text{--P}(3') = 152.82(4)$, $\text{P}(4)\text{--Ir}(2)\text{--P}(4') = 158.87(4)$.

The structure of **10** was compared with that of the IrP₄ compound, [Ir(PMe₃)₄][PF₆],^[39] which is the only other unchelated structurally characterized compound of this type informed in the literature. The pseudo-*trans* angles found in the latter are even smaller (149.3(1) y 150.3(1)°) than the ones encountered in compound **10** and thus, it suggests that the coordination in both compounds could be fairly responsive to outer-sphere influences.

Catalysis experiments. Stoichiometric mixtures of MeCN/H₂O (**A**), MeCN/D₂O (**B**), MeCN-*d*₃/H₂O (**C**) and MeCN-*d*₃/D₂O (**D**) were charged into NMR tubes equipped with J Young valves, in a glovebox and to each of them was added a catalytic amount (0.1 mol %) of compound **9**. All the substrates were degassed prior to their use; the particular batch of D₂O used, originally stored in the open air and taken from the shelf. After the stoichiometric reactions performed using **1** with the different substrates (*vide supra*), it had been hypothesized that the use of **9** under thermal conditions could result in the formation of electrophilic species of the type [Ir(O)(PMe₃)₃]⁺, capable of coordinating acetonitrile moieties, should the elimination of phosphine oxide (O=PMe₃) from **9** were to take place *in situ*.^[40] Already, the prior experiments using the four-coordinate iridium(I) compound **1**, had convincingly confirmed no real possibility of its use in nitrile hydration reactions and thus, the pursuit to attempt such goal, turned into the assessment of less nucleophilic,^[41] or else, even an electrophilic environment around iridium, which ultimately led to the preparation compound **9** (*vide supra*). As encountered, catalysis using such compound resulted in the formation of acetamide isotopologues (*d_n*-acetamides, *n* = 0 – 5; *vide infra*), the distributions of which were found to depend on the particular deuterium enrichment within the pair of substrates used (mixtures **A–D**),^[42] a

direct implication of the coordination of the –CN group of acetonitrile to **9** or species derived from it. In this instance, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR follow up of all reactions involving deuterated substrates (mixtures **B**, **C** and **D**) have corroborated the gradual appearance of phosphine oxide *in situ*, appearing as a sharp singlet at $\sim\delta$ 47. This is consistent with the premise of catalysis driven by electrophilic $[\text{Ir}(\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$ species, suggested above; the formation of $\text{O}=\text{PMe}_3$, envisioned as an irreversible process.

Tables **3** and **4** summarize the results obtained in this study. **Table 3** displays total conversions and catalytic activities found for mixtures **A–D** and **Table 4**, the individual yields for all d_n -acetamides.

Table 3. Catalytic conversions (%), turnover numbers (TON) and frequencies (TON/h) for experiments **A–D**, using 0.1 mol% loadings of **9** at 140 °C during 200 h.

Entry	Substrates	Conv. (%)	TON	TOF (TON/h)
A	MeCN, H ₂ O	81.5	846	4.2
B	MeCN, D ₂ O	74.9	778	3.9
C	MeCN- <i>d</i> ₃ , H ₂ O	85.1	884	4.4
D	MeCN- <i>d</i> ₃ , D ₂ O	67.3	699	3.5

Table 4. Yields of acetamide isotopologues (%) obtained in experiments **A–D** using 0.1 mol% loadings of **9**.

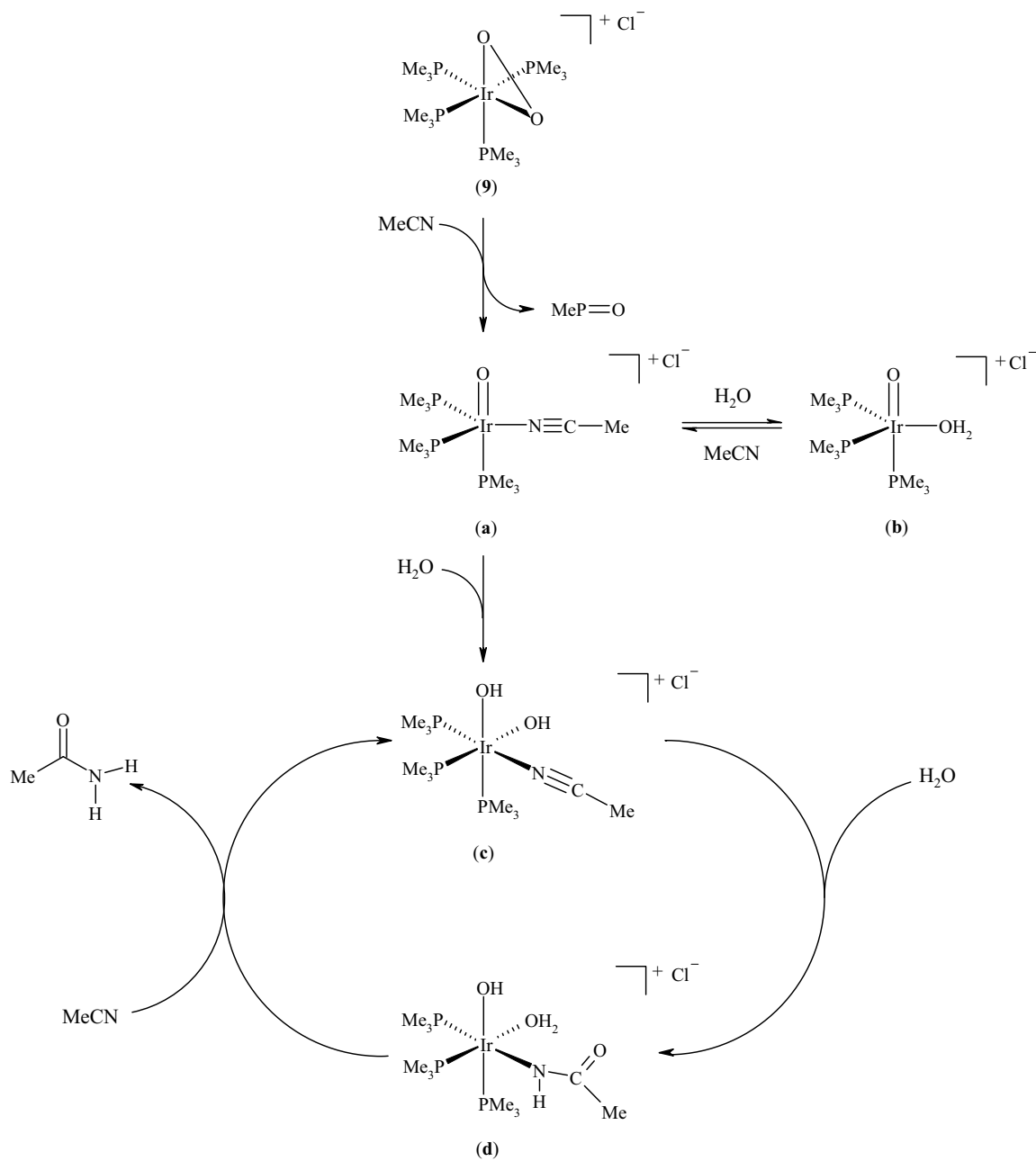
No.	MeCONH ₂ (%)	MeCONHD (%)	MeCOND ₂ (%)	H ₂ DCCOND ₂ (%)	H ₂ DCCONH ₂ (%)	HD ₂ CCONH ₂ (%)	D ₃ CCONH ₂ (%)	D ₃ CCONHD (%)	D ₃ CCOND ₂ (%)
A	81.5	--	--	--	--	--	--	--	--
B	11.5	43.9	34.1	10.4	--	--	--	--	--
C	15.6	--	--	--	20.3	40.7	23.5	--	--
D	--	--	--	--	3.8	8.0	35.1	48.6	4.5

As indicated in **Table 3**, the activity of the iridium catalyst in terms of TON is in general quite high, and is comparable to those of highly active nickel, platinum and

palladium systems using phosphines as auxiliary ligands.^[7e] Conversion of acetonitrile and acetonitrile- d_3 into their respective d_n -acetamides is apparently affected to a greater extent by the presence of H₂O or D₂O (entries **A–B** and **C–D**) than it is by the H or D substitution over the particular type of acetonitrile used. TOF values within **Table 3** reflect this trend, the use of H₂O giving rise to greater conversion frequencies (4.2 and 4.4 cycles-per-hour for acetonitrile and acetonitrile- d_3 , respectively) than the corresponding ones in the presence of D₂O (3.9 and 3.5 cycles-per-hour).

Catalysis using the fully protiated pair MeCN/H₂O (**Entry A, Table 4**) yields acetamide as the only product. The use of deuterium oxide over protiated acetonitrile (**Entry B**) gave rise to a distribution of d_n -acetamides characterized by partial or total *N*-deuteration,^[43] probably due to the presence of HOD and H₂O in the original deuterium oxide. The presence of a fourth isotopologue of higher molecular weight (62 Da) in 10.4 % was attributed to H₂DCCOND₂, likely to form by a competing H/D exchange reaction occurring to some extent. The use of acetonitrile- d_3 and water (**Entry C**) yielded a distribution of products ranging in the interval of [Acetamide + 3Da], consistent with the methyl substituent maintaining in total a deuterium isotopy around the carbon which was corroborated by ¹H and ¹³C{¹H} NMR (See Experimental Section). A similar result was obtained using the mixture of deuterated materials, MeCN- d_3 /D₂O (**Entry D**) by which a distribution of products including an isotopologue with mass of [Acetamide + 4Da] in 47.4 % was produced, in this case attributed to the formation of D₃CCONDH. In general, selectivity towards d_n -acetamides suggests a certain preference for these products over H/D exchange that could result from competing C–H(D) and O–H(D) activations in the

different substrates that were used.^[44] Scheme 1 illustrates a tentative mechanistic proposal for the catalytic cycle that may take place for acetonitrile hydration.



Scheme 1. Proposal for the catalytic hydration of acetonitrile using $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$, **9**.

The catalytic cycle is proposed to be undergone by species resulting from the loss of $\text{O}=\text{PMe}_3$, from the precursor compound **9**. The species that result are all proposed to maintain a high oxidation state of 3+ and as a result, κ^1 -coordination of nitriles to iridium

is foreseen to be favored. The scheme may be envisaged as exhibiting a similarity to the system informed by Jensen and Trogler^[45] involving monometallic platinum(II) intermediates of the type *trans*-[Pt(H)(OH)(PR₃)] (R = Me, Et),^[46] and in this instance we do acknowledge the fact that the assumption of monometallic intermediates in Scheme 1 may be overstated, in the light of the previous publications concerning bimetallic systems involved in the activation of water,^[47] in which the addition of OH bonds to unsaturated substrates has been reported.^[17, 48] The catalytic system for **9** is proposed to be undergone by iridium oxo^[40] and hydroxo intermediates,^[49] the formation of iridium(III) solvates with general formula *fac*-[Ir(O)(S)(PMe₃)₃]⁺ (S = H₂O, MeCN) namely, an 18e oxo-acetonitrile compound *fac*-[Ir(O)(κ¹-NCMe)(PMe₃)₃]⁺ (**a**) or its aquo analogue, *fac*-[Ir(O)(OH₂)(PMe₃)₃]⁺ (**b**), in equilibrium with each other,^[3b, 50] proposed to be formed firstly, after the loss of O=PMe₃ from the starting peroxo compound, **9**. The oxo-acetonitrile compound **a** is proposed to undergo an intermolecular nucleophilic attack by water, resulting in the formation of an 18e bis hydroxo-acetonitrile intermediate *fac*-[Ir(κ¹-NCMe)(OH)₂(PMe₃)₃]⁺ (**c**),^[51] the latter being envisioned as the active catalyst for the acetonitrile hydration reaction. The intramolecular nucleophilic attack of one of the hydroxo moieties in **c**,^[52] over the coordinated acetonitrile molecule is proposed to occur similarly to Tyler's proposal using a monometallic molybdenum catalyst;^[49] the coordination of a new water molecule in the vacancy generated in **c** as a result of this attack, leading to an 18e hydroxo-aquo-amido facial intermediate *fac*-[Ir(κ¹-N(H)C(O)Me)(OH)(OH₂)(PMe₃)₃]⁺ (**d**), whose geometry is inspired on the basis of compound **4**, in this work;^[53] the re-substitution of coordinated acetonitrile by water over

such compound being required for the final proton transfer step to take place completing the turnover, generating free acetamide and again compound **c**.

Conclusions.

Reactivity studies regarding the use of **1** in the presence of a diversity of substrates containing X–H bonds (X = C, N, O), such as acetonitrile and acetonitrile-*d*₃, *p*-aminobenzonitrile and *p*-cyanophenol have shown the activation of such bonds to occur in preference to the coordination of the nitrile group to iridium. Use of acetamide, have resulted in the cleavage of the N–H over the C–H bond, producing **4** as a result of the major acidity of the N–H bond in acetamide and in this instance, a structure resembling intermediates in similar catalytic systems reported concerning acetonitrile hydration was obtained thereof. The latter results were used in the design of a catalyst precursor for this reaction reducing the amount of σ -donation to the metal, in the attempt of tuning its reactivity for the coordination of –CN moieties over X–H activation. The use of coordinated dioxygen to iridium was explored, the preparation of the peroxo compound **9** undertaken for its use in catalysis. The latter compound, presumably evolves into the formation of electrophilic oxo intermediates $[\text{Ir}(\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$ *in situ*, along with the formation of phosphine oxide O=PMe₃. A series of experiments confirming the formation of acetamide isotopologues of increasing mass range to that of simple acetamide and has led to a proposal of catalytic cycle involving the formation of active hydroxo intermediates ultimately favouring the synthesis of a hydroxo–aquo–amido compound, similar to **4**. Altogether, the results obtained in this work point to the synthesis of tailor-made catalysts for the hydration of nitriles, using peroxo compounds as precursors.

Experimental Section

General considerations

Unless otherwise noted, all manipulations were performed using standard Schlenk and glovebox techniques under inert atmosphere. An Innovative Technology (IT) glovebox (<1ppm H₂O and O₂) was used under nitrogen (BOC) and a VAC and an MBraun gloveboxes (<1ppm H₂O and O₂) were used under argon (Praxair). All protiated solvents (Fisher Scientific and J.T. Baker) were reagent grade and were dried and deoxygenated whenever possible using an IT Pure-Solv 400 Solvent Purification System; classical solvent distillations from purple benzophenone ketyl solutions also performed in certain occasions. Water was purified by distillation and was deoxygenated using the freeze-pump-thaw method. Acetonitrile and acetonitrile-*d*₃ were purchased from Aldrich, refluxed over calcium hydride and distilled from it under reduced pressure.^[54] Deuterated solvents, such as THF-*d*₈ and D₂O were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and were also deoxygenated using the freeze-thaw method. All deuterated organic solvents were stored over 3Å molecular sieves in a glovebox for at least 24h, prior to their use. [Ir(PMe₃)₄]Cl (**1**) was prepared following the reported literature procedure.^[55] *p*-aminobenzonitrile (98%), *p*-tolunitrile (98%), *p*-fluorobenzonitrile (99%) and acetamide (99%) were purchased from Alfa-Aesar, Avocado & Lancaster and *p*-methoxybenzonitrile (99%) and *p*-cyanophenol (95%) were purchased from Aldrich. All other chemical, filter aids and chromatographic materials were reagent grade and were used as received. ¹H (399.9, 499.8 MHz), ³¹P, ³¹P{¹H} (161.9 or 202.3 MHz) and ¹³C{¹H} (100.6 or 125.7 MHz) NMR spectra were recorded at ambient temperature using either a 400 MHz Varian Inova, or 400 MHz Bruker-400 Avance and a 500 MHz Varian Inova 500 spectrometers; all ²H{¹H} (76.7 MHz) and ³¹P{¹H+²H} (202.3 MHz) NMR

spectra, recorded in the latter one. ^1H NMR chemical shifts (δ , ppm) are reported relative to residual proton resonances of the corresponding deuterated solvent while $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra are reported relative to the carbon signals of the deuterated solvent used. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and ^{31}P NMR spectra are reported relative to external 85% H_3PO_4 . ^2H NMR experiments are reported relative to the residual deuterium resonance in the corresponding protiated solvent. All the samples in this work were handled under nitrogen or argon using thin wall (0.38mm) WILMAD NMR tubes with J Young valves unless otherwise specified. NMR spectra of pure free organics used as standards within this work were obtained and compared when possible with those reported in literature and in different sources.^[56] All low and high resolution mass spectrometric (MS and HRMS, respectively) determinations of all compounds prepared as part of this work were obtained by means of electrospray (ES^+) using acetonitrile solutions in a Thermo-Finnigan LTQ FT spectrometer. Elemental analyses of pure compounds were obtained using an Exeter Analytical Inc. (EAI) CE-440 elemental analyzer. GC/MS analyses were performed using both a Varian Saturn 3 GC/MS and a LECO-Pegasus 4D; the latter one equipped with an Agilent 6890N chromatograph and a time-of-flight mass analyzer.

Structure determinations. Full spheres of diffraction data were measured at $T = 120$ K on Bruker 3-circle diffractometers with CCD area detectors SMART 1K (for **3**, **4**, **5**, **9a** and **10**) or SMART 6K (for **8a**), or a Rigaku R-Axis SPIDER diffractometer with cylindrically curved imaging plate (for **9b**), using graphite-monochromated Mo- K radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and Cryostream (Oxford Cryosystems) open-flow N_2 cryostats. Data were corrected for absorption by semi-empirical method based on Laue equivalents (**3**, **5**) or numerical integration based on crystal face-indexing (**4**, **8a**, **9a**, **9b** and **10**) using

the *SADABS* program^[57] (for **9b**, *NUMABS*). The structures were solved by Patterson (**3**, **4**, **9a**) or direct methods and refined by full-matrix least squares against F^2 of all data, using *SHELXTL* software.^[58] Non-hydrogen atoms were refined in anisotropic approximation (isotropic for disordered carbon atoms in **9b**). All deuterium atoms in **3**, H atoms bonded to Ir (except in **5**), N or O (except in **9b**) atoms, were refined in isotopic approximation. Methyl groups were treated as rigid bodies and other H atoms were treated using a “riding” model. Crystal data and other experimental details are listed in Table A of the S.I. section.

Preparation of *cis*-[Ir(H)(η^1 -CH₂CN)(PMe₃)₄]Cl (2**).** [Ir(PMe₃)₄]Cl, **1**, (0.050 g, 0.094 mmol) was reacted with neat acetonitrile (1 mL) at room temperature. An orange solution of the starting iridium(I) complex was obtained upon addition of the nitrile but rapidly faded into a pale yellow solution and thus remained. Addition of toluene allowed the product to precipitate as a white crystalline solid and this was then separated by simple filtration. The remaining residue was then thoroughly washed with ethyl ether (3 x 10mL) and was allowed to dry overnight under vacuum (P < 30 mTorr). Yield: 56.6 % of colorless crystals. Anal. Calcd. (%). for C₁₄H₃₉Cl₁Ir₁N₁P₄: C, 29.34; H, 6.86; N, 2.44. Found: C, 29.07; H, 6.92; N, 2.19. HRMS-ES⁺: Theo. Mass. Calcd. for C₁₄H₃₉¹⁹¹Ir₁N₁P₄ ([M]⁺): 536.16336 Da. Found: 536.16334 Da; Delta (ppm): -0.03. NMR spectra in acetonitrile-*d*₃, ¹H: δ (ppm) 1.75 (*d*, ²*J*_{H-P} = 3.2 Hz, 18H, mutually *trans* phosphines), 1.74 (*d*, ²*J*_{H-P} = 2.4 Hz, 9H, PMe₃ *trans* to hydride), 1.46 (*d*, ²*J*_{H-P} = 8 Hz, 9H, PMe₃ *trans* to -CH₂CN), 1.27 (*ttdd*, *J*₁ = 7.5 Hz, *J*₂ = 9 Hz, *J*₃ = 6 Hz, *J*₄ = 3 Hz, 2H, -CH₂CN), -13.2 (*ddt*, *J*₁ = ²*J*_{H-P-*trans*} = 132 Hz, *J*₂ = ²*J*_{H-P-*cis-a*} = 21 Hz, *J*₃ = ²*J*_{H-P-*cis-b*} = 16 Hz, 1H, Ir-H). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 133.24 (*ddd*, *J*₁ = ³*J*_{C-P-*trans*} = 10.7 Hz, *J*₂ = ³*J*_{C-P-*cis-a*} = 3 Hz, *J*₃ =

$^3J_{C-P-cis-b} = 1.7$ Hz, $-CN$), 23.76 (*ddd*, $J_1 = ^1J_{C-P} = 35$ Hz, $J_2 = ^3J_{C-P-cis-a} = 3.5$ Hz, $J_3 = ^3J_{C-P-cis-b} = 2$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride), 21.1 (*tdt*, $J_1 = ^1J_{C-P} = ^3J_{C-P-trans-PMe_3} = 19.9$ Hz, $J_2 = ^3J_{C-P-cis-a} = 3.15$ Hz, $J_3 = ^3J_{C-P-cis-b} = 1.7$ Hz, mutually *trans* phosphines), 18.75 (*dq*, $J_1 = ^1J_{C-P} = 29.3$ Hz, $J_2 = J_3 = J_4 = J_5 = 1.7$ Hz, PMe_3 *trans* to $-CH_2CN$), -32.9 (*ddd*, $J_1 = ^2J_{C-P-trans} = 60$ Hz, $J_2 = ^2J_{C-P-cis-a} = 5$ Hz, $^2J_{C-P-cis-b} = 2.3$ Hz, $-CH_2-$). ^{31}P : δ (ppm) -53.4 (*m*, mutually *trans* phosphines), -59.2 (*m*, PMe_3 *trans* to $-CH_2CN$), -60.5 (*br d*, $^2J_{P-H-trans} = 132$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) -53.4 (*t*, $J = 19.8$ Hz, mutually *trans* phosphines), -59.2 (*dt*, $J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 20.2$ Hz, PMe_3 *trans* to $-CH_2CN$), -60.55 (*dtd*, $J_1 = 18$ Hz, $J_2 = 19.6$ Hz, $J_3 = 4.9$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride).

Preparation of *cis*-[Ir(D)(η^1 -CD₂CN)(PMe₃)₄]Cl (3). Complex **3** was prepared from **1** (0.050g, 0.093 mmol), using acetonitrile-*d*₃ (1 mL) at room temperature, following the procedure used for **2**. Yield: 54.7 % of colorless crystals. Anal. Calcd. (%). for C₁₄H₃₆D₃Cl₁Ir₁N₁P₄: C, 29.19; H, 7.35, N, 2.43. Found: C, 29.14; H, 6.85; N, 2.14. MS-ES⁺ Found for C₁₄H₃₆D₃Ir₁N₁P₄ ([M]⁺): 541.1 Da. NMR spectra in acetonitrile-*d*₃, 1H : δ (ppm) 1.75 (*d*, $^2J_{H-P} = 3.6$ Hz, 18H, mutually *trans* phosphines), 1.74 (*d*, $^2J_{H-P} = 2.0$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to deuteride), 1.45 (*d*, $^2J_{H-P} = 8.0$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to $-CD_2CN$). $^{13}C\{^1H\}$: δ (ppm) 133.2 (*dd*, $J_1 = ^3J_{C-P-trans} = 10.5$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, $-CN$), 23.7 (*d*, $^1J_{C-P} = 35$ Hz, PMe_3 *trans* to deuteride), 21.1 (*t*, $^1J_{C-P} = ^3J_{C-P-trans-PMe_3} = 19.8$ Hz, mutually *trans* phosphines), 18.7 (*d*, $^1J_{C-P} = 29.7$ Hz, PMe_3 *trans* to $-CD_2CN$), -32.9 (*br m*, $-CD_2-$). ^{31}P : δ (ppm) -52.5 (*m*, mutually *trans* phosphines), -58.3 (*m*, PMe_3 *trans* to $-CD_2CN$), -59.6 (*m*, PMe_3 *trans* to deuteride). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) -52.5 (*t*, $J = 20$ Hz, mutually *trans* phosphines), -58.3 (*q*, $J = 19.5$ Hz, PMe_3 *trans* to $-CD_2CN$), -59.6 (*tq*, $J^l = 75$ Hz, $J^d = 19.6$ Hz, PMe_3 *trans* to deuteride). $^{31}P\{^1H+^2H\}$: δ (ppm) -52.5 (*t*, $J = 20$ Hz, mutually

trans phosphines), -58.3 (*q*, $J = 19.5$ Hz, PMe_3 *trans* to $-\text{CD}_2\text{CN}$), -59.6 (*q*, $J = 19$ Hz, PMe_3 *trans* to deuteride). $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$ NMR in acetonitrile: δ (ppm) 1.23 (*br s*, 2D, $-\text{CD}_2-$), -13.1 (*br dq*, $^2J_{\text{D-P-trans}} = 20.5$ Hz, $^2J_{\text{D-P-cis}} = 2.6$ Hz, 1D, Ir-D).

Preparation of *cis*-[Ir(H)(κ^1 -N(H)C(O)Me)(PMe₃)₄]Cl (4). Complex **4** was prepared by adding crystalline acetamide (0.006 g, 0.094 mmol) to a stirred THF (1 mL)

suspension of **1** (0.050 g, 0.094 mmol), at room temperature. The mixture was left to react for 72 h, during which time the suspension gradually turned from orange to pale white. The resulting white residue was then dissolved *in situ* by dropwise addition of acetonitrile and recrystallized upon careful addition of toluene and recovered from the mixture of solvents by filtration, thoroughly washed with THF (3 x 20 mL) and vacuum dried overnight. Yield: 54.7 % of colorless crystals. Anal. Calcd. (%). for *cis*-[Ir(H)(κ^1 -N(H)C(O)Me)(PMe₃)₄]Cl·H₂O, C₁₄H₄₃Cl₁Ir₁N₁O₂P₄: C, 27.61; H, 7.12, N, 2.30. Found: C, 27.58; H, 7.17; N, 2.13. A second preparation of **4**, yet by recrystallizing acetamide from hot THF prior to its use, allowed to remove trace water proceeding from their crystals. Anal. Calcd. (%). for *cis*-[Ir(H)(κ^1 -N(H)C(O)Me)(PMe₃)₄]Cl (**4**),

C₁₄H₄₁Cl₁Ir₁N₁O₁P₄: C, 28.45; H, 6.99, N, 2.37. Found: C, 28.80; H, 7.11; N, 2.36.

HRMS-ES⁺, Theo. Mass Calcd. for C₁₄H₄₁¹⁹¹Ir₁N₁O₁P₄·([M]⁺): 554.17392 Da. Found: 554.17394 Da; Delta (ppm): 0.03. NMR spectra in acetonitrile-*d*₃, ¹H: δ (ppm) 3.9 (*br s*, 1H, $-\text{N}(\text{H})$), 1.95 (*br s*, 3H, $-\text{Me}$), 1.7 (*br d*, $^2J_{\text{H-P}} = 9.2$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to hydride), 1.6 (*m*, 18H, mutually *trans* phosphines), 1.5 (overlapping *br d*, $^2J_{\text{H-P}} = 8$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Me}$), -11.3 (*br d*, $^2J_{\text{H-P-trans}} = 143$ Hz, 1H, Ir-H). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.2 (*br d*, $^3J_{\text{C-P-trans}} = 3.8$ Hz, carbonyl), 25.7 (*d*, $^4J_{\text{C-P-trans}} = 4.7$ Hz, $-\text{Me}$), 23.5 (*d*, $^1J_{\text{C-P}} = 43$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride), 20.56 (*td*, $^1J_{\text{C-P}} = ^3J_{\text{C-P-trans-PMe}_3} = 19.8$ Hz, $^3J_{\text{C-P-cis}} =$

3.9 Hz, mutually *trans* phosphines), 19.01 (*d*, $^1J_{C-P} = 28.5$ Hz, PMe_3 *trans* to $-N(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Me}$). ^{31}P : δ (ppm) -45.7 (*m*, mutually *trans* phosphines), -56.6 (*m*, PMe_3 *trans* to $-N(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Me}$), -57.3 (*m*, PMe_3 *trans* to hydride). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) -45.7 (*m*, mutually *trans* phosphines), -56.64 (*m*, PMe_3 *trans* to $-N(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Me}$), -57.29 (*m*, PMe_3 *trans* to hydride).

Preparation of *cis*-[Ir(H)(κ^1 -*N*-1-(NH)-4-(CN)-benzene)(PMe_3)₄]Cl (5**).** Complex **5** was prepared following the general procedure followed for **4**, however adding *p*-aminobenzonitrile (0.011 g, 0.094 mmol) to a stirred THF (1 mL) suspension of **1** (0.050 g, 0.094 mmol), at room temperature. The mixture was left to react overnight, during which time, the suspension gradually turned from orange to white. Recrystallisation of the product was effected following the same procedure described for compound **4**. Yield: 41 % of colorless crystals. Anal. Calcd. (%) for $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Cl}_1\text{Ir}_1\text{N}_2\text{P}_4$: C, 35.10; H, 6.51, N, 4.31. Found: C, 35.32; H, 6.48; N, 4.94. HRMS-ES⁺, Theo. Mass Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{42}^{191}\text{Ir}_1\text{N}_2\text{P}_4\cdot([\text{M}]^+)$: 613.18991 Da. Found: 613.19043 Da; Delta (ppm): 0.85. NMR spectra in acetonitrile-*d*₃, ^1H : δ (ppm) 7.23 (*dd*, $J_1 = 8.8$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, 1H, Ar), 7.01 (*dd*, $J_1 = 8.8$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, 1H, Ar), 6.6 (*dd*, $J = 8.8$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 1H, Ar), 6.51 (*dd*, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 1H, Ar), 2.0 (*br s*, 1H, -NH), 1.77 (*d*, $^2J_{\text{H-P}} = 9.6$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to hydride), 1.6 (*d*, $^2J_{\text{H-P}} = 7.6$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to $-N(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 1.56 (*t*, $^2J_{\text{H-P}} = ^4J_{\text{H-P-trans-PMe}_3} = 3.5$ Hz, 18H, mutually *trans* phosphines), -11.52 (apparent *dq*, $^2J_{\text{H-P-trans}} = 139$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 18.4$ Hz, 1H, Ir-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 161.7 (*s*, *ipso*-N(H)), 135.1 (*s*, CH, Ar), 133.7 (*s*, CH, Ar), 123.2 (*s*, CH, -CN), 115.6 (*s*, CH, Ar), 115.2 (*s*, CH, Ar), 91.5 (*s*, *ipso*-CN), 23.45 (*d*, $^1J_{C-P} = 40.6$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride), 20.6 (*td*, $^1J_{C-P} = ^3J_{C-P-trans-PMe}_3 = 19.6$ Hz, mutually *trans* phosphines), 18.0 (*d*, $^1J_{C-P} = 29$ Hz, PMe_3 *trans* to -

$N(H)C_6H_4CN$). ^{31}P : δ (ppm) -45 (*m*, mutually *trans* phosphines), -55.8 (*br d*, $^2J_{P-H-trans} = 139$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride), -57.3 (*m*, PMe_3 *trans* to $-N(H)C_6H_4CN$). $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) -45 (*br t*, $J = 19.8$ Hz, mutually *trans* phosphines), -55.8 (apparent *q*, $J = 19.1$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride), -57.3 (apparent *q*, $J = 19.6$ Hz, PMe_3 *trans* to $-N(H)C_6H_4CN$).

Reaction of $[Ir(PMe_3)_4]Cl$ (**1**) with *p*-cyanophenol, evidences of O–H activation

preceding anion exchange. An orange suspension of complex **1** (0.050 g, 0.094 mmol) in THF (1 mL) was reacted with *p*-cyanophenol (0.022 g, 0.188 mmol) at room temperature; the former found to shift from its distinctive orange color to white after 15 min stirring. At such point acetonitrile was added to the mixture in order to prompt dissolution of the white suspension similarly to the procedure used for the recrystallisation of compounds **4** and **5**; however, addition of toluene to this new solution resulted in the co-precipitation of a mixture of kinetic products, namely *cis*- $[Ir(H)(\kappa^1-O-4-(CN)-benzene)(PMe_3)_4]Cl$ (**6**), *cis*- $[Ir(Cl)(H)(PMe_3)_4][OPhCN]$ (**7**) and *trans*- $[Ir(Cl)(H)(PMe_3)_4][OPhCN]$ (**8**) in a estimated ratio of 8:1:1, as suggested on the basis of HRMS-ES⁺ and 1H NMR analyses of the crude mixture dissolved in acetonitrile. ***cis*- $[Ir(H)(\kappa^1-O-4-(CN)-benzene)(PMe_3)_4]Cl$ (**6**)**, HRMS-ES⁺, Theo. Mass Calcd. for $C_{19}H_{41}O_1N_1^{191}Ir_1P_4 \cdot ([M]^+)$: 614.17573 Da. Found: 614.17392 Da; Delta (ppm): 2.94. NMR spectra in acetonitrile- d_3 , 1H : δ (ppm) 7.35 (*br d*, $J = 8.5$ Hz, 2H, Ar), 6.71 (*br d*, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 1.78 (*br d*, $^2J_{H-P} = 10$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to hydride), 1.59 (*br d*, $^2J_{H-P} = 8.5$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to $-OHPPhCN$), 1.56 (overlapping *br t*, $^2J_{H-P} = ^4J_{H-P-trans-PMe_3} = 3.5$ Hz, 18H, mutually *trans* phosphines), -11.04 (*dq*, $^2J_{H-P-trans} = 144$ Hz, $^2J_{H-P-cis} = 18.5$ Hz, 1H, Ir–H). ^{31}P : δ (ppm) -39.3 (*m*, mutually *trans* phosphines), -45.5 (overlapping *br d*, $^2J_{P-H-trans} = 144$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride), -46.9 (*m*, PMe_3 *trans* to $-OHPPhCN$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) -39.34 (partially resolved *td*, $J_1 = 20.4$ Hz, $J_2 = 4.2$ Hz, mutually *trans* phosphines), -45.5 (overlapping *m*, PMe_3 *trans* to hydride), -46.87 (partially resolved *dt*, $J_1 = 19$ Hz, $J_2 = 5.2$ Hz, PMe_3 *trans* to $-\text{OHPPhCN}$). ***cis*-[Ir(Cl)(H)(PMe₃)₄][OPhCN] (7)**, HRMS-ES⁺, Theo. Mass Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{37}^{35}\text{Cl}_1^{193}\text{Ir}_1\text{P}_4\cdot([\text{M}]^+)$: 531.11583. Found: 531.11557; Delta (ppm): -0.48. NMR spectra in acetonitrile-*d*₃, ^1H : δ (ppm) 7.35 (*br d*, $J = 8.5$ Hz, 2H, Ar), 6.71 (*br d*, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 1.78 (*br d*, $^2J_{\text{H-P}} = 10$ Hz, 9H, PMe_3 *trans* to hydride), 1.74 (*m*, PMe_3 *trans* to $-\text{Cl}$), 1.56 (overlapping *br t*, $^2J_{\text{H-P}} = ^4J_{\text{H-P-trans-PMe}_3} = 3.5$ Hz, 18H, mutually *trans* phosphines), -11.8 (*dq*, $^2J_{\text{H-P-trans}} = 148$ Hz, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 18.5$ Hz, 1H, Ir-H). ^{31}P : δ (ppm) -39.3 (*m*, mutually *trans* phosphines), -45.5 (overlapping *br d*, $^2J_{\text{P-H-trans}} = 148$ Hz, PMe_3 *trans* to hydride), -53.4 (*td*, $J = 9.8$ Hz, PMe_3 *trans* to $-\text{Cl}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) -39.34 (*td*, $J_1 = 20.4$ Hz, $J_2 = 4.2$ Hz, mutually *trans* phosphines), -45.5 (*m*, PMe_3 *trans* to hydride), -53.44 (virtual *tqd*, $J_1 = 18.5$ Hz, $J_2 = 5.5$ Hz, $J_3 = 1.6$ Hz, PMe_3 *trans* to $-\text{Cl}$). ***trans*-[Ir(Cl)(H)(PMe₃)₄][OPhCN] (8)**, HRMS-ES⁺, Theo. Mass Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{37}^{35}\text{Cl}_1^{193}\text{Ir}_1\text{P}_4\cdot([\text{M}]^+)$: 531.11583 Da. Found: 531.11557 Da; Delta (ppm): -0.48. NMR spectra in acetonitrile-*d*₃, ^1H : δ (ppm) 7.35 (*br d*, $J = 8.5$ Hz, 2H, Ar), 6.71 (*br d*, $J = 9$ Hz, 2H, Ar), 1.56 (overlapping *s*, PMe_3), -21.66 (*quintet*, $^2J_{\text{H-P-cis}} = 14.4$ Hz, 1H, Ir-H). ^{31}P : δ (ppm) -45.4 (overlapping *m*, PMe_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) -45.42 (overlapping *s*, PMe_3).

Preparation of [Ir(O₂)(PMe₃)₄]Cl (9). Complex **9** was prepared by bubbling dry air (Linde-Praxair) at -78 °C into a THF suspension of **1** (0.050 g, 0.094 mmol) for a period of 1h, under constant stirring; the reaction system set up in a Schlenk tube. After 1h, bubbling was suspended, the tube closed and the system left to react for the next 24h during which time, the originally orange suspension turned white. The volume of solvent

was then evaporated to a third and the suspended powder dissolved *in situ* upon dropwise addition of acetonitrile, which resulted in the formation of a mild green solution. Toluene was then carefully dropped into the solution under stirring, enabling the precipitation of crystals, similarly to the procedure used for compounds **4** and **5**. Crystals were separated by filtration using a frit and washed with hexane (3 x 10 mL) and cold THF (3 x 10 mL) and dried for 1h under vacuum. Yield: 51.7 % of green-yellow crystals. Anal. Calcd. (%) for $C_{12}H_{36}Cl_1Ir_1O_2P_4$: C, 25.56; H, 6.43. Found: C, 25.75; H, 6.32. HRMS-ES⁺, Theo. Mass Calcd. for $C_{12}H_{36}^{191}Ir_1O_2P_4 \cdot ([M]^+)$: 527.12664 Da. Found: 527.12671 Da; Delta (ppm): 0.14. NMR spectra in acetonitrile-*d*₃, ¹H: δ (ppm) 1.76 (*d*, ²*J*_{H-P} = 9.8 Hz, 18H, PMe₃ *trans* to oxygen), 1.46 (*t*, ²*J*_{H-P} = ⁴*J*_{H-P-*trans*-PMe₃} = 3.9 Hz, 18H, mutually *trans* phosphines). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 21.26 (*d*, ¹*J*_{C-P} = 37.5 Hz, PMe₃ *trans* to oxygen), 13.58 (*t*, ¹*J*_{C-P} = ³*J*_{C-P-*trans*-PMe₃} = 19.7 Hz, mutually *trans* phosphines). ³¹P{¹H}: δ (ppm) -27.62 (*t*, *J* = 16.4 Hz, PMe₃ *trans* to oxygen), -51.25 (*t*, *J* = 16.4 Hz, mutually *trans* phosphines).

Catalysis experiments. All the experiments were performed under argon using sealed NMR tubes equipped with J Young valves, charging the tubes in a glovebox at room temperature; compound **9** (0.0054 g, 0.0096 mmol) been used as the catalyst precursor at the 0.1 mol% pre-catalyst loading in all cases. D₂O used had originally been stored in the open air and was taken from the shelf, degassing it following the freeze-thaw method, also performed over all the other liquid substrates used in these series of experiments. The charged tubes were heated to 140 °C in an external silicon oil stirred bath and progressive NMR follow-up was assessed over all deuterium labelled systems, namely (B) MeCN/D₂O (0.5 mL, 0.0096 mol; 0.17 mL, 0.0096 mol), (C) MeCN-*d*₃/H₂O (0.5

mL, 0.0096 mol; 0.17 mL, 0.0096 mol) and **(D) MeCN- d_3 /D $_2$ O** (0.5 mL, 0.0096 mol; 0.17 mL, 0.0096 mol), over time; the fully protiated pair **(A) MeCN/H $_2$ O** (0.5 mL, 0.0096 mol; 0.17 mL, 0.0096 mol) heated the same amount of time as the other systems. After 200h heating was resumed as substantive crystallization of melt acetamides produced *in situ*, hampered the NMR follow up to proceed any further. These were recovered from the tubes in the open air, dissolving the products in acetone and filtering them through a small bed of silica mounted on a frit intended for the removal of iridium traces. The solvent was evaporated to dryness under high vacuum ($< 10^{-3}$ Torr) using a Schlenk line and the remaining white solids let to dry overnight. **(A) MeCN/H $_2$ O**, Conversion = 81.5 % with a TON of 846 cycles and a TOF of 4.2 cycles/h. Yield of MeC(O)NH $_2$, 81.5 %. GC/MS: 59 Da ($[M]^+$, Calcd. Int. (%) = 100, Exp. Int. (%) = 100), 60 ($[M+1]^+$, Calcd. Int. (%) = 2.6; Exp. Int. (%) = 6.2). **(B) MeCN/D $_2$ O**, overall conversion = 74.9 % with a TON of 778 and a TOF of 3.9 cycles/h. Yield of MeC(O)NH $_2$: 11.5 %. GC/MS: 59 Da ($[M]^+$, Int.(%) = 25.6). NMR spectra in D $_2$ O+MeCN, ^1H : δ (ppm) 7.5 (*br s*, 1H, -NH), 6.9 (*br s*, 1H, -NH), 1.83 (*br m*, 3H, -Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 169.30 (*s*, carbonyl), 21.6 (*s*, -Me). Yield of MeC(O)NHD, 43.9 %. GC/MS: 60 Da ($[M]^+$, Exp. Int. (%) = 97.4). NMR spectra in D $_2$ O+MeCN, ^1H : δ (ppm) 6.85 (*br s*, 1H, -NH), 1.8 (*m*, 3H, -Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 175.6 (*d*, $^2J_{\text{C-D}} = 4.1$ Hz, carbonyl), 22.4 (*d*, $^2J_{\text{C-D}} = 2.4$ Hz, -Me). Yield of MeC(O)ND $_2$, 34.1 %. GC/MS: 61 Da ($[M]^+$, Int.(%) = 75.7). NMR spectra in D $_2$ O+MeCN, ^1H : δ (ppm) 1.8 (*m*, 3H, -Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 177.3 (*br m*, carbonyl), 22.3 (*br d*, $^2J_{\text{C-D}} = 2.8$ Hz, -Me). Yield of H $_2$ DCC(O)ND $_2$, 10.4 %. GC/MS: 62 Da ($[M]^+$, Exp. Int. (%) = 23). NMR spectra in D $_2$ O+MeCN, ^1H : δ (ppm) 1.8 (*m*, -CH $_2$ D). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 177.3 (*m*, carbonyl), 22.3 (*t*,

–CH₂D). (C) **MeCN–d₃/H₂O**, overall conversion = 85.1 % with a TON of 884 and a TOF of 4.4 cycles/h. Yield of MeC(O)NH₂, 15.6 %. GC/MS: 59 Da ([M]⁺, Exp. Int. (%) = 37.3). NMR spectra in MeCN–d₃+H₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (*br s*, 1H, –NH), 7.0 (*br s*, 1H, –NH), 1.8 (*br s*, –CH₃). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 169.2 (*br s*, carbonyl), 22 (*br s*, –CH₃). Yield of H₂DCC(O)NH₂, 20.3 %. GC/MS: 60 Da ([M]⁺, Int.(%) = 48.6). NMR spectra in MeCN–d₃+H₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (*br s*, 1H, –NH), 7.0 (*br s*, 1H, –NH), 1.83 (*m*, –CH₂D). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.55 (*br s*, carbonyl), 22 (*t*, –CH₂D). Yield of HD₂CC(O)NH₂, 40.7 %. GC/MS: 61 Da ([M]⁺, Exp. Int. (%) = 97.4). NMR spectra in MeCN–d₃+H₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (*br s*, 1H, –NH), 7.0 (*br s*, 1H, –NH), 1.8 (*m*, –CH₂D). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.55 (*br s*, carbonyl), 22 (*q*, –CHD₂). Yield of D₃CC(O)NH₂, 23.5 %. GC/MS: 62 Da ([M]⁺, Exp. Int. (%) = 56.3). NMR spectra in MeCN–d₃+H₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (*br s*, 1H, –NH), 7.0 (*br s*, 1H, –NH). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.1 (*br m*, carbonyl), 22 (*br septuplet*, –CD₃). (D) **MeCN–d₃/D₂O**, overall conversion = 67.3 % with a TON of 699 and a TOF of 3.5 cycles/h. Yield of H₂DCC(O)NH₂: 3.8 %. GC/MS: 60 Da ([M]⁺, Int.(%) = 7.7). NMR spectra in MeCN–d₃+D₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (*br s*, 1H, –NH), 6.9 (*br s*, 1H, –NH), 1.75 (*m*, –CH₂D). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.5 (*br s*, carbonyl), *triplet* expected for –CH₂D not observed due to severe signal overlap with *septuplet* related to –CD₃ moieties. Yield of HD₂CC(O)NH₂, 8 %. GC/MS: 61 Da ([M]⁺, Exp. Int. (%) = 16). NMR spectra in MeCN–d₃+D₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (*br s*, 1H, –NH), 6.88 (*br s*, 1H, –NH), 1.75 (*m*, –CHD₂). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 175.5 (*br s*, carbonyl), 22.1 (*br quintet*, ¹J_{C-D} = 19.7 Hz, –CH₂D). Yield of D₃CC(O)NH₂, 35.1 %. GC/MS: 62 Da ([M]⁺, Int.(%) = 70.3). NMR spectra in MeCN–d₃+D₂O, ¹H: δ (ppm) 7.5 (*br s*, 1H, –NH), 6.9 (*br s*, 1H, –NH). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.8 (*br s*, carbonyl), 21.5 (*septuplet*, ¹J_{C-D} = 19.6 Hz, –CD₃). Yield of D₃CC(O)NHD, 48.6 %.

GC/MS: 63 Da ($[M]^+$, Int.(%) = 97.4). NMR spectra in MeCN- d_3 +D₂O, ¹H: δ (ppm) 5.67 (*br s*, 1H, -NH). ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.78 (*br s*, carbonyl), 21.56 (*septuplet*, ¹J_{C-D} = 19.6 Hz, -CD₃). Yield of D₃CC(O)ND₂, 4.5 %. GC/MS: 64 Da ($[M]^+$, Exp. Int. (%) = 9). NMR spectra in MeCN- d_3 +D₂O, ¹³C{¹H}: δ (ppm) 177.8 (*br s*, carbonyl), 21.6 (*septuplet*, ¹J_{C-D} = 19.6 Hz, -CD₃).

Acknowledgements. The authors thank CONACYT (grant F80606) and DGAPA-UNAM (grant IN202907-3) for their support of this work. M.G.C. also thanks CONACYT for a Ph.D. grant and PCQ-UNAM and DGEP-UNAM for travel support. We thank Dr. Ian Mckeag for NMR, Dr. Alma Arévalo for technical assistance and M.Sc. Rigoberto Barrios-Francisco for very helpful discussions.

Supporting Information Available. Includes GC/MS data for catalysis experiments **A–D**, CIF files for compounds **3**·2H₂O, **4**·H₂O, **5**·MeCN- d_3 , **8a**, **9a**, **9b** and **10**·½THF. This material is available free of charge via the Internet at: <http://pubs.acs.org>.

References and Notes.

* Corresponding author. E-mail: juvent@servidor.unam.mx.

† Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

‡ Department of Chemistry, Durham University.

[1] For recent reviews in metal-mediated and metal-catalysed hydration of nitriles, see:

(a) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1 – 21. (b)

Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74* (2), 153 – 170. (c)

Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771 – 1802.

-
- [2] Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms, and structure*, 5th ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New York, USA. 2001; pp. 1179 – 1180.
- [3] The rate of hydrolysis of the amide to the corresponding carboxylic salt is usually greater than that the precursor nitrile to the amide, therefore making their straightforward synthesis by conventional acid/base conditions, difficult. See: (a) Chin, J. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 145 – 152.
- [4] Murahashi, S.-I.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 225 – 233.
- [5] Murahashi, S.-I.; Sasao, S.; Saito, E.; Naota, T. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2521 – 2523.
- [6] The use of enzymes in catalysis for this reaction is acknowledged. Ref.: Martínková, L.; Mylerová, V. *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 1279 – 1295.
- [7] (a) Ateşin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7562 – 7569. (b) Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 5766 – 5769. (c) Acosta-Ramírez, A.; Flores-Gaspar, A.; Muñoz-Hernández, M.; Arévalo, A.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1712 – 1720. (d) Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *266*, 139 – 148. (e) Crestani, M. G.; Arévalo, A.; García, J. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 732 – 742. (f) Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Organometal. Chem.* **2006**, *691*, 3895 – 3901. (g) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997 – 4002. (h) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627 – 3641. (i) Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.*

2002, *124*, 9547 – 9555. (j) Garcia, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544 – 5545.

[8] For a review concerning coordination modes of nitriles to transition metals, consult:

(a) Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Bertani, R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299 - 338.

Also, for a relevant series of studies involving tungsten(IV) nitrile-complexes depicting both κ^1 -, and η^2 -coordination modes, reported by Templeton's group, consult: (b) Cross, J. L.; Garrett, A. D.; Crane, T. W.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2831 - 2840. For a theoretical study concerning the relative stability and switching of an *end-on* coordinated acetonitrile molecule in $[\text{HCo}(\text{L})_3(\kappa^1\text{-N}\equiv\text{C-Me})]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PH}_3, \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, 1,2\text{-bis}(\text{dimethyl})\text{phosphinoethane -dmpe-}$, and an *N*-heterocyclic carbene, NHC), into the corresponding *side-on* coordinated compound, $[\text{HCo}(\text{L})_3(\eta^2\text{-N,C-Me})]$, depending on the particular ligand used, see: c) Huo, C.-F.; Zeng, T.; Li, Y.-W.; Beller, M.; Jiao, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 6037 – 6042.

[9] A very recent review regarding the cleavage of carbon-cyano and carbon-carbon triple bonds by metals and their applications in catalysis, can be consulted in: Tobisu, M.; Chatani, N. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 300 – 307.

[10] (a) Penney, J. M.; Miller, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4989 – 4992. (b) Miller, J. A.; Dankwardt, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1907 – 1910. (c) Miller, J. A. *Synthesis* **2003**, *11*, 1643 – 1648. (d) Miller, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6991 – 6993.

[11] (a) Bruce, M. I.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Zaitseva, N. N. *J. Organometal. Chem.* **2002**, *650*, 141 – 150. (b) Bruce, M. I.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Zaitseva,

N.N. *Dalton Transactions* **2001**, 3627 - 3633. (c) Bruce, M. I.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Zaitseva, N.N. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 617 – 620.

[12] A theoretical study regarding the preference for C–CN oxidative cleavage of acetonitrile over the C–H bond at the α -protons, involving both a thermodynamic driving force for the cleavage of the former, and a slightly lower kinetic barrier has been very recently reported by our group, in Ref. [7a].

[13] Iglesias, A. L.; Muñoz-Hernández, M.; García, J. J. *J. Organometal. Chem.* **2007**, 692, 3498 – 3507.

[14] The reduction of π -bound nitriles yielding π -bound imines, using tungsten(II) complexes of the type $[W(CO)(acac)(\eta^2-N,C-R)]$ (acac = acetylacetonate, R = Ph, Me), has been very recently reported by Templeton's group, in: Jackson, A. B.; Khosla, C.; Gaskins, H. E.; White, P. S.; Templeton, J. L. *Organometallics* **2008**, 27, 1322 – 1327.

[15] (a) Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9808 – 9813. (b) Taw, F. L.; White, P. S.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4192 – 4193.

[16] Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2002**, 21, 4648 – 4661.

[17] Tellers, D. M.; Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4810 – 4818.

[18] An early reference to this reaction using acetonitrile, intended for its use in a tandem stoichiometric coupling with CO₂ and followed by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR was reported by Herskovitz and English, in: (a) English, A. D.; Herskovitz, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 (5), 1648 – 1649. A later system involving the activation of a C–H bond of malononitrile (CH₂(CN)₂) using $[\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)_4]$ under stoichiometric conditions, inspired by the previous reference was informed by Behr and Herrmann, in: (b) Behr, A.; Herdtweck, E.;

-
- Herrmann, W. A.; Keim, W.; Kipshagen, W. *Organometallics* **1987**, *6*, 2307 – 2313. For an additional report concerning the activation of α -CH bonds of nitriles using ruthenium, see: (c) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Taki, H.; Mizuno, M.; Takaya, H.; Komiya, S.; Mizuho, Y.; Oyasato, N.; Hiraoka, M.; Hirano, M.; Fukuoka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12436 – 12451. For other reports concerning the stoichiometric cleavage of activated α -protons using iridium complexes of the type $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]^+$ or its methyl analogue $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4(\text{Me})]^+$ (Ref.[18d]), consult: (d) Dahlenburg, L.; Hache, R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 77 – 85. (e) Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1982**, *1*, 1580 – 1586. (f) Thorn, D. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 197 – 204. (g) Thorn, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7109 – 7110. For two additional reports describing the formation of a platinum(II) hydrido σ -alkyl complex, $[\text{Pt}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$, see: (h) Del Pra, A.; Forsellini, E.; Bombieri, G.; Michelin, R. A.; Ros, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1862. (i) Ros, R.; Michelin, R. A.; Belluco, U.; Zanotti, G.; Del Pra, A.; Bombieri, G. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, L187 – L188.
- [19] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York-U.S.A., **2001**, pp. 68, 260 – 268, 298, 303 - 304.
- [20] Wasylshen, R. E.; Burford, N. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2707 – 2712.
- [21] Note that crystals of **3** were grown in air, the latter being the cause for the presence of water molecules in them. Additional efforts to grow crystals of **2** and **3** under inert atmosphere were repeatedly undertaken with the aim of obtaining crystalline structures free of water; none of these attempts found to succeed.
- [22] Dahlenburg, L.; Hache, R. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *350*, 77 – 85.
- [23] Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *Organometallics*, **1982**, *1*, 1580 – 1586.

-
- [24] Porta, F.; Ragaini, F.; Cenini, S.; Demartin, F. *Organometallics*, **1990**, *9*, 929 – 935.
- [25] For other reports addressing the preparation of metallic carboxamides not involving iridium: (a) Leung, C. W.; Zheng, W.; Wang, D.; Ng, S. M.; Yeung, C. H.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1924 – 1933. (b) Kobayashi, A.; Konno, H.; Sakamoto, K.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Iida, M.; Ishitani, O. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4219 – 4226. (c) Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1674 – 1684. (d) Ilan, Y.; Kapon, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2350 – 2354.
- [26] Nagao, H. Hirano, T.; Tsuboya, N.; Shiota, S.; Mukaida, M.; Oi, T.; Yamasaki, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6267 – 6273.
- [27] Prohl, H. –H.; Blaschette, A.; Jones, P. G. *Acta Cryst.*, **1997**, *C53*, 1434 – 1436.
- [28] Irgartinger, H.; Strack, S.; Gredel, F.; Dreuw, A.; Della, E. W. *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 1253 – 1257.
- [29] A previous study for the addition of aniline to norbornylene via N–H activation using the very closely related iridium(I) compound [Ir(PMe₃)₄][PF₆], published by Milstein's group in: (a) Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738 – 6744. For additional reports involving the N-H bond activation of an amine and even ammonia, using different late-transition metals, consult: (b) Koike, T.; Ikariya, T. *Organometallics*, **2005**, *24*, 724 – 730. (c) Kanzelberger, M.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S.; Zhao, J.; Incarvito, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13644 – 13645. (d) Dorta, R.; Togni, A. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 119 – 127. (e) Dorta, R.; Togni, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 3423 – 3428. (f) Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **1997**, *16*, 5706 – 5715. (g) Dorta, R.; Egli, P.; Zürcher, F.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857 – 10858. (h) Driver, M. S.; Hartwig, J.

F. J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 4206 – 4207. (i) Glueck, D. S.; Newman Winslow, L. J.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 1462 – 1479. (j) Koelliker, R.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (6), 707 – 709. (k) Alcock, N. W.; Bergamini, P.; Kemp, T. J.; Pringle, P. G.; Sostero, S.; Traverso, O. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1594 – 1598. (l) Cowan, R. L.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4750 – 4761. (m) Cowan, R. L.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1987**, *6*, 2451 – 2453. (n) Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (7), 971 – 973. (o) Park, S.; Hedden, D.; Roundhill, D. M. *Organometallics* **1986**, *5*, 2151 – 2152. (p) Hedden, D.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 9 – 15. (q) Bryan, E. G.; Johnson, B. F.G.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1328 – 1330. Early references of N-H bond activation of tetrazoles using platinum and palladium, in: (r) Nelson, J. H.; Schmitt, D. L.; Henry, R. A.; Moore, D. W.; Jonassen, H. B. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2678 – 2681. (s) Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 254 – 258.

[30] Hünig, S. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 395 – 406.

[31] Anthony, S. P.; Radhakrishnan, T. P. *Chem. Commun.*, **2004**, 1058 – 1059.

[32] The existence of an analogue of compound **7**, namely the *cis*-chlorohydridotetrakis(triethylphosphine)iridium(III) bis(pyrocatecholato-*O,O'*)borate, *cis*-[Ir(Cl)(H)(PEt₃)₄][C₁₂H₈BO₄], has been characterized by single-crystal X-ray diffraction studies, reported in: Clegg, W.; Elsegood, M. R. J.; Scott, A. J.; Marder, T. B.; Dai, C.; Norman, N. C.; Pickett, N. L.; Robins, E. G. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *C55*, 733 – 739.

[33] A very closely related system showing the *cis* and *trans* geometries of [Ir(H)(Cl)(PMe₃)₄][OSO₂-*p*-tolyl] to coexist in a 6:1 ratio, in THF and in pyridine-*d*₅

was reported by Milstein's group, in: Blum, O.; Carmielli, R.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 4608 – 4612.

[34] Goddard, R.; Hertzog, H. M.; Reetz, M. T. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 7847 – 7850.

[35] Mahmoud, M. M.; Wallwork, S. C. *Acta Crystallogr.*, **1991**, *C47*, 1434 – 1438.

[36] Farnetti, E.; Nardin, G.; Graziani, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1264 – 1265.

[37] L = phosphorus, (a) Lanci, M. P.; Brinkley, D. W.; Stone, K. L.; Smirnov, V. V.;

Roth, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7273 – 7276. (b) Ziegler, T. *Inorg. Chem.*

1985, *24*, 1547 – 1552. (c) Norman, J. G., Jr.; Ryan, P. B. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3555 –

3557. (d) Vaska, L. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175 – 183. (e) Nolte, M.; Singleton, E. *Acta*

Cryst. **1976**, *B32*, 1838 – 1841. (f) Weininger, M. S.; Taylor, I. F., Jr.; Amma, E. L.

Chem. Commun. **1971**, 1172 – 1173. (g) McGinnety, J. A.; Doedens, R. J.; Ibers, J. A.

Inorg. Chem. **1967**, *6*, 2243 – 2250. (h) La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*

1965, *87*, 2581 – 2586. L = nitrogen, (i) de Bruin, B.; Peters, T. P. J.; Wilting, J. B. M.;

Thewissen, S.; Smits, J. M. M.; Gal, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2671 – 2680.

[38] (a) Vigalok, A.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **1996**, 1673 – 1674.

(b) Wang, J.-C.; Chou, L.-Y.; Hsien, W.-Y.; Liu, L.-K. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst.*

Struct. Commun. **1994**, *C50*, 879 – 882. (c) Nolte, M.; Singleton, E.; Laing, M. *J. Chem.*

Soc., Dalton Trans. **1976**, *19*, 1979 – 1984. (d) Nolte, M. J.; Singleton, E.; Laing, M. *J.*

Am. Chem. Soc. **1975**, *97*, 6396 – 6400. (e) Terry, N. W., III; Amma, E. L.; Vaska, L. *J.*

Am. Chem. Soc. **1972**, *94*, 653 – 655. (f) McGinnety, J. A.; Payne, N. C.; Ibers, J. A. *J.*

Am. Chem. Soc. **1969**, *91*, 6301 – 6310. (g) McGinnety, J. A.; Ibers, J. A. *J. Chem. Soc.,*

Chem. Commun. **1968**, *5*, 235 – 237.

[³⁹] Blum, O.; Calabrese, J. C.; Frolow, F.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *174*, 149 – 151.

[40] The hypothesis of electrophilic $[\text{Ir}(\text{O})(\text{PMe}_3)_3]^+$, allegedly formed *in situ*, is inspired on the works by J. R. Bleeker's group regarding oxapentadienyl-iridium-phosphine chemistry in which *O*-coordinated compounds depicting the $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ moiety, namely $[\{1,2-(\eta^2\text{-C,C})\text{-}5-(\kappa^1\text{-O})\text{-}(5\text{-oxapentadienyl})\}\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ and $[\{1,2-(\eta^2\text{-C,C})\text{-}5-(\kappa^1\text{-O})\text{-}(4\text{-methyl-}5\text{-oxapentadienyl})\}\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$, accepting additional σ -donation from the bound olefins (in this work intended to proceed from bound nitriles), were reported as intermediates in the synthesis of carbonyl-allyls: (a) Bleeker, J. R.; New, P. R.; Blanchard, J. M. B.; Haile, T.; Beatty, A. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 5127 – 5137. (b) Bleeker, J. R.; Haile, T.; New, P. R.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 517 – 528. (c) Bleeker, J. R.; Haile, T.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1991**, *10*, 19 – 21. Related to this, a report by Rheingold's group describing the formation of compounds undergoing $[2 + 2 + 1]$ alkyne cyclotrimerizations, bearing a *fac*- $[\text{Ir}(\text{triphos})]$ moiety (triphos = 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane), was also taken into account as reference for the mentioned hypothesis: (d) O'Connor, J. M.; Hiibner, K.; Merwin, R.; Gantzel, P. K.; Fong, B. S.; Adams, M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3631 – 3632.

[41] κ^1 -Coordination of acetonitrile to iridium is for example maintained in $[(\text{COE})\text{Ir}(\kappa^1\text{-NCMe})_2]$, lacking alkylphosphines. Addition of two equiv. of $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ to the same compound, although resulting in a C-H bond activation of one of the methyl substituents over one of the coordinated phosphines, namely $[\text{Ir}(\text{H})\{\mu\text{-CH}_2\text{-P}(t\text{-Bu})_2\}(\text{PMe}_3)(\kappa^1\text{-N}\equiv\text{C-Me})_2]$, is however noteworthy: the coordination of the two acetonitrile moieties to iridium remaining unaltered during the process. Ref., (a) Dorta, R.; Goikhman, R.; Milstein, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 2806 – 2809. In other examples by the same

group, concerning the O-H activation of methanol as opposed to cleavage of an α -CH bond in the same molecule, using iridium complexes bearing three phosphines, has been found to occur selectively: (b) Blum, O.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 229 – 231. (c) Blum, O.; Milstein, D. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 210 – 212. (d) Blum, O.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4582 – 4594. (e) Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3525 – 3526.

[42] The presence of moisture in the D₂O batch used is also a factor in the overall distributions that were obtained; see Experimental Section.

[43] A 60 % deuterium incorporation into the product distribution was determined for this product distribution, based on the experimental {MeCONH₂:MeCONHD:MeCOND₂} relationships, compared against their theoretical values assuming an (a+b)² relationship between H and D: Exp. 13:49:38; Calc.d, 16:48:36 (see Supplementary Information).

[⁴⁴] Milstein, D. Calabrese, J. C. Williams, I. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6387 – 6389.

[45] Jensen, C. M.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 723 – 729.

[46] The catalytic cycle by Jensen and Trogler, proposed to be undergone by the formation of aquo intermediates *trans*-[Pt(H)(OH₂)(PMe₃)₂][OH] in equilibrium with their respective κ^1 -acetonitrile compounds *trans*-[Pt(H)(κ^1 -N \equiv C-Me)(PMe₃)₂][OH], the formation of a κ^1 -*N*-carboxamidohydrido intermediate of formula *trans*-[Pt(H)(κ^1 -N(H)C(O)Me)(PMe₃)₂] proposed to occur thereafter.

[47] (a) Dorta, R.; Rozenberg, H.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 188 – 189. (b) Makihara, N.; Ogo, S.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 497 –

500. (c) Ogo, S.; Makihara, N.; Watanabe, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 5470 – 5474.

(d) Tani, K.; Iseki, A.; Yamagata, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3381 – 3383.

[48] Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2580 – 2581.

[49] The intramolecular attack of a hydroxyl ligand on a bound nitrile to form an amidate intermediate leading to hydration of the nitrile in catalysis, using a

$[(\text{MeCp})_2\text{Mo}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ catalyst, been reported by Tyler's group, in: (a) Breno, K. L.;

Pluth, M. D.; Landorf, C. W.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1738 – 1746. (b)

Breno, K. L.; Pluth, M. D.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2003**, *22*, 1203 – 1211.

[50] Similar equilibria has been suggested in the mechanism by A.W. Parkins and co-

workers, commencing with $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PMe}_2\text{OH})(\text{PMe}_2\text{O})_2\text{H}]$; in this case, undergoing a

hydrido/hydroxo initial exchange, to produce in the end a catalytically active cationic

platinum solvate, $[\text{Pt}(\text{S})(\text{PMe}_2\text{OH})(\text{PMe}_2\text{O})_2\text{H}]$. See: (a) Ghaffar, T.; Parkins, A. W. *J.*

Mol. Catal. **2000**, *160*, 249 – 261. (b) Akisanya, J.; Parkins, A. W.; Steed, J. W. *Org.*

Process Res. Dev. **1998**, *2*, 274 – 276. (c) Ghaffar, T.; Parkins, A. W. *Tetrahedron Lett.*

1995, *36*, 8657 – 8660. US Patent 5,932,756.

[51] A reversible deprotonation of $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) to yield

$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{OH})]^{2+}$ at pH ~ 6.6 has been reported by Ogo and Watanabe's group, in: (a)

Ogo, S.; Makihara, N.; Kaneko, Y.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4903 –

4910. A more recent article, describing this type of equilibrium for both rhodium and

iridium complexes can be consulted in: (b) Wu, X.; Li, X.; Zanotti-Gerosa, A.; Pettman,

A.; Liu, J.; James Mills, A.; Xiao, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2209 – 2222.

[52] Kinetic studies by Kostić's group using palladium catalysts have already pointed out

the greater nucleophilicity and overall basic character of hydroxo over aquo ligands at

neutral pH: Kaminskaia, N. V.; Kostić, N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3677 – 3686.

[53] The structure of the closely related hydro(trispyrazolylborate) compound, [(Tp)Ru(PPh₃)(H₂O)(κ¹-NHC(O)Me)], already introduced in Ref. ^[1]**Error! Marcador no definido.**^{a)} and characterized by single-crystal X-ray diffraction, also showing a facial geometry similar to the one invoked for the *fac*-[Ir(κ¹-N(H)C(O)Me)(OH)(OH₂)(PMe₃)₃]⁺, **d**, intermediate in the mechanistic proposal.

[54] Errington, R. J. *Advanced practical inorganic and metalorganic chemistry*, 1st ed., Blackie Academic & Professional: Great Britain, **1997**, pp. 99 – 100.

[55] Herskovitz, T. *Inorg. Synth.* **1982**, 99 – 103.

[56] SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>

[57] Sheldrick, G. M. *SADABS* 2006/1, Bruker-Nonius AXS, Madison, Wisconsin, USA, **2006**.

[58] Sheldrick, G. M. *SHELXTL*, version 6.14, Bruker AXS, Madison WI, USA, **2003**.

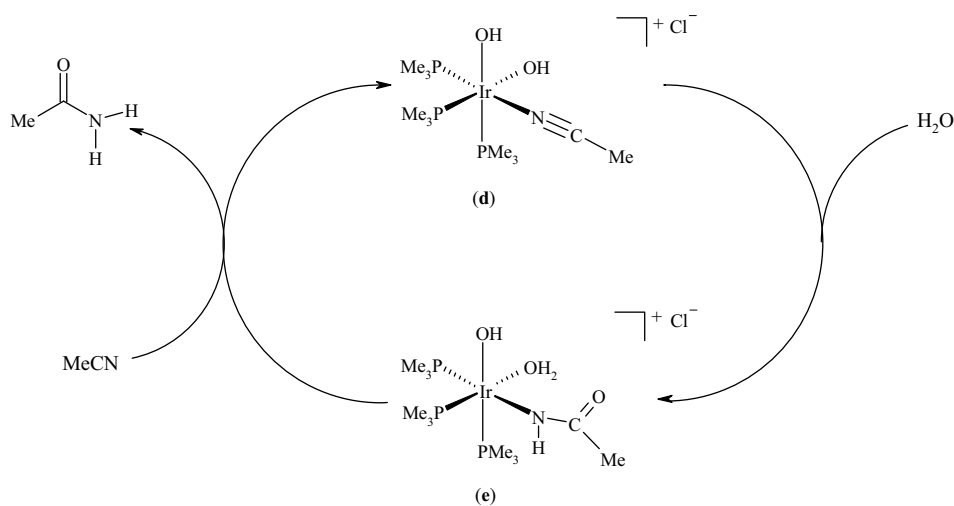
TOC entry

Stoichiometric activation of X–H (X = C, N, O) bonds using $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ and catalytic hydration of acetonitrile using its peroxo derivative, $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$.

Marco G. Crestani,[†] Alan M. Kenwright,[‡] Andrei S. Batsanov,[‡] Judith A. K. Howard,[‡]
Todd B. Marder,^{*,‡} and Juventino J. Garcia.^{*,†}

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510. Mexico and Department of Chemistry, Durham University, South Road, Durham, DH1 3LE, U.K.

Stoichiometric reactions involving the cleavage of X–H (X = C, N, O) bonds of different substrates using the four coordinate compound $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ are examined; the catalytic hydration of acetonitrile using the related peroxo derivative $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ as catalyst precursor been undertaken thereof.



CAPÍTULO X

ANEXO CRISTALOGRÁFICO

9. Tablas cristalográficas individuales.

Tabla 9.1. Datos cristalográficos y refinamiento para **11**.

Identification code	jaa111m	
Empirical formula	$C_{30}H_{59}BNiP_2$	
Formula weight	551.23	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 16.697(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.156(2) Å	$\beta = 107.592(4)^\circ$.
	c = 17.320(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3075.0(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.191 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.752 mm ⁻¹	
F(000)	1208	
Crystal size	0.23 x 0.14 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	2.23 to 25.04°.	
Index ranges	-19<=h<=15, -13<=k<=10, -11<=l<=20	
Reflections collected	5403	
Independent reflections	3350 [R(int) = 0.0333]	
Completeness to theta = 25.04°	95.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3350 / 2 / 313	
Goodness-of-fit on F ²	1.054	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R ₁ = 0.0425, wR ₂ = 0.0933	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0470, wR ₂ = 0.0955	
Absolute structure parameter	0.030(18)	
Largest diff. peak and hole	0.546 and -0.300 e.Å ⁻³	

Tabla 9.2 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para **11**. $U(\text{eq})$ se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	8419(1)	5989(1)	8610(1)	14(1)
P(1)	8395(1)	5999(1)	9876(1)	17(1)
P(2)	7616(1)	4372(1)	8377(1)	15(1)
C(7)	9366(3)	5971(4)	10756(3)	20(1)
C(9)	10047(3)	6039(5)	12265(3)	28(1)
C(26)	6778(3)	4096(5)	6725(3)	22(1)
C(21)	6623(3)	4289(4)	7539(3)	19(1)
C(8)	9220(3)	5979(5)	11580(3)	26(1)
C(1)	7783(3)	7258(4)	10109(3)	20(1)
C(15)	8160(3)	2954(4)	8267(3)	16(1)
C(12)	9956(3)	4936(5)	10703(3)	25(1)
C(17)	9462(3)	1720(5)	8829(3)	26(1)
C(23)	5275(3)	5373(5)	6823(3)	29(1)
C(25)	5963(4)	4093(5)	6031(3)	31(1)
C(6)	8292(3)	8418(4)	10236(3)	22(1)
C(22)	6085(3)	5418(5)	7513(3)	23(1)
C(16)	8967(3)	2819(4)	8958(3)	19(1)
C(20)	7617(4)	1816(4)	8166(3)	25(1)
C(3)	6452(3)	8479(5)	9614(3)	24(1)
C(19)	8115(4)	730(5)	8037(4)	30(1)
C(10)	10640(3)	5032(5)	12202(3)	29(1)
C(24)	5448(4)	5209(5)	6021(3)	36(2)
C(2)	6951(3)	7428(4)	9433(3)	20(1)
C(4)	6967(3)	9622(4)	9767(4)	28(1)
C(5)	7793(3)	9469(5)	10417(3)	27(1)
C(11)	10781(3)	5030(5)	11370(3)	26(1)
C(18)	8924(4)	590(4)	8729(4)	29(1)
C(14)	7240(3)	4144(4)	9265(3)	20(1)
C(13)	7839(3)	4648(4)	10048(3)	19(1)
C(27)	9985(4)	7556(4)	8393(4)	30(1)
B(1)	9028(4)	7179(5)	7968(4)	24(1)

C(29)	8612(4)	7743(5)	7085(4)	35(2)
C(30)	7680(4)	7534(5)	6695(4)	41(2)
C(28)	10342(4)	7256(7)	9295(5)	81(3)

Tabla 9.3 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **11**.

Ni(1)-B(1)	2.172(6)	C(27)-C(28)	1.531(10)
Ni(1)-P(1)	2.2061(14)	C(27)-B(1)	1.600(9)
Ni(1)-P(2)	2.2101(14)	B(1)-C(29)	1.604(9)
P(1)-C(13)	1.841(5)	C(29)-C(30)	1.515(8)
P(1)-C(1)	1.852(5)	B(1)-Ni(1)-P(1)	131.12(18)
P(1)-C(7)	1.859(5)	B(1)-Ni(1)-P(2)	139.26(18)
P(2)-C(21)	1.846(5)	P(1)-Ni(1)-P(2)	89.62(5)
P(2)-C(14)	1.847(5)	C(13)-P(1)-C(1)	104.3(2)
P(2)-C(15)	1.862(5)	C(13)-P(1)-C(7)	102.2(2)
C(7)-C(8)	1.517(7)	C(1)-P(1)-C(7)	103.6(2)
C(7)-C(12)	1.539(7)	C(13)-P(1)-Ni(1)	108.54(16)
C(9)-C(10)	1.523(7)	C(1)-P(1)-Ni(1)	113.40(17)
C(9)-C(8)	1.526(8)	C(7)-P(1)-Ni(1)	122.82(17)
C(26)-C(25)	1.519(7)	C(21)-P(2)-C(14)	101.4(2)
C(26)-C(21)	1.524(7)	C(21)-P(2)-C(15)	103.1(2)
C(21)-C(22)	1.540(7)	C(14)-P(2)-C(15)	105.5(2)
C(1)-C(6)	1.527(7)	C(21)-P(2)-Ni(1)	122.39(16)
C(1)-C(2)	1.534(7)	C(14)-P(2)-Ni(1)	107.51(16)
C(15)-C(16)	1.515(7)	C(15)-P(2)-Ni(1)	115.07(16)
C(15)-C(20)	1.539(7)	C(8)-C(7)-C(12)	110.4(4)
C(12)-C(11)	1.510(7)	C(8)-C(7)-P(1)	115.0(4)
C(17)-C(18)	1.526(7)	C(12)-C(7)-P(1)	112.2(3)
C(17)-C(16)	1.531(7)	C(10)-C(9)-C(8)	111.6(4)
C(23)-C(22)	1.511(7)	C(25)-C(26)-C(21)	111.8(4)
C(23)-C(24)	1.513(8)	C(26)-C(21)-C(22)	110.4(4)
C(25)-C(24)	1.511(8)	C(26)-C(21)-P(2)	111.8(3)
C(6)-C(5)	1.525(7)	C(22)-C(21)-P(2)	111.1(3)
C(20)-C(19)	1.523(7)	C(7)-C(8)-C(9)	111.5(4)
C(3)-C(4)	1.515(7)	C(6)-C(1)-C(2)	110.0(4)
C(3)-C(2)	1.525(7)	C(6)-C(1)-P(1)	110.7(3)
C(19)-C(18)	1.519(7)	C(2)-C(1)-P(1)	111.0(3)
C(10)-C(11)	1.529(7)	C(16)-C(15)-C(20)	111.1(4)
C(4)-C(5)	1.505(8)	C(16)-C(15)-P(2)	110.4(3)
C(14)-C(13)	1.528(7)	C(20)-C(15)-P(2)	115.1(3)

C(11)-C(12)-C(7)	110.8(4)	C(3)-C(2)-C(1)	111.2(4)
C(18)-C(17)-C(16)	110.7(4)	C(5)-C(4)-C(3)	112.2(4)
C(22)-C(23)-C(24)	110.9(4)	C(4)-C(5)-C(6)	111.5(4)
C(24)-C(25)-C(26)	112.2(5)	C(12)-C(11)-C(10)	110.9(4)
C(5)-C(6)-C(1)	111.5(4)	C(19)-C(18)-C(17)	111.0(4)
C(23)-C(22)-C(21)	111.8(4)	C(13)-C(14)-P(2)	113.1(3)
C(15)-C(16)-C(17)	110.8(4)	C(14)-C(13)-P(1)	112.6(3)
C(19)-C(20)-C(15)	110.2(4)	C(28)-C(27)-B(1)	116.1(4)
C(4)-C(3)-C(2)	111.5(4)	C(27)-B(1)-C(29)	114.8(4)
C(18)-C(19)-C(20)	111.2(5)	C(27)-B(1)-Ni(1)	118.8(4)
C(9)-C(10)-C(11)	110.9(4)	C(29)-B(1)-Ni(1)	126.4(4)
C(25)-C(24)-C(23)	110.8(5)	C(30)-C(29)-B(1)	117.1(5)

Tabla 9.4 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para **11**. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ni(1)	17(1)	12(1)	16(1)	0(1)	8(1)	-3(1)
P(1)	18(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
P(2)	16(1)	14(1)	15(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
C(7)	18(3)	16(2)	23(3)	1(2)	5(2)	-6(2)
C(9)	28(3)	34(3)	21(3)	-1(2)	6(2)	-2(3)
C(26)	14(3)	27(3)	23(3)	-4(2)	4(2)	3(2)
C(21)	16(3)	20(3)	19(3)	0(2)	1(2)	-6(2)
C(8)	26(3)	33(3)	19(3)	0(2)	6(2)	2(3)
C(1)	26(3)	19(3)	18(3)	-3(2)	9(2)	-3(2)
C(15)	15(3)	19(3)	14(2)	-1(2)	7(2)	-5(2)
C(12)	29(3)	23(3)	22(3)	-1(2)	7(2)	1(2)
C(17)	19(3)	27(3)	27(3)	4(2)	2(3)	6(2)
C(23)	25(3)	29(3)	31(3)	-4(2)	5(3)	6(3)
C(25)	32(4)	38(3)	22(3)	-4(3)	5(3)	8(3)
C(6)	18(3)	18(3)	27(3)	0(2)	5(2)	0(2)
C(22)	19(3)	26(3)	20(3)	-6(2)	0(2)	1(2)
C(16)	16(3)	16(3)	26(3)	2(2)	8(2)	1(2)
C(20)	26(3)	15(3)	33(3)	0(2)	10(3)	-2(2)
C(3)	20(3)	29(3)	22(3)	0(2)	7(2)	2(2)
C(19)	30(3)	21(3)	36(3)	-6(2)	5(3)	-4(2)
C(10)	24(3)	35(3)	23(3)	0(2)	3(2)	2(3)
C(24)	31(4)	47(4)	22(3)	-2(3)	-6(3)	15(3)
C(2)	19(3)	19(3)	26(3)	-4(2)	11(2)	-5(2)
C(4)	31(3)	19(3)	38(3)	-1(2)	18(3)	3(2)
C(5)	27(3)	20(3)	34(3)	-7(2)	11(3)	-3(2)
C(11)	22(3)	30(3)	24(3)	-1(2)	2(2)	3(2)
C(18)	35(4)	12(2)	42(4)	5(2)	14(3)	3(2)
C(14)	23(3)	22(3)	19(3)	-4(2)	12(2)	-6(2)
C(13)	27(3)	15(3)	17(3)	0(2)	9(2)	-5(2)
C(27)	33(3)	18(3)	53(4)	0(3)	31(3)	-5(2)

B(1)	31(4)	14(3)	35(4)	5(3)	24(3)	4(3)
C(29)	57(4)	17(3)	37(4)	0(3)	26(3)	-9(3)
C(30)	62(5)	28(3)	33(3)	-3(3)	15(3)	-12(3)
C(28)	26(4)	97(6)	100(7)	68(5)	-9(4)	-27(4)

Tabla 9.5 Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para **11**.

	x	y	z	U(eq)
H(7)	9670	6713	10726	23
H(9A)	10315	6805	12245	33
H(9B)	9934	5984	12781	33
H(26A)	7140	4728	6637	26
H(26B)	7064	3338	6733	26
H(21)	6305	3599	7640	23
H(8A)	8918	5259	11639	32
H(8B)	8875	6664	11615	32
H(1)	7655	7071	10612	24
H(15)	8322	3035	7771	19
H(12A)	9690	4177	10748	30
H(12B)	10058	4957	10181	30
H(17A)	9639	1837	8350	31
H(17B)	9961	1626	9290	31
H(23A)	4963	6110	6812	35
H(23B)	4932	4713	6908	35
H(25A)	6091	4032	5522	37
H(25B)	5635	3395	6079	37
H(6A)	8803	8314	10682	26
H(6B)	8450	8593	9752	26
H(22A)	5957	5493	8021	27
H(22B)	6403	6120	7452	27
H(16A)	8837	2736	9464	23
H(16B)	9309	3532	8993	23
H(20A)	7441	1697	8645	29
H(20B)	7118	1909	7705	29
H(3A)	5950	8599	9160	29
H(3B)	6279	8293	10087	29
H(19A)	7775	14	7999	36
H(19B)	8246	819	7532	36

H(10A)	10405	4268	12291	34
H(10B)	11175	5133	12619	34
H(24A)	4920	5149	5590	44
H(24B)	5748	5902	5914	44
H(2A)	7066	7570	8924	24
H(2B)	6619	6701	9376	24
H(4A)	7071	9868	9268	33
H(4B)	6648	10252	9925	33
H(5A)	7692	9336	10933	32
H(5B)	8120	10198	10461	32
H(11A)	11065	5762	11302	32
H(11B)	11137	4359	11334	32
H(18A)	9238	-88	8621	35
H(18B)	8792	431	9227	35
H(14A)	6696	4525	9164	24
H(14B)	7166	3292	9334	24
H(13A)	8248	4038	10302	23
H(13B)	7523	4841	10418	23
H(27A)	10331	7166	8107	36
H(27B)	10034	8414	8328	36
H(29A)	8709	8601	7122	41
H(29B)	8908	7424	6727	41
H(30A)	7372	7903	7017	61
H(30B)	7569	6688	6658	61
H(30C)	7510	7877	6162	61
H(28A)	10334	6403	9367	121
H(28B)	10007	7634	9588	121
H(28C)	10910	7542	9495	121
H(31)	8870(30)	6110(40)	8000(30)	31(15)

Tabla 9.6 Ángulos de torsión (grados) para **11**.

B(1)-Ni(1)-P(1)-C(13)	-174.8(3)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(13)	5.23(18)
B(1)-Ni(1)-P(1)-C(1)	69.8(3)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(1)	-110.21(19)
B(1)-Ni(1)-P(1)-C(7)	-56.0(3)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(7)	124.02(19)
B(1)-Ni(1)-P(2)-C(21)	-53.3(3)
P(1)-Ni(1)-P(2)-C(21)	126.62(19)
B(1)-Ni(1)-P(2)-C(14)	-169.8(3)
P(1)-Ni(1)-P(2)-C(14)	10.20(18)
B(1)-Ni(1)-P(2)-C(15)	73.1(3)
P(1)-Ni(1)-P(2)-C(15)	-106.98(18)
C(13)-P(1)-C(7)-C(8)	-58.1(4)
C(1)-P(1)-C(7)-C(8)	50.2(4)
Ni(1)-P(1)-C(7)-C(8)	-179.8(3)
C(13)-P(1)-C(7)-C(12)	69.2(4)
C(1)-P(1)-C(7)-C(12)	177.4(3)
Ni(1)-P(1)-C(7)-C(12)	-52.6(4)
C(25)-C(26)-C(21)-C(22)	-52.9(5)
C(25)-C(26)-C(21)-P(2)	-177.0(4)
C(14)-P(2)-C(21)-C(26)	-163.7(3)
C(15)-P(2)-C(21)-C(26)	-54.7(4)
Ni(1)-P(2)-C(21)-C(26)	76.9(4)
C(14)-P(2)-C(21)-C(22)	72.5(4)
C(15)-P(2)-C(21)-C(22)	-178.5(3)
Ni(1)-P(2)-C(21)-C(22)	-46.9(4)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	55.6(6)
P(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-176.2(4)
C(10)-C(9)-C(8)-C(7)	-54.9(6)
C(13)-P(1)-C(1)-C(6)	163.5(4)
C(7)-P(1)-C(1)-C(6)	56.9(4)
Ni(1)-P(1)-C(1)-C(6)	-78.6(4)
C(13)-P(1)-C(1)-C(2)	-74.0(4)
C(7)-P(1)-C(1)-C(2)	179.4(3)

Ni(1)-P(1)-C(1)-C(2)	43.9(4)
C(21)-P(2)-C(15)-C(16)	-175.2(3)
C(14)-P(2)-C(15)-C(16)	-69.3(4)
Ni(1)-P(2)-C(15)-C(16)	49.0(4)
C(21)-P(2)-C(15)-C(20)	-48.4(4)
C(14)-P(2)-C(15)-C(20)	57.5(4)
Ni(1)-P(2)-C(15)-C(20)	175.8(3)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-57.3(5)
P(1)-C(7)-C(12)-C(11)	173.0(4)
C(21)-C(26)-C(25)-C(24)	54.4(6)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	56.2(6)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179.3(4)
C(24)-C(23)-C(22)-C(21)	-56.8(6)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	54.6(5)
P(2)-C(21)-C(22)-C(23)	179.2(4)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	56.5(5)
P(2)-C(15)-C(16)-C(17)	-174.5(3)
C(18)-C(17)-C(16)-C(15)	-56.3(6)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-56.5(6)
P(2)-C(15)-C(20)-C(19)	177.0(4)
C(15)-C(20)-C(19)-C(18)	56.5(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	54.6(6)
C(26)-C(25)-C(24)-C(23)	-55.8(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	56.8(6)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	55.0(6)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-56.0(5)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-54.0(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	54.0(6)
C(1)-C(6)-C(5)-C(4)	-55.5(6)
C(7)-C(12)-C(11)-C(10)	57.7(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-56.3(6)
C(20)-C(19)-C(18)-C(17)	-56.9(6)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	56.3(6)
C(21)-P(2)-C(14)-C(13)	-157.0(4)
C(15)-P(2)-C(14)-C(13)	95.8(4)

Ni(1)-P(2)-C(14)-C(13)	-27.5(4)
P(2)-C(14)-C(13)-P(1)	32.8(5)
C(1)-P(1)-C(13)-C(14)	97.7(4)
C(7)-P(1)-C(13)-C(14)	-154.6(3)
Ni(1)-P(1)-C(13)-C(14)	-23.5(4)
C(28)-C(27)-B(1)-C(29)	167.7(6)
C(28)-C(27)-B(1)-Ni(1)	-12.3(7)
P(1)-Ni(1)-B(1)-C(27)	45.8(5)
P(2)-Ni(1)-B(1)-C(27)	-134.3(3)
P(1)-Ni(1)-B(1)-C(29)	-134.2(4)
P(2)-Ni(1)-B(1)-C(29)	45.7(6)
C(27)-B(1)-C(29)-C(30)	-173.2(5)
Ni(1)-B(1)-C(29)-C(30)	6.8(7)

Transformaciones de simetría utilizadas para la generación de átomos equivalentes:

Tabla 9.7 Datos cristalográficos y refinamiento para **13**.

Identification code	hidrh2om	
Empirical formula	$C_{36}H_{87}BNi_2P_4$	
Formula weight	772.17	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 9.704(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 102.588(5)^\circ$.
	$b = 15.282(4) \text{ \AA}$	$\beta = 96.823(5)^\circ$.
	$c = 15.492(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.702(5)^\circ$.
Volume	2224.7(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.153 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.012 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Crystal size	0.32 x 0.26 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.36 to 28.32°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -20<=k<=20, -20<=l<=14	
Reflections collected	16089	
Independent reflections	9949 [R(int) = 0.0445]	
Completeness to theta = 28.32°	89.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9949 / 0 / 420	
Goodness-of-fit on F ²	0.895	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.0937	
R indices (all data)	R1 = 0.0870, wR2 = 0.1016	
Largest diff. peak and hole	0.799 and -0.515 e.Å ⁻³	

Tabla 9.8 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para **13**. $U(\text{eq})$ se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4656(1)	7855(1)	1923(1)	15(1)
Ni(2)	5541(1)	7340(1)	3178(1)	18(1)
P(1)	3898(1)	7304(1)	553(1)	16(1)
P(2)	4130(1)	9174(1)	1774(1)	17(1)
P(4)	5329(1)	6652(1)	4213(1)	21(1)
P(3)	7759(1)	7226(1)	3387(1)	20(1)
C(2)	3595(3)	9129(2)	583(2)	19(1)
C(12)	5559(3)	10036(2)	2121(2)	19(1)
C(6)	2627(3)	6353(2)	334(2)	20(1)
C(1)	2994(3)	8192(2)	98(2)	20(1)
C(26)	3995(3)	5727(2)	3961(2)	23(1)
C(3)	5223(3)	6920(2)	-185(2)	19(1)
C(16)	6973(3)	6080(2)	4420(2)	25(1)
C(20)	8520(3)	6573(2)	2430(2)	23(1)
C(17)	8793(3)	8290(2)	3719(2)	27(1)
C(9)	2679(3)	9690(2)	2343(2)	21(1)
C(13)	6878(3)	9704(2)	1725(2)	27(1)
C(15)	8209(3)	6653(2)	4302(2)	25(1)
C(14)	5180(3)	10943(2)	1907(2)	27(1)
C(4)	6303(3)	7670(2)	-149(2)	23(1)
C(5)	4640(3)	6511(2)	-1156(2)	31(1)
C(7)	3316(3)	5487(2)	442(2)	24(1)
C(23)	5178(4)	7361(2)	5320(2)	28(1)
C(25)	4208(4)	8122(2)	5283(2)	38(1)
C(10)	1326(3)	9119(2)	2016(2)	31(1)
C(27)	4157(3)	5131(2)	3055(2)	29(1)
C(21)	8351(3)	7046(2)	1654(2)	28(1)
C(19)	10348(3)	8177(2)	3967(2)	34(1)
C(31)	10356(3)	6681(2)	8336(2)	22(1)
C(33)	8547(3)	7925(2)	7981(2)	24(1)

C(29)	9117(3)	6601(2)	6669(2)	23(1)
C(34)	8957(3)	8617(2)	8856(2)	31(1)
C(22)	7828(3)	5635(2)	2138(2)	32(1)
C(32)	9346(3)	5987(2)	8523(2)	30(1)
C(11)	3021(3)	9836(2)	3352(2)	33(1)
C(28)	2519(3)	6062(2)	3963(3)	36(1)
B(1)	9784(3)	7270(2)	7602(2)	19(1)
C(8)	1504(3)	6559(2)	947(3)	33(1)
C(18)	8202(4)	8936(2)	4458(3)	40(1)
C(30)	10109(3)	5968(2)	6168(2)	33(1)
C(24)	4854(4)	6839(2)	6017(2)	38(1)
C(35)	11107(3)	7870(2)	7443(2)	26(1)
C(36)	10803(4)	8426(2)	6733(2)	37(1)

Tabla 9.9 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **13**.

Ni(1)-P(2)	2.1384(10)	C(26)-C(28)	1.527(4)
Ni(1)-P(1)	2.1421(10)	C(26)-H(26)	1.0000
Ni(1)-H(100)	1.37(3)	C(3)-C(4)	1.531(4)
Ni(1)-H(101)	1.37(3)	C(3)-C(5)	1.534(4)
Ni(1)-H(102)	2.02(3)	C(3)-H(3)	1.0000
Ni(2)-P(4)	2.1281(10)	C(16)-C(15)	1.528(4)
Ni(2)-P(3)	2.1536(10)	C(16)-H(16A)	0.9900
Ni(2)-H(100)	1.73(3)	C(16)-H(16B)	0.9900
Ni(2)-H(101)	1.50(3)	C(20)-C(22)	1.526(4)
Ni(2)-H(102)	1.40(3)	C(20)-C(21)	1.528(4)
P(1)-C(3)	1.839(3)	C(20)-H(20)	1.0000
P(1)-C(6)	1.841(3)	C(17)-C(18)	1.514(5)
P(1)-C(1)	1.845(3)	C(17)-C(19)	1.533(4)
P(2)-C(2)	1.843(3)	C(17)-H(17)	1.0000
P(2)-C(9)	1.844(3)	C(9)-C(11)	1.525(4)
P(2)-C(12)	1.849(3)	C(9)-C(10)	1.537(4)
P(4)-C(23)	1.841(3)	C(9)-H(9)	1.0000
P(4)-C(26)	1.849(3)	C(13)-H(13A)	0.9800
P(4)-C(16)	1.857(3)	C(13)-H(13B)	0.9800
P(3)-C(15)	1.835(3)	C(13)-H(13C)	0.9800
P(3)-C(20)	1.836(3)	C(15)-H(15A)	0.9900
P(3)-C(17)	1.841(3)	C(15)-H(15B)	0.9900
C(2)-C(1)	1.536(4)	C(14)-H(14A)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9900	C(14)-H(14B)	0.9800
C(2)-H(2B)	0.9900	C(14)-H(14C)	0.9800
C(12)-C(13)	1.529(4)	C(4)-H(4A)	0.9800
C(12)-C(14)	1.533(4)	C(4)-H(4B)	0.9800
C(12)-H(12)	1.0000	C(4)-H(4C)	0.9800
C(6)-C(8)	1.521(4)	C(5)-H(5A)	0.9800
C(6)-C(7)	1.523(4)	C(5)-H(5B)	0.9800
C(6)-H(6)	1.0000	C(5)-H(5C)	0.9800
C(1)-H(1A)	0.9900	C(7)-H(7A)	0.9800
C(1)-H(1B)	0.9900	C(7)-H(7B)	0.9800
C(26)-C(27)	1.525(4)	C(7)-H(7C)	0.9800

C(23)-C(25)	1.512(4)	C(32)-H(32A)	0.9800
C(23)-C(24)	1.533(4)	C(32)-H(32B)	0.9800
C(23)-H(23)	1.0000	C(32)-H(32C)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9800	C(11)-H(11B)	0.9800
C(25)-H(25C)	0.9800	C(11)-H(11C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(28)-H(28C)	0.9800
C(27)-H(27A)	0.9800	B(1)-C(35)	1.641(4)
C(27)-H(27B)	0.9800	C(8)-H(8A)	0.9800
C(27)-H(27C)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800	C(8)-H(8C)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(18)-H(18A)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800	C(18)-H(18B)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800	C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800	C(30)-H(30A)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9800
C(31)-C(32)	1.531(4)	C(30)-H(30C)	0.9800
C(31)-B(1)	1.650(4)	C(24)-H(24A)	0.9800
C(31)-H(31A)	0.9900	C(24)-H(24B)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9900	C(24)-H(24C)	0.9800
C(33)-C(34)	1.533(4)	C(35)-C(36)	1.534(4)
C(33)-B(1)	1.652(4)	C(35)-H(35A)	0.9900
C(33)-H(33A)	0.9900	C(35)-H(35B)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900	C(36)-H(36A)	0.9800
C(29)-C(30)	1.528(4)	C(36)-H(36B)	0.9800
C(29)-B(1)	1.634(5)	C(36)-H(36C)	0.9800
C(29)-H(29A)	0.9900	P(2)-Ni(1)-P(1)	91.01(4)
C(29)-H(29B)	0.9900	P(2)-Ni(1)-H(100)	175.4(11)
C(34)-H(34A)	0.9800	P(1)-Ni(1)-H(100)	91.4(12)
C(34)-H(34B)	0.9800	P(2)-Ni(1)-H(101)	95.6(12)
C(34)-H(34C)	0.9800	P(1)-Ni(1)-H(101)	166.7(12)
C(22)-H(22A)	0.9800	H(100)-Ni(1)-H(101)	81.3(17)
C(22)-H(22B)	0.9800	P(2)-Ni(1)-H(102)	121.0(10)
C(22)-H(22C)	0.9800	P(1)-Ni(1)-H(102)	124.1(10)

H(100)-Ni(1)-H(102)	60.4(15)	C(1)-C(2)-P(2)	111.1(2)
H(101)-Ni(1)-H(102)	61.4(15)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.4
P(4)-Ni(2)-P(3)	89.75(4)	P(2)-C(2)-H(2A)	109.4
P(4)-Ni(2)-H(100)	132.2(9)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.4
P(3)-Ni(2)-H(100)	105.1(9)	P(2)-C(2)-H(2B)	109.4
P(4)-Ni(2)-H(101)	155.0(11)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.0
P(3)-Ni(2)-H(101)	101.4(11)	C(13)-C(12)-C(14)	110.6(3)
H(100)-Ni(2)-H(101)	66.6(15)	C(13)-C(12)-P(2)	111.1(2)
P(4)-Ni(2)-H(102)	93.4(14)	C(14)-C(12)-P(2)	113.5(2)
P(3)-Ni(2)-H(102)	174.4(14)	C(13)-C(12)-H(12)	107.1
H(100)-Ni(2)-H(102)	69.4(16)	C(14)-C(12)-H(12)	107.1
H(101)-Ni(2)-H(102)	77.5(17)	P(2)-C(12)-H(12)	107.1
C(3)-P(1)-C(6)	104.55(14)	C(8)-C(6)-C(7)	110.1(3)
C(3)-P(1)-C(1)	105.61(15)	C(8)-C(6)-P(1)	110.2(2)
C(6)-P(1)-C(1)	105.48(13)	C(7)-C(6)-P(1)	111.8(2)
C(3)-P(1)-Ni(1)	115.96(10)	C(8)-C(6)-H(6)	108.2
C(6)-P(1)-Ni(1)	116.36(11)	C(7)-C(6)-H(6)	108.2
C(1)-P(1)-Ni(1)	107.92(11)	P(1)-C(6)-H(6)	108.2
C(2)-P(2)-C(9)	104.80(14)	C(2)-C(1)-P(1)	111.4(2)
C(2)-P(2)-C(12)	105.63(14)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.4
C(9)-P(2)-C(12)	104.12(14)	P(1)-C(1)-H(1A)	109.4
C(2)-P(2)-Ni(1)	108.37(10)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.4
C(9)-P(2)-Ni(1)	117.39(10)	P(1)-C(1)-H(1B)	109.4
C(12)-P(2)-Ni(1)	115.45(10)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
C(23)-P(4)-C(26)	109.18(16)	C(27)-C(26)-C(28)	109.9(3)
C(23)-P(4)-C(16)	102.19(15)	C(27)-C(26)-P(4)	108.7(2)
C(26)-P(4)-C(16)	103.36(14)	C(28)-C(26)-P(4)	112.7(2)
C(23)-P(4)-Ni(2)	116.14(11)	C(27)-C(26)-H(26)	108.5
C(26)-P(4)-Ni(2)	116.38(11)	C(28)-C(26)-H(26)	108.5
C(16)-P(4)-Ni(2)	107.78(11)	P(4)-C(26)-H(26)	108.5
C(15)-P(3)-C(20)	105.71(15)	C(4)-C(3)-C(5)	110.0(3)
C(15)-P(3)-C(17)	104.69(15)	C(4)-C(3)-P(1)	111.4(2)
C(20)-P(3)-C(17)	105.08(15)	C(5)-C(3)-P(1)	114.5(2)
C(15)-P(3)-Ni(2)	109.38(10)	C(4)-C(3)-H(3)	106.9
C(20)-P(3)-Ni(2)	115.06(10)	C(5)-C(3)-H(3)	106.9
C(17)-P(3)-Ni(2)	115.97(11)	P(1)-C(3)-H(3)	106.9

C(15)-C(16)-P(4)	110.1(2)	C(12)-C(14)-H(14A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.6	C(12)-C(14)-H(14B)	109.5
P(4)-C(16)-H(16A)	109.6	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.6	C(12)-C(14)-H(14C)	109.5
P(4)-C(16)-H(16B)	109.6	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.1	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(22)-C(20)-C(21)	109.7(3)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(22)-C(20)-P(3)	110.3(2)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
C(21)-C(20)-P(3)	110.4(2)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(22)-C(20)-H(20)	108.8	C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
C(21)-C(20)-H(20)	108.8	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
P(3)-C(20)-H(20)	108.8	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(18)-C(17)-C(19)	111.1(3)	C(3)-C(5)-H(5A)	109.5
C(18)-C(17)-P(3)	111.0(2)	C(3)-C(5)-H(5B)	109.5
C(19)-C(17)-P(3)	114.0(2)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(18)-C(17)-H(17)	106.8	C(3)-C(5)-H(5C)	109.5
C(19)-C(17)-H(17)	106.8	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
P(3)-C(17)-H(17)	106.8	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(11)-C(9)-C(10)	110.7(3)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.5
C(11)-C(9)-P(2)	110.9(2)	C(6)-C(7)-H(7B)	109.5
C(10)-C(9)-P(2)	111.1(2)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5
C(11)-C(9)-H(9)	108.0	C(6)-C(7)-H(7C)	109.5
C(10)-C(9)-H(9)	108.0	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
P(2)-C(9)-H(9)	108.0	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(12)-C(13)-H(13A)	109.5	C(25)-C(23)-C(24)	111.9(3)
C(12)-C(13)-H(13B)	109.5	C(25)-C(23)-P(4)	112.9(2)
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(24)-C(23)-P(4)	114.3(2)
C(12)-C(13)-H(13C)	109.5	C(25)-C(23)-H(23)	105.6
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	105.6
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	P(4)-C(23)-H(23)	105.6
C(16)-C(15)-P(3)	110.8(2)	C(23)-C(25)-H(25A)	109.5
C(16)-C(15)-H(15A)	109.5	C(23)-C(25)-H(25B)	109.5
P(3)-C(15)-H(15A)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(16)-C(15)-H(15B)	109.5	C(23)-C(25)-H(25C)	109.5
P(3)-C(15)-H(15B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.1	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5

C(9)-C(10)-H(10A)	109.5	C(30)-C(29)-B(1)	116.6(3)
C(9)-C(10)-H(10B)	109.5	C(30)-C(29)-H(29A)	108.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	B(1)-C(29)-H(29A)	108.1
C(9)-C(10)-H(10C)	109.5	C(30)-C(29)-H(29B)	108.1
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	B(1)-C(29)-H(29B)	108.1
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29B)	107.3
C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(33)-C(34)-H(34A)	109.5
C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(33)-C(34)-H(34B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(33)-C(34)-H(34C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
C(20)-C(21)-H(21A)	109.5	C(20)-C(22)-H(22A)	109.5
C(20)-C(21)-H(21B)	109.5	C(20)-C(22)-H(22B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(20)-C(21)-H(21C)	109.5	C(20)-C(22)-H(22C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(17)-C(19)-H(19A)	109.5	C(31)-C(32)-H(32A)	109.5
C(17)-C(19)-H(19B)	109.5	C(31)-C(32)-H(32B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(17)-C(19)-H(19C)	109.5	C(31)-C(32)-H(32C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(32)-C(31)-B(1)	117.6(2)	C(9)-C(11)-H(11A)	109.5
C(32)-C(31)-H(31A)	107.9	C(9)-C(11)-H(11B)	109.5
B(1)-C(31)-H(31A)	107.9	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(32)-C(31)-H(31B)	107.9	C(9)-C(11)-H(11C)	109.5
B(1)-C(31)-H(31B)	107.9	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.2	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(34)-C(33)-B(1)	116.4(3)	C(26)-C(28)-H(28A)	109.5
C(34)-C(33)-H(33A)	108.2	C(26)-C(28)-H(28B)	109.5
B(1)-C(33)-H(33A)	108.2	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(34)-C(33)-H(33B)	108.2	C(26)-C(28)-H(28C)	109.5
B(1)-C(33)-H(33B)	108.2	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	107.4	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5

C(29)-B(1)-C(35)	110.8(3)	C(35)-C(36)-H(36A)	109.5
C(29)-B(1)-C(31)	110.2(3)	C(35)-C(36)-H(36B)	109.5
C(35)-B(1)-C(31)	107.6(2)	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(29)-B(1)-C(33)	107.6(2)	C(35)-C(36)-H(36C)	109.5
C(35)-B(1)-C(33)	110.7(3)	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
C(31)-B(1)-C(33)	109.9(3)	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(6)-C(8)-H(8A)	109.5		
C(6)-C(8)-H(8B)	109.5		
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5		
C(6)-C(8)-H(8C)	109.5		
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5		
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5		
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5		
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5		
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5		
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5		
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5		
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5		
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5		
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5		
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5		
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5		
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5		
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5		
C(23)-C(24)-H(24A)	109.5		
C(23)-C(24)-H(24B)	109.5		
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5		
C(23)-C(24)-H(24C)	109.5		
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5		
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5		
C(36)-C(35)-B(1)	115.5(3)		
C(36)-C(35)-H(35A)	108.4		
B(1)-C(35)-H(35A)	108.4		
C(36)-C(35)-H(35B)	108.4		
B(1)-C(35)-H(35B)	108.4		
H(35A)-C(35)-H(35B)	107.5		

Tabla 9.10 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **13**. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ni(1)	17(1)	13(1)	17(1)	5(1)	0(1)	3(1)
Ni(2)	20(1)	17(1)	18(1)	5(1)	-1(1)	5(1)
P(1)	16(1)	14(1)	19(1)	4(1)	1(1)	3(1)
P(2)	19(1)	14(1)	18(1)	5(1)	1(1)	3(1)
P(4)	24(1)	18(1)	19(1)	5(1)	0(1)	1(1)
P(3)	19(1)	19(1)	20(1)	6(1)	-1(1)	2(1)
C(2)	23(2)	17(2)	18(2)	5(1)	1(1)	4(1)
C(12)	20(2)	14(2)	22(2)	5(1)	0(1)	1(1)
C(6)	20(2)	16(2)	25(2)	5(2)	0(1)	0(1)
C(1)	22(2)	17(2)	21(2)	6(1)	-2(1)	4(1)
C(26)	23(2)	21(2)	28(2)	12(2)	2(2)	1(1)
C(3)	21(2)	18(2)	19(2)	4(1)	2(1)	5(1)
C(16)	25(2)	25(2)	25(2)	11(2)	-6(2)	3(1)
C(20)	17(2)	24(2)	26(2)	1(2)	-2(1)	7(1)
C(17)	26(2)	27(2)	27(2)	8(2)	0(2)	-4(2)
C(9)	23(2)	13(2)	27(2)	3(2)	8(1)	4(1)
C(13)	22(2)	17(2)	38(2)	3(2)	1(2)	-1(1)
C(15)	22(2)	29(2)	22(2)	10(2)	-7(1)	2(1)
C(14)	26(2)	15(2)	38(2)	6(2)	2(2)	0(1)
C(4)	22(2)	26(2)	24(2)	9(2)	5(1)	4(1)
C(5)	35(2)	29(2)	26(2)	1(2)	7(2)	1(2)
C(7)	24(2)	16(2)	32(2)	6(2)	2(2)	0(1)
C(23)	38(2)	26(2)	20(2)	2(2)	0(2)	2(2)
C(25)	40(2)	35(2)	36(2)	0(2)	7(2)	5(2)
C(10)	24(2)	29(2)	40(2)	5(2)	10(2)	5(2)
C(27)	33(2)	22(2)	32(2)	3(2)	2(2)	-5(2)
C(21)	22(2)	39(2)	24(2)	6(2)	8(2)	7(2)
C(19)	26(2)	39(2)	35(2)	9(2)	0(2)	-3(2)
C(31)	18(2)	22(2)	24(2)	1(2)	-3(1)	3(1)
C(33)	27(2)	22(2)	25(2)	12(2)	2(2)	4(1)

C(29)	25(2)	20(2)	24(2)	8(2)	-3(2)	0(1)
C(34)	36(2)	22(2)	35(2)	5(2)	8(2)	5(2)
C(22)	38(2)	25(2)	30(2)	-1(2)	0(2)	10(2)
C(32)	26(2)	29(2)	35(2)	12(2)	1(2)	3(2)
C(11)	32(2)	39(2)	28(2)	1(2)	13(2)	-2(2)
C(28)	26(2)	36(2)	43(3)	4(2)	6(2)	0(2)
B(1)	20(2)	15(2)	21(2)	3(2)	-1(2)	1(1)
C(8)	26(2)	19(2)	53(3)	4(2)	14(2)	-3(2)
C(18)	37(2)	33(2)	43(3)	-3(2)	3(2)	-3(2)
C(30)	39(2)	29(2)	27(2)	0(2)	1(2)	3(2)
C(24)	54(2)	32(2)	28(2)	5(2)	6(2)	3(2)
C(35)	25(2)	25(2)	27(2)	2(2)	-1(2)	-1(1)
C(36)	41(2)	38(2)	31(2)	11(2)	3(2)	-14(2)

Tabla 9.11 Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para **13**.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2886	9579	522	23
H(2B)	4406	9279	304	23
H(12)	5774	10138	2783	23
H(6)	2177	6266	-296	25
H(1A)	3086	8099	-545	24
H(1B)	1993	8151	161	24
H(26)	4162	5361	4423	28
H(3)	5725	6436	50	23
H(16A)	7079	5977	5034	30
H(16B)	6946	5489	3999	30
H(20)	9533	6516	2611	28
H(17)	8705	8571	3190	32
H(9)	2537	10290	2194	25
H(13A)	6731	9641	1078	40
H(13B)	7098	9120	1862	40
H(13C)	7651	10136	1984	40
H(15A)	9004	6266	4172	30
H(15B)	8492	7103	4861	30
H(14A)	5954	11380	2144	40
H(14B)	4351	11155	2182	40
H(14C)	4991	10875	1260	40
H(4A)	7073	7422	-468	35
H(4B)	6655	7936	474	35
H(4C)	5871	8132	-429	35
H(5A)	4114	6960	-1407	46
H(5B)	4026	5990	-1178	46
H(5C)	5408	6321	-1503	46
H(7A)	3864	5583	1031	36
H(7B)	3927	5308	-21	36
H(7C)	2601	5013	387	36

H(23)	6120	7652	5541	34
H(25A)	3260	7878	5070	57
H(25B)	4504	8474	4874	57
H(25C)	4233	8509	5879	57
H(10A)	1455	8518	2130	47
H(10B)	1084	9074	1375	47
H(10C)	576	9402	2336	47
H(27A)	3472	4629	2920	44
H(27B)	5094	4900	3066	44
H(27C)	4007	5483	2595	44
H(21A)	8636	6651	1122	42
H(21B)	8932	7601	1808	42
H(21C)	7376	7191	1532	42
H(19A)	10827	8769	4147	50
H(19B)	10731	7822	3450	50
H(19C)	10478	7869	4461	50
H(31A)	11182	6363	8131	27
H(31B)	10672	7106	8907	27
H(33A)	8194	8249	7518	29
H(33B)	7770	7539	8066	29
H(29A)	8355	6233	6800	28
H(29B)	8699	6975	6266	28
H(34A)	9308	8309	9324	46
H(34B)	8142	8953	9029	46
H(34C)	9682	9033	8773	46
H(22A)	6833	5683	1962	48
H(22B)	7960	5328	2633	48
H(22C)	8249	5292	1630	48
H(32A)	8479	6273	8667	44
H(32B)	9762	5747	9027	44
H(32C)	9151	5497	7994	44
H(11A)	2229	10098	3639	50
H(11B)	3839	10245	3553	50
H(11C)	3215	9260	3511	50
H(28A)	2371	6470	3556	53
H(28B)	2387	6380	4567	53

H(28C)	1852	5550	3767	53
H(8A)	824	6054	815	50
H(8B)	1038	7102	852	50
H(8C)	1927	6655	1568	50
H(18A)	8334	8709	5005	59
H(18B)	7208	8993	4285	59
H(18C)	8681	9525	4561	59
H(30A)	10865	6320	6023	49
H(30B)	9603	5610	5617	49
H(30C)	10495	5569	6544	49
H(24A)	4932	7248	6605	58
H(24B)	5515	6361	6031	58
H(24C)	3907	6575	5861	58
H(35A)	11458	8282	8016	32
H(35B)	11859	7460	7271	32
H(36A)	10443	8029	6163	55
H(36B)	11661	8738	6668	55
H(36C)	10111	8868	6917	55
H(100)	5100(30)	7035(19)	2040(20)	27(9)
H(101)	5420(30)	8130(20)	2740(20)	30(9)
H(102)	4100(30)	7370(20)	2950(20)	55(11)

Tabla 9.12 Datos cristalográficos y refinamiento para $24 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Identification code	07srv099	
Empirical formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{ClD}_3\text{IrNO}_2\text{P}_4$	
Formula weight	612.04	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.1151(12) Å	$\alpha = 104.27(2)^\circ$.
	b = 10.4418(14) Å	$\beta = 95.44(3)^\circ$.
	c = 13.0524(18) Å	$\gamma = 95.66(2)^\circ$.
Volume	1188.9(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.710 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.004 mm ⁻¹	
F(000)	608	
Crystal size	0.29 x 0.20 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.03 to 30.01°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -18<=l<=18	
Reflections collected	14715	
Independent reflections	6575 [R(int) = 0.0263]	
Completeness to theta = 29.00°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4317 and 0.2516	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6575 / 0 / 259	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0488	
R indices (all data)	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0498	
Largest diff. peak and hole	2.037 and -0.791 e.Å ⁻³	

Tabla 9.13 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $24 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Ir	3144(1)	7199(1)	3084(1)	11(1)
D(1)	4390(40)	8280(40)	3540(30)	50(12)
P(1)	4301(1)	7335(1)	1570(1)	16(1)
P(2)	1516(1)	8671(1)	2751(1)	14(1)
P(3)	2739(1)	7550(1)	4874(1)	14(1)
P(4)	1417(1)	5217(1)	2456(1)	14(1)
N	7264(3)	7163(3)	4418(2)	25(1)
C(1)	4758(3)	5888(3)	3381(2)	18(1)
D(11)	4930(30)	5220(30)	2700(20)	14(5)
D(12)	4370(30)	5360(30)	3820(20)	14(5)
C(2)	6173(3)	6592(3)	3941(2)	20(1)
C(3)	6225(3)	7006(3)	1651(3)	27(1)
C(4)	4587(3)	8967(3)	1309(2)	24(1)
C(5)	3584(4)	6295(3)	246(2)	25(1)
C(6)	2284(3)	10417(3)	3038(2)	21(1)
C(7)	-91(3)	8890(3)	3475(2)	22(1)
C(8)	588(3)	8295(3)	1395(2)	20(1)
C(9)	949(3)	7067(3)	5280(2)	23(1)
C(10)	3180(3)	9278(3)	5628(2)	21(1)
C(11)	3896(3)	6767(3)	5700(2)	26(1)
C(12)	-551(3)	5303(3)	2578(3)	24(1)
C(13)	1261(4)	4256(3)	1071(2)	25(1)
C(14)	1772(3)	3896(3)	3098(2)	21(1)
Cl	1586(1)	8605(1)	8497(1)	35(1)
O(1)	7910(4)	8941(3)	9484(3)	45(1)
O(2)	5121(5)	7506(3)	8370(2)	47(1)

Tabla 9.14 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **24·2H₂O**.

Ir-C(1)	2.177(3)	C(7)-H(7C)	0.9600
Ir-P(2)	2.3254(8)	C(7)-H(7A)	0.9602
Ir-P(3)	2.3447(8)	C(7)-H(7B)	0.9602
Ir-P(1)	2.3536(9)	C(8)-H(8A)	0.9601
Ir-P(4)	2.3897(9)	C(8)-H(8B)	0.9602
Ir-D(1)	1.49(4)	C(8)-H(8C)	0.9602
P(1)-C(4)	1.818(3)	C(9)-H(9B)	0.9616
P(1)-C(3)	1.819(3)	C(9)-H(9A)	0.9617
P(1)-C(5)	1.820(3)	C(9)-H(9C)	0.9617
P(2)-C(8)	1.820(3)	C(10)-H(10B)	0.9600
P(2)-C(7)	1.820(3)	C(10)-H(10A)	0.9600
P(2)-C(6)	1.821(3)	C(10)-H(10C)	0.9600
P(3)-C(10)	1.814(3)	C(11)-H(11C)	0.9611
P(3)-C(9)	1.825(3)	C(11)-H(11B)	0.9611
P(3)-C(11)	1.826(3)	C(11)-H(11A)	0.9612
P(4)-C(14)	1.821(3)	C(12)-H(12B)	0.9610
P(4)-C(13)	1.823(3)	C(12)-H(12C)	0.9611
P(4)-C(12)	1.825(3)	C(12)-H(12A)	0.9611
N-C(2)	1.147(4)	C(13)-H(13B)	0.9601
C(1)-C(2)	1.451(4)	C(13)-H(13C)	0.9601
C(1)-D(11)	1.02(3)	C(13)-H(13A)	0.9602
C(1)-D(12)	0.96(3)	C(14)-H(14A)	0.9603
C(3)-H(3C)	0.9607	C(14)-H(14B)	0.9604
C(3)-H(3B)	0.9609	C(14)-H(14C)	0.9604
C(3)-H(3A)	0.9609	O(1)-H(011)	0.77(5)
C(4)-H(4C)	0.9611	O(1)-H(012)	0.98(5)
C(4)-H(4B)	0.9611	O(2)-H(022)	0.76(5)
C(4)-H(4A)	0.9612	O(2)-H(021)	0.80(4)
C(5)-H(5A)	0.9599	C(1)-Ir-P(2)	177.13(8)
C(5)-H(5C)	0.9601	C(1)-Ir-P(3)	87.75(9)
C(5)-H(5B)	0.9601	P(2)-Ir-P(3)	93.43(3)
C(6)-H(6C)	0.9610	C(1)-Ir-P(1)	86.97(9)
C(6)-H(6A)	0.9611	P(2)-Ir-P(1)	91.05(3)
C(6)-H(6B)	0.9612	P(3)-Ir-P(1)	160.21(3)

C(1)-Ir-P(4)	85.80(7)	C(2)-C(1)-D(12)	106.6(18)
P(2)-Ir-P(4)	96.68(3)	Ir-C(1)-D(12)	108.9(18)
P(3)-Ir-P(4)	95.37(3)	D(11)-C(1)-D(12)	105(3)
P(1)-Ir-P(4)	103.25(3)	N-C(2)-C(1)	177.4(3)
C(1)-Ir-D(1)	84.6(16)	H(3C)-C(3)-H(3B)	109.4
P(2)-Ir-D(1)	93.0(16)	H(3C)-C(3)-H(3A)	109.4
P(3)-Ir-D(1)	82.8(16)	H(3B)-C(3)-H(3A)	109.4
P(1)-Ir-D(1)	77.8(16)	H(3C)-C(3)-P(1)	109.32(11)
P(4)-Ir-D(1)	170.3(16)	H(3B)-C(3)-P(1)	109.54(11)
C(4)-P(1)-C(3)	98.16(15)	H(3A)-C(3)-P(1)	109.73(11)
C(4)-P(1)-C(5)	101.13(15)	H(4C)-C(4)-H(4B)	109.4
C(3)-P(1)-C(5)	100.72(15)	H(4C)-C(4)-H(4A)	109.4
C(4)-P(1)-Ir	116.86(11)	H(4B)-C(4)-H(4A)	109.4
C(3)-P(1)-Ir	114.13(11)	H(4C)-C(4)-P(1)	109.48(10)
C(5)-P(1)-Ir	122.07(11)	H(4B)-C(4)-P(1)	109.50(10)
C(8)-P(2)-C(7)	99.37(14)	H(4A)-C(4)-P(1)	109.69(10)
C(8)-P(2)-C(6)	104.17(14)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
C(7)-P(2)-C(6)	98.05(14)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(8)-P(2)-Ir	115.70(10)	H(5C)-C(5)-H(5B)	109.5
C(7)-P(2)-Ir	119.88(10)	H(5A)-C(5)-P(1)	110.04(11)
C(6)-P(2)-Ir	116.63(10)	H(5C)-C(5)-P(1)	109.33(11)
C(10)-P(3)-C(9)	102.46(14)	H(5B)-C(5)-P(1)	109.06(11)
C(10)-P(3)-C(11)	99.82(15)	H(6C)-C(6)-H(6A)	109.4
C(9)-P(3)-C(11)	97.97(15)	H(6C)-C(6)-H(6B)	109.4
C(10)-P(3)-Ir	113.28(10)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.4
C(9)-P(3)-Ir	122.81(10)	H(6C)-C(6)-P(2)	109.53(10)
C(11)-P(3)-Ir	116.96(11)	H(6A)-C(6)-P(2)	109.62(10)
C(14)-P(4)-C(13)	98.77(14)	H(6B)-C(6)-P(2)	109.50(10)
C(14)-P(4)-C(12)	101.20(14)	H(7C)-C(7)-H(7A)	109.5
C(13)-P(4)-C(12)	99.06(15)	H(7C)-C(7)-H(7B)	109.5
C(14)-P(4)-Ir	114.59(9)	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.4
C(13)-P(4)-Ir	120.19(11)	H(7C)-C(7)-P(2)	109.80(10)
C(12)-P(4)-Ir	119.36(10)	H(7A)-C(7)-P(2)	109.49(10)
C(2)-C(1)-Ir	113.69(19)	H(7B)-C(7)-P(2)	109.15(10)
C(2)-C(1)-D(11)	109.8(17)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
Ir-C(1)-D(11)	112.3(17)	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5

H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12A)	109.4
H(8A)-C(8)-P(2)	109.83(10)	H(12C)-C(12)-H(12A)	109.4
H(8B)-C(8)-P(2)	108.94(10)	H(12B)-C(12)-P(4)	109.15(11)
H(8C)-C(8)-P(2)	109.69(10)	H(12C)-C(12)-P(4)	109.84(11)
H(9B)-C(9)-H(9A)	109.3	H(12A)-C(12)-P(4)	109.66(10)
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.3	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.4
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.3	H(13B)-C(13)-H(13A)	109.5
H(9B)-C(9)-P(3)	109.77(10)	H(13C)-C(13)-H(13A)	109.5
H(9A)-C(9)-P(3)	109.35(10)	H(13B)-C(13)-P(4)	109.86(10)
H(9C)-C(9)-P(3)	109.70(11)	H(13C)-C(13)-P(4)	109.20(11)
H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5	H(13A)-C(13)-P(4)	109.39(10)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.4
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(10B)-C(10)-P(3)	109.56(10)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.4
H(10A)-C(10)-P(3)	109.40(10)	H(14A)-C(14)-P(4)	109.16(9)
H(10C)-C(10)-P(3)	109.46(10)	H(14B)-C(14)-P(4)	109.84(10)
H(11C)-C(11)-H(11B)	109.4	H(14C)-C(14)-P(4)	109.50(10)
H(11C)-C(11)-H(11A)	109.4	H(011)-O(1)-H(012)	105(5)
H(11B)-C(11)-H(11A)	109.4	H(022)-O(2)-H(021)	107(5)
H(11C)-C(11)-P(3)	109.74(11)		
H(11B)-C(11)-P(3)	109.79(11)		
H(11A)-C(11)-P(3)	109.14(11)		
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.4		

Transformaciones de simetría utilizadas para la generación de átomos equivalentes:

Tabla 9.15 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $24 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ir	11(1)	9(1)	13(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
P(1)	16(1)	16(1)	15(1)	2(1)	2(1)	3(1)
P(2)	14(1)	12(1)	15(1)	3(1)	0(1)	4(1)
P(3)	14(1)	15(1)	14(1)	5(1)	0(1)	1(1)
P(4)	14(1)	10(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
N	18(1)	32(1)	26(1)	8(1)	2(1)	3(1)
C(1)	15(1)	13(1)	24(1)	5(1)	-3(1)	3(1)
C(2)	17(1)	22(1)	23(1)	9(1)	3(1)	7(1)
C(3)	19(1)	39(2)	26(2)	9(1)	8(1)	9(1)
C(4)	26(2)	22(1)	26(2)	7(1)	8(1)	2(1)
C(5)	30(2)	26(2)	19(1)	3(1)	4(1)	1(1)
C(6)	27(2)	13(1)	23(1)	5(1)	2(1)	3(1)
C(7)	18(1)	22(1)	24(1)	3(1)	4(1)	9(1)
C(8)	20(1)	21(1)	17(1)	5(1)	-5(1)	6(1)
C(9)	19(1)	30(2)	21(1)	9(1)	4(1)	-3(1)
C(10)	22(1)	20(1)	19(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(11)	25(2)	33(2)	22(1)	14(1)	0(1)	8(1)
C(12)	16(1)	19(1)	33(2)	3(1)	-3(1)	1(1)
C(13)	33(2)	17(1)	20(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
C(14)	21(1)	15(1)	26(1)	7(1)	0(1)	0(1)
Cl	40(1)	24(1)	34(1)	3(1)	-5(1)	-2(1)
O(1)	60(2)	29(1)	38(2)	1(1)	-18(1)	7(1)
O(2)	62(2)	36(2)	35(2)	-1(1)	13(2)	-9(2)

Tabla 9.16 Datos cristalográficos y refinamiento para $25 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Identification code	07srv197	
Empirical formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{43}\text{ClIrNO}_2\text{P}_4$	
Formula weight	609.02	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$\text{P}2(1)/c$	
Unit cell dimensions	$a = 9.4028(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 13.2910(16)$ Å	$\beta = 92.54(2)^\circ$.
	$c = 19.032(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2376.2(5)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.702 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.008 mm ⁻¹	
F(000)	1216	
Crystal size	0.40 x 0.22 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	2.17 to 30.04°.	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 18$, $-26 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	33006	
Independent reflections	6781 [R(int) = 0.0292]	
Completeness to theta = 29.00°	99.9 %	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.5086 and 0.1677	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6781 / 0 / 250	
Goodness-of-fit on F ²	1.116	
Final R indices [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0184, wR2 = 0.0386	
R indices (all data)	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0398	
Largest diff. peak and hole	0.747 and -0.797 e.Å ⁻³	

Tabla 9.17 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $25 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Ir	8151(1)	2733(1)	3488(1)	12(1)
P(1)	6867(1)	2677(1)	2408(1)	17(1)
P(2)	10147(1)	3388(1)	3004(1)	17(1)
P(3)	9418(1)	2190(1)	4515(1)	18(1)
P(4)	7132(1)	4281(1)	3870(1)	13(1)
O(1)	6642(2)	432(1)	3397(1)	26(1)
N(1)	6415(2)	1980(1)	3902(1)	16(1)
C(1)	6041(2)	1030(2)	3804(1)	20(1)
C(2)	4745(3)	670(2)	4178(1)	28(1)
C(3)	5115(3)	2109(2)	2419(1)	30(1)
C(4)	7704(3)	1897(2)	1758(1)	32(1)
C(5)	6427(2)	3804(2)	1900(1)	23(1)
C(6)	11279(3)	2447(2)	2617(1)	29(1)
C(7)	11395(2)	4066(2)	3590(1)	26(1)
C(8)	10004(2)	4282(2)	2275(1)	23(1)
C(9)	10116(3)	3039(2)	5201(1)	23(1)
C(10)	10995(3)	1452(2)	4354(1)	31(1)
C(11)	8433(3)	1320(2)	5045(1)	32(1)
C(12)	7663(2)	5456(2)	3458(1)	20(1)
C(13)	5200(2)	4358(2)	3749(1)	20(1)
C(14)	7350(2)	4628(2)	4793(1)	19(1)
Cl	4659(1)	2847(1)	5377(1)	25(1)
O(2)	2380(2)	1412(2)	6099(1)	36(1)

Tabla 9.18 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **25·H₂O**.

Ir-N(1)	2.0980(18)	C(5)-H(5C)	0.9800
Ir-P(2)	2.2975(6)	C(6)-H(6A)	0.9801
Ir-P(1)	2.3388(7)	C(6)-H(6B)	0.9800
Ir-P(3)	2.3564(7)	C(6)-H(6C)	0.9800
Ir-P(4)	2.3969(6)	C(7)-H(7A)	0.9802
Ir-H(0)	1.64(3)	C(7)-H(7B)	0.9802
P(1)-C(3)	1.813(2)	C(7)-H(7C)	0.9801
P(1)-C(4)	1.819(2)	C(8)-H(8A)	0.9801
P(1)-C(5)	1.821(2)	C(8)-H(8B)	0.9801
P(2)-C(6)	1.820(2)	C(8)-H(8C)	0.9800
P(2)-C(7)	1.821(2)	C(9)-H(9A)	0.9801
P(2)-C(8)	1.827(2)	C(9)-H(9B)	0.9801
P(3)-C(11)	1.815(3)	C(9)-H(9C)	0.9800
P(3)-C(10)	1.816(2)	C(10)-H(10A)	0.9801
P(3)-C(9)	1.826(2)	C(10)-H(10B)	0.9800
P(4)-C(14)	1.819(2)	C(10)-H(10C)	0.9801
P(4)-C(13)	1.823(2)	C(11)-H(11A)	0.9800
P(4)-C(12)	1.826(2)	C(11)-H(11B)	0.9799
O(1)-C(1)	1.262(3)	C(11)-H(11C)	0.9800
N(1)-C(1)	1.322(3)	C(12)-H(12A)	0.9802
N(1)-H(1)	0.76(3)	C(12)-H(12B)	0.9800
C(1)-C(2)	1.516(3)	C(12)-H(12C)	0.9801
C(2)-H(2A)	0.9800	C(13)-H(13A)	0.9801
C(2)-H(2B)	0.9800	C(13)-H(13B)	0.9798
C(2)-H(2C)	0.9800	C(13)-H(13C)	0.9800
C(3)-H(3A)	0.9801	C(14)-H(14A)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9801	C(14)-H(14B)	0.9800
C(3)-H(3C)	0.9801	C(14)-H(14C)	0.9802
C(4)-H(4A)	0.9801	O(2)-H(021)	0.74(3)
C(4)-H(4B)	0.9800	O(2)-H(022)	0.87(4)
C(4)-H(4C)	0.9800	N(1)-Ir-P(2)	173.80(5)
C(5)-H(5A)	0.9799	N(1)-Ir-P(1)	86.28(5)
C(5)-H(5B)	0.9799	P(2)-Ir-P(1)	93.39(2)

N(1)-Ir-P(3)	85.14(5)	C(1)-N(1)-Ir	127.50(16)
P(2)-Ir-P(3)	93.25(2)	C(1)-N(1)-H(1)	114(2)
P(1)-Ir-P(3)	160.31(2)	Ir-N(1)-H(1)	118(2)
N(1)-Ir-P(4)	88.11(5)	O(1)-C(1)-N(1)	124.4(2)
P(2)-Ir-P(4)	98.08(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.7(2)
P(1)-Ir-P(4)	95.502(19)	N(1)-C(1)-C(2)	116.7(2)
P(3)-Ir-P(4)	101.88(2)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.1
N(1)-Ir-H(0)	86.4(10)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.7
P(2)-Ir-H(0)	87.4(10)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
P(1)-Ir-H(0)	82.6(9)	C(1)-C(2)-H(2C)	109.7
P(3)-Ir-H(0)	79.2(9)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
P(4)-Ir-H(0)	174.3(10)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(3)-P(1)-C(4)	101.07(13)	P(1)-C(3)-H(3A)	109.4
C(3)-P(1)-C(5)	99.40(11)	P(1)-C(3)-H(3B)	109.6
C(4)-P(1)-C(5)	101.72(12)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(3)-P(1)-Ir	115.90(8)	P(1)-C(3)-H(3C)	109.4
C(4)-P(1)-Ir	113.19(9)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(5)-P(1)-Ir	122.45(8)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(6)-P(2)-C(7)	102.42(12)	P(1)-C(4)-H(4A)	109.3
C(6)-P(2)-C(8)	99.41(11)	P(1)-C(4)-H(4B)	109.7
C(7)-P(2)-C(8)	99.59(12)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(6)-P(2)-Ir	113.88(9)	P(1)-C(4)-H(4C)	109.4
C(7)-P(2)-Ir	117.27(8)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(8)-P(2)-Ir	121.13(8)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(11)-P(3)-C(10)	101.00(13)	P(1)-C(5)-H(5A)	109.4
C(11)-P(3)-C(9)	99.93(12)	P(1)-C(5)-H(5B)	109.6
C(10)-P(3)-C(9)	100.58(12)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(11)-P(3)-Ir	113.87(8)	P(1)-C(5)-H(5C)	109.4
C(10)-P(3)-Ir	114.36(9)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
C(9)-P(3)-Ir	123.77(8)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(14)-P(4)-C(13)	100.19(10)	P(2)-C(6)-H(6A)	109.6
C(14)-P(4)-C(12)	100.16(10)	P(2)-C(6)-H(6B)	109.4
C(13)-P(4)-C(12)	100.83(10)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(14)-P(4)-Ir	118.72(7)	P(2)-C(6)-H(6C)	109.5
C(13)-P(4)-Ir	114.81(7)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
C(12)-P(4)-Ir	118.90(7)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5

P(2)-C(7)-H(7A)	109.4	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
P(2)-C(7)-H(7B)	109.6	P(3)-C(11)-H(11C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
P(2)-C(7)-H(7C)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	P(4)-C(12)-H(12A)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	P(4)-C(12)-H(12B)	109.5
P(2)-C(8)-H(8A)	109.4	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
P(2)-C(8)-H(8B)	109.3	P(4)-C(12)-H(12C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
P(2)-C(8)-H(8C)	109.7	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	P(4)-C(13)-H(13A)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	P(4)-C(13)-H(13B)	109.4
P(3)-C(9)-H(9A)	109.4	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
P(3)-C(9)-H(9B)	109.6	P(4)-C(13)-H(13C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
P(3)-C(9)-H(9C)	109.4	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	P(4)-C(14)-H(14A)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	P(4)-C(14)-H(14B)	109.4
P(3)-C(10)-H(10A)	109.4	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
P(3)-C(10)-H(10B)	109.5	P(4)-C(14)-H(14C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
P(3)-C(10)-H(10C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	H(021)-O(2)-H(022)	105(3)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5		
P(3)-C(11)-H(11A)	109.7		
P(3)-C(11)-H(11B)	109.2		

Transformaciones de simetría utilizadas para la generación de átomos equivalentes

Tabla 9.19 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $25 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ir	12(1)	11(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
P(1)	18(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
P(2)	14(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
P(3)	20(1)	14(1)	18(1)	1(1)	-3(1)	2(1)
P(4)	13(1)	12(1)	15(1)	0(1)	2(1)	1(1)
O(1)	33(1)	17(1)	28(1)	-5(1)	7(1)	-2(1)
N(1)	18(1)	13(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(1)	23(1)	18(1)	18(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(2)	33(1)	22(1)	28(1)	-5(1)	9(1)	-11(1)
C(3)	25(1)	38(2)	24(1)	4(1)	-9(1)	-11(1)
C(4)	38(1)	37(1)	21(1)	-11(1)	-4(1)	13(1)
C(5)	23(1)	25(1)	20(1)	2(1)	-2(1)	2(1)
C(6)	27(1)	28(1)	33(1)	0(1)	13(1)	11(1)
C(7)	18(1)	30(1)	30(1)	0(1)	1(1)	-5(1)
C(8)	24(1)	26(1)	21(1)	4(1)	8(1)	1(1)
C(9)	26(1)	23(1)	20(1)	-2(1)	-6(1)	0(1)
C(10)	36(1)	29(1)	28(1)	0(1)	-6(1)	16(1)
C(11)	40(1)	28(1)	26(1)	12(1)	-9(1)	-9(1)
C(12)	23(1)	15(1)	23(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(13)	16(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
C(14)	23(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
Cl	32(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
O(2)	27(1)	38(1)	44(1)	19(1)	12(1)	6(1)

Tabla 9.20 Datos cristalográficos y refinamiento para **26·MeCN-*d*₃**.

Identification code	07srv087	
Empirical formula	C ₂₁ H ₄₂ ClD ₃ IrN ₃ P ₄	
Formula weight	694.15	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 10.147(3) Å	α = 90°.
	b = 16.152(4) Å	β = 95.12(1)°.
	c = 17.815(5) Å	γ = 90°.
Volume	2908.1(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.585 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.917 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Crystal size	0.22 x 0.18 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.70 to 28.98°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -22<=k<=22, -24<=l<=24	
Reflections collected	33905	
Independent reflections	7698 [R(int) = 0.0406]	
Completeness to theta = 28.98°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7464	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7698 / 0 / 302	
Goodness-of-fit on F ²	1.062	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0230, wR2 = 0.0457	
R indices (all data)	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0474	
Largest diff. peak and hole	0.641 and -1.227 e.Å ⁻³	

Tabla 9.21 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **26**·MeCN-*d*₃. U(eq) se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Ir	3336(1)	2876(1)	3225(1)	11(1)
P(1)	4946(1)	3915(1)	3388(1)	16(1)
P(2)	1600(1)	3749(1)	3389(1)	14(1)
P(3)	2148(1)	1653(1)	3400(1)	14(1)
P(4)	3079(1)	2933(1)	1884(1)	14(1)
N(1)	5024(2)	2105(1)	3203(1)	15(1)
N(2)	9492(2)	546(2)	5890(1)	26(1)
C(1)	5884(2)	1784(2)	3752(2)	15(1)
C(2)	5675(3)	1808(2)	4526(2)	20(1)
C(3)	6584(2)	1489(2)	5071(2)	19(1)
C(4)	7747(2)	1109(2)	4874(2)	17(1)
C(5)	7954(2)	1056(2)	4110(2)	19(1)
C(6)	7061(2)	1382(2)	3563(2)	17(1)
C(7)	8713(2)	799(2)	5441(2)	19(1)
C(8)	5633(3)	3993(2)	4358(2)	26(1)
C(9)	4628(3)	5003(2)	3179(2)	21(1)
C(10)	6408(2)	3727(2)	2887(2)	24(1)
C(11)	1252(3)	4613(2)	2748(2)	21(1)
C(12)	1759(3)	4259(2)	4295(2)	22(1)
C(13)	-78(2)	3345(2)	3369(2)	22(1)
C(14)	633(2)	1362(2)	2835(2)	20(1)
C(15)	1689(3)	1574(2)	4363(2)	22(1)
C(16)	3094(3)	709(2)	3314(2)	25(1)
C(17)	4060(3)	2206(2)	1386(2)	23(1)
C(18)	1435(2)	2720(2)	1431(2)	19(1)
C(19)	3470(3)	3911(2)	1435(2)	23(1)
Cl	11697(1)	384(1)	1193(1)	20(1)
N(3)	7542(3)	1768(2)	1515(2)	47(1)
C(20)	8119(3)	1670(2)	1007(2)	32(1)

C(21)	8876(3)	1543(2)	358(2)	33(1)
D(1)	8420	1139	16	38(6)
D(2)	9760	1335	529	38(6)
D(3)	8957	2070	93	38(6)

Tabla 9.22 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **26·MeCN-*d*₃**.

Ir-H(0)	1.6100	C(8)-H(81)	0.9801
Ir-N(1)	2.121(2)	C(9)-H(91)	0.9799
Ir-P(2)	2.2966(8)	C(9)-H(93)	0.9799
Ir-P(1)	2.3428(8)	C(9)-H(92)	0.9801
Ir-P(3)	2.3491(8)	C(10)-H(101)	0.9800
Ir-P(4)	2.3817(9)	C(10)-H(102)	0.9800
P(1)-C(8)	1.810(3)	C(10)-H(103)	0.9801
P(1)-C(9)	1.819(3)	C(11)-H(112)	0.9799
P(1)-C(10)	1.823(3)	C(11)-H(113)	0.9800
P(2)-C(12)	1.806(3)	C(11)-H(111)	0.9801
P(2)-C(11)	1.817(3)	C(12)-H(122)	0.9800
P(2)-C(13)	1.821(3)	C(12)-H(121)	0.9800
P(3)-C(16)	1.815(3)	C(12)-H(123)	0.9800
P(3)-C(14)	1.822(3)	C(13)-H(132)	0.9799
P(3)-C(15)	1.822(3)	C(13)-H(133)	0.9800
P(4)-C(18)	1.819(3)	C(13)-H(131)	0.9800
P(4)-C(17)	1.820(3)	C(14)-H(141)	0.9799
P(4)-C(19)	1.829(3)	C(14)-H(143)	0.9800
N(1)-H(1)	0.84(3)	C(14)-H(142)	0.9800
N(1)-C(1)	1.354(3)	C(15)-H(153)	0.9800
N(2)-C(7)	1.149(3)	C(15)-H(151)	0.9800
C(1)-C(2)	1.414(4)	C(15)-H(152)	0.9800
C(1)-C(6)	1.426(3)	C(16)-H(161)	0.9799
C(2)-H(2)	0.9498	C(16)-H(162)	0.9800
C(2)-C(3)	1.379(3)	C(16)-H(163)	0.9803
C(3)-H(3)	0.9499	C(17)-H(171)	0.9798
C(3)-C(4)	1.401(4)	C(17)-H(173)	0.9799
C(4)-C(5)	1.399(4)	C(17)-H(172)	0.9800
C(4)-C(7)	1.433(3)	C(18)-H(183)	0.9800
C(5)-H(5)	0.9500	C(18)-H(181)	0.9801
C(5)-C(6)	1.375(3)	C(18)-H(182)	0.9801
C(6)-H(6)	0.9499	C(19)-H(193)	0.9800
C(8)-H(82)	0.9799	C(19)-H(191)	0.9800
C(8)-H(83)	0.9799	C(19)-H(192)	0.9801

N(3)-C(20)	1.132(4)	C(14)-P(3)-Ir	124.15(9)
C(20)-C(21)	1.459(5)	C(15)-P(3)-Ir	111.18(9)
C(21)-D(1)	0.9800	C(18)-P(4)-C(17)	100.48(13)
C(21)-D(2)	0.9800	C(18)-P(4)-C(19)	101.26(13)
C(21)-D(3)	0.9800	C(17)-P(4)-C(19)	101.26(13)
H(0)-Ir-N(1)	90.51(6)	C(18)-P(4)-Ir	116.86(9)
H(0)-Ir-P(2)	83.296(19)	C(17)-P(4)-Ir	116.57(9)
N(1)-Ir-P(2)	173.31(6)	C(19)-P(4)-Ir	117.56(9)
H(0)-Ir-P(1)	84.893(19)	H(1)-N(1)-C(1)	111(2)
N(1)-Ir-P(1)	82.40(6)	H(1)-N(1)-Ir	116(2)
P(2)-Ir-P(1)	94.48(3)	C(1)-N(1)-Ir	132.94(19)
H(0)-Ir-P(3)	80.292(17)	N(1)-C(1)-C(2)	123.4(2)
N(1)-Ir-P(3)	86.19(6)	N(1)-C(1)-C(6)	120.2(2)
P(2)-Ir-P(3)	95.22(3)	C(2)-C(1)-C(6)	116.4(2)
P(1)-Ir-P(3)	161.19(2)	H(2)-C(2)-C(3)	119.11(16)
H(0)-Ir-P(4)	178.029(15)	H(2)-C(2)-C(1)	119.04(14)
N(1)-Ir-P(4)	91.22(6)	C(3)-C(2)-C(1)	121.9(2)
P(2)-Ir-P(4)	95.02(2)	H(3)-C(3)-C(2)	119.54(16)
P(1)-Ir-P(4)	96.28(2)	H(3)-C(3)-C(4)	119.61(15)
P(3)-Ir-P(4)	98.88(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120.9(2)
C(8)-P(1)-C(9)	100.06(13)	C(5)-C(4)-C(3)	118.2(2)
C(8)-P(1)-C(10)	102.57(14)	C(5)-C(4)-C(7)	120.7(2)
C(9)-P(1)-C(10)	101.45(13)	C(3)-C(4)-C(7)	121.0(2)
C(8)-P(1)-Ir	111.89(10)	H(5)-C(5)-C(6)	119.45(16)
C(9)-P(1)-Ir	123.94(9)	H(5)-C(5)-C(4)	119.21(14)
C(10)-P(1)-Ir	114.11(9)	C(6)-C(5)-C(4)	121.3(2)
C(12)-P(2)-C(11)	102.05(13)	H(6)-C(6)-C(5)	119.43(16)
C(12)-P(2)-C(13)	100.95(13)	H(6)-C(6)-C(1)	119.26(15)
C(11)-P(2)-C(13)	97.71(13)	C(5)-C(6)-C(1)	121.3(2)
C(12)-P(2)-Ir	112.68(9)	N(2)-C(7)-C(4)	179.5(3)
C(11)-P(2)-Ir	119.97(9)	H(82)-C(8)-H(83)	109.5
C(13)-P(2)-Ir	120.26(9)	H(82)-C(8)-H(81)	109.5
C(16)-P(3)-C(14)	99.41(13)	H(83)-C(8)-H(81)	109.5
C(16)-P(3)-C(15)	101.66(13)	H(82)-C(8)-P(1)	109.41(10)
C(14)-P(3)-C(15)	103.13(13)	H(83)-C(8)-P(1)	109.48(9)
C(16)-P(3)-Ir	114.43(9)	H(81)-C(8)-P(1)	109.52(10)

H(91)-C(9)-H(93)	109.5	H(153)-C(15)-H(151)	109.5
H(91)-C(9)-H(92)	109.5	H(153)-C(15)-H(152)	109.5
H(93)-C(9)-H(92)	109.5	H(151)-C(15)-H(152)	109.5
H(91)-C(9)-P(1)	109.56(8)	H(153)-C(15)-P(3)	109.41(9)
H(93)-C(9)-P(1)	109.33(9)	H(151)-C(15)-P(3)	109.31(9)
H(92)-C(9)-P(1)	109.53(9)	H(152)-C(15)-P(3)	109.70(9)
H(101)-C(10)-H(102)	109.5	H(161)-C(16)-H(162)	109.5
H(101)-C(10)-H(103)	109.5	H(161)-C(16)-H(163)	109.5
H(102)-C(10)-H(103)	109.5	H(162)-C(16)-H(163)	109.5
H(101)-C(10)-P(1)	109.51(9)	H(161)-C(16)-P(3)	109.57(10)
H(102)-C(10)-P(1)	109.26(10)	H(162)-C(16)-P(3)	109.22(10)
H(103)-C(10)-P(1)	109.63(9)	H(163)-C(16)-P(3)	109.64(9)
H(112)-C(11)-H(113)	109.5	H(171)-C(17)-H(173)	109.5
H(112)-C(11)-H(111)	109.5	H(171)-C(17)-H(172)	109.5
H(113)-C(11)-H(111)	109.5	H(173)-C(17)-H(172)	109.5
H(112)-C(11)-P(2)	109.44(9)	H(171)-C(17)-P(4)	109.38(9)
H(113)-C(11)-P(2)	109.53(9)	H(173)-C(17)-P(4)	109.49(9)
H(111)-C(11)-P(2)	109.45(9)	H(172)-C(17)-P(4)	109.52(9)
H(122)-C(12)-H(121)	109.5	H(183)-C(18)-H(181)	109.5
H(122)-C(12)-H(123)	109.5	H(183)-C(18)-H(182)	109.5
H(121)-C(12)-H(123)	109.5	H(181)-C(18)-H(182)	109.5
H(122)-C(12)-P(2)	109.61(10)	H(183)-C(18)-P(4)	109.57(9)
H(121)-C(12)-P(2)	109.57(9)	H(181)-C(18)-P(4)	109.51(9)
H(123)-C(12)-P(2)	109.22(9)	H(182)-C(18)-P(4)	109.33(9)
H(132)-C(13)-H(133)	109.5	H(193)-C(19)-H(191)	109.5
H(132)-C(13)-H(131)	109.5	H(193)-C(19)-H(192)	109.5
H(133)-C(13)-H(131)	109.5	H(191)-C(19)-H(192)	109.5
H(132)-C(13)-P(2)	109.50(9)	H(193)-C(19)-P(4)	109.40(9)
H(133)-C(13)-P(2)	109.64(10)	H(191)-C(19)-P(4)	109.34(9)
H(131)-C(13)-P(2)	109.26(9)	H(192)-C(19)-P(4)	109.68(10)
H(141)-C(14)-H(143)	109.5	N(3)-C(20)-C(21)	179.3(4)
H(141)-C(14)-H(142)	109.5	C(20)-C(21)-D(1)	109.5
H(143)-C(14)-H(142)	109.5	C(20)-C(21)-D(2)	109.5
H(141)-C(14)-P(3)	109.42(9)	D(1)-C(21)-D(2)	109.5
H(143)-C(14)-P(3)	109.43(9)	C(20)-C(21)-D(3)	109.5
H(142)-C(14)-P(3)	109.54(9)	D(1)-C(21)-D(3)	109.5

D(2)-C(21)-D(3) 109.5

Transformaciones de simetría utilizadas para
generar átomos equivalentes:

Tabla 9.23 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para **26·MeCN-**
 d_3 . El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ir	10(1)	12(1)	11(1)	0(1)	0(1)	1(1)
P(1)	12(1)	15(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
P(2)	13(1)	16(1)	14(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
P(3)	14(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
P(4)	14(1)	15(1)	13(1)	1(1)	1(1)	0(1)
N(1)	11(1)	20(1)	15(1)	1(1)	2(1)	2(1)
N(2)	23(1)	27(1)	28(1)	4(1)	-5(1)	0(1)
C(1)	13(1)	13(1)	19(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(2)	16(1)	25(1)	18(1)	0(1)	3(1)	6(1)
C(3)	19(1)	24(1)	15(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(4)	15(1)	16(1)	19(1)	2(1)	-3(1)	1(1)
C(5)	14(1)	20(1)	23(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(6)	17(1)	19(1)	16(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(7)	17(1)	17(1)	23(1)	3(1)	2(1)	-1(1)
C(8)	24(1)	28(2)	25(2)	2(1)	-7(1)	-6(1)
C(9)	19(1)	18(1)	26(2)	0(1)	1(1)	-2(1)
C(10)	16(1)	21(1)	35(2)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(11)	21(1)	19(1)	23(2)	2(1)	-1(1)	5(1)
C(12)	23(1)	26(2)	17(1)	-7(1)	3(1)	5(1)
C(13)	14(1)	24(1)	28(2)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(14)	19(1)	22(1)	19(1)	-3(1)	2(1)	-6(1)
C(15)	25(1)	24(1)	18(1)	2(1)	3(1)	-3(1)
C(16)	23(1)	18(1)	34(2)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(17)	25(1)	25(1)	19(1)	0(1)	6(1)	6(1)
C(18)	18(1)	24(1)	16(1)	-2(1)	-3(1)	0(1)
C(19)	30(2)	21(1)	18(1)	4(1)	-1(1)	-4(1)
Cl	20(1)	22(1)	19(1)	2(1)	2(1)	2(1)
N(3)	34(2)	66(2)	43(2)	18(2)	9(1)	6(2)
C(20)	21(1)	36(2)	39(2)	14(2)	-1(1)	0(1)

C(21)	22(1)	38(2)	39(2)	4(2)	0(1)	-1(1)
-------	-------	-------	-------	------	------	-------

Tabla 9.24 Datos cristalográficos y refinamiento para **29a**.

Identification code	07srv198	
Empirical formula	$C_{30}H_{54}ClIrN_2O_3P_4$	
Formula weight	842.28	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2/n	
Unit cell dimensions	a = 13.0293(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 6.6050(3) Å	$\beta = 90.595(12)^\circ$.
	c = 21.672(1) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1864.96(16) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.500 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.854 mm ⁻¹	
F(000)	852	
Crystal size	0.31 x 0.26 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	1.82 to 34.99°.	
Index ranges	-20<=h<=20, -10<=k<=10, -34<=l<=34	
Reflections collected	31651	
Independent reflections	7935 [R(int) = 0.0221]	
Completeness to theta = 29.00°	100.0 %	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.5488 and 0.2304	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7935 / 0 / 202	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0187, wR2 = 0.0424	
R indices (all data)	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0430	
Largest diff. peak and hole	1.158 and -0.644 e.Å ⁻³	

Tabla 9.25 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **29a**. U(eq) se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Ir	7500	838(1)	7500	15(1)
Cl	7500	-2939(1)	7500	26(1)
P(1)	6216(1)	447(1)	8242(1)	20(1)
P(2)	6283(1)	1521(1)	6733(1)	19(1)
O(1)	4269(1)	296(2)	9656(1)	34(1)
N	743(1)	-7117(3)	9667(1)	45(1)
C(1)	3606(1)	-1217(2)	9624(1)	27(1)
C(2)	2565(2)	-836(3)	9486(1)	37(1)
C(3)	1850(1)	-2359(3)	9486(1)	36(1)
C(4)	2143(1)	-4351(2)	9608(1)	26(1)
C(5)	3178(1)	-4789(2)	9722(1)	27(1)
C(6)	3897(1)	-3244(2)	9732(1)	27(1)
C(7)	1372(1)	-5900(3)	9639(1)	33(1)
C(8)	6601(1)	-1113(2)	8898(1)	27(1)
C(9)	5631(1)	2674(2)	8587(1)	26(1)
C(10)	5107(1)	-1050(2)	7993(1)	31(1)
C(11)	6733(1)	3131(2)	6110(1)	26(1)
C(12)	5236(1)	3171(3)	6970(1)	29(1)
C(13)	5635(1)	-544(2)	6332(1)	31(1)
O(2)	2500	2528(13)	7500	195(3)
C(16)	2617(3)	3404(14)	8019(2)	176(4)
C(17)	2481(6)	5662(12)	7820(3)	180(4)

Tabla 9.26 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **29a**.

Ir-P(2)#1	2.3290(4)	C(10)-H(10C)	0.9806
Ir-P(2)	2.3291(4)	C(11)-H(11A)	0.9808
Ir-P(1)#1	2.3460(4)	C(11)-H(11B)	0.9806
Ir-P(1)	2.3460(4)	C(11)-H(11C)	0.9804
Ir-Cl	2.4950(5)	C(12)-H(12A)	0.9804
Ir-H(1)	1.45(3)	C(12)-H(12B)	0.9806
P(1)-C(9)	1.8211(15)	C(12)-H(12C)	0.9802
P(1)-C(8)	1.8224(15)	C(13)-H(13A)	0.9805
P(1)-C(10)	1.8273(16)	C(13)-H(13B)	0.9802
P(2)-C(11)	1.8207(15)	C(13)-H(13C)	0.9801
P(2)-C(13)	1.8213(15)	O(2)-C(16)	1.272(7)
P(2)-C(12)	1.8243(16)	O(2)-C(16)#2	1.272(7)
O(1)-C(1)	1.323(2)	C(16)-C(17)	1.561(10)
O(1)-H(01)	1.2192(14)	C(16)-H(16A)	0.9599
N-C(7)	1.150(3)	C(16)-H(16B)	0.9599
C(1)-C(2)	1.409(3)	C(17)-C(17)#2	1.388(11)
C(1)-C(6)	1.410(2)	C(17)-H(17A)	0.9599
C(2)-C(3)	1.371(3)	C(17)-H(17B)	0.9600
C(2)-H(2)	0.9500	P(2)#1-Ir-P(2)	157.670(18)
C(3)-C(4)	1.395(2)	P(2)#1-Ir-P(1)#1	91.456(13)
C(3)-H(3)	0.9502	P(2)-Ir-P(1)#1	90.990(13)
C(4)-C(5)	1.399(2)	P(2)#1-Ir-P(1)	90.991(13)
C(4)-C(7)	1.435(2)	P(2)-Ir-P(1)	91.454(13)
C(5)-C(6)	1.385(2)	P(1)#1-Ir-P(1)	167.347(18)
C(5)-H(5)	0.9500	P(2)#1-Ir-Cl	101.165(9)
C(6)-H(6)	0.9498	P(2)-Ir-Cl	101.165(9)
C(8)-H(8A)	0.9803	P(1)#1-Ir-Cl	83.673(9)
C(8)-H(8B)	0.9804	P(1)-Ir-Cl	83.674(9)
C(8)-H(8C)	0.9804	P(2)#1-Ir-H(1)	78.835(17)
C(9)-H(9A)	0.9803	P(2)-Ir-H(1)	78.835(9)
C(9)-H(9B)	0.9799	P(1)#1-Ir-H(1)	96.327(19)
C(9)-H(9C)	0.9797	P(1)-Ir-H(1)	96.326(10)
C(10)-H(10A)	0.9810	Cl-Ir-H(1)	180.00(2)
C(10)-H(10B)	0.9806	C(9)-P(1)-C(8)	104.43(7)

C(9)-P(1)-C(10)	103.02(8)	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.4
C(8)-P(1)-C(10)	97.75(8)	P(1)-C(9)-H(9A)	109.5
C(9)-P(1)-Ir	119.79(5)	P(1)-C(9)-H(9B)	109.5
C(8)-P(1)-Ir	113.86(5)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(10)-P(1)-Ir	115.12(6)	P(1)-C(9)-H(9C)	109.5
C(11)-P(2)-C(13)	103.54(8)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(11)-P(2)-C(12)	96.16(7)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(13)-P(2)-C(12)	103.74(8)	P(1)-C(10)-H(10A)	109.6
C(11)-P(2)-Ir	114.89(5)	P(1)-C(10)-H(10B)	109.4
C(13)-P(2)-Ir	120.33(6)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.4
C(12)-P(2)-Ir	114.84(5)	P(1)-C(10)-H(10C)	109.7
C(1)-O(1)-H(01)	114.63(11)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.4
O(1)-C(1)-C(2)	120.21(14)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.4
O(1)-C(1)-C(6)	122.30(15)	P(2)-C(11)-H(11A)	109.5
C(2)-C(1)-C(6)	117.49(15)	P(2)-C(11)-H(11B)	109.6
C(3)-C(2)-C(1)	121.43(15)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.4
C(3)-C(2)-H(2)	119.2	P(2)-C(11)-H(11C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2)	119.4	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.4
C(2)-C(3)-C(4)	120.51(16)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.4
C(2)-C(3)-H(3)	119.9	P(2)-C(12)-H(12A)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.6	P(2)-C(12)-H(12B)	109.4
C(3)-C(4)-C(5)	119.35(16)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.4
C(3)-C(4)-C(7)	119.42(15)	P(2)-C(12)-H(12C)	109.6
C(5)-C(4)-C(7)	121.18(14)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.4
C(6)-C(5)-C(4)	120.05(14)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.4
C(6)-C(5)-H(5)	120.1	P(2)-C(13)-H(13A)	109.5
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	P(2)-C(13)-H(13B)	109.5
C(5)-C(6)-C(1)	121.08(15)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	119.5	P(2)-C(13)-H(13C)	109.4
C(1)-C(6)-H(6)	119.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
N-C(7)-C(4)	178.88(19)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
P(1)-C(8)-H(8A)	109.4	C(16)-O(2)-C(16)#2	125.9(11)
P(1)-C(8)-H(8B)	109.5	O(2)-C(16)-C(17)	100.3(5)
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.4	O(2)-C(16)-H(16A)	111.4
P(1)-C(8)-H(8C)	109.5	C(17)-C(16)-H(16A)	111.0
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	O(2)-C(16)-H(16B)	111.6

C(17)-C(16)-H(16B)	112.8
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(17)#2-C(17)-C(16)	105.7(3)
C(17)#2-C(17)-H(17A)	112.5
C(16)-C(17)-H(17A)	111.2
C(17)#2-C(17)-H(17B)	108.8

C(16)-C(17)-H(17B)	109.7
H(17A)-C(17)-H(17B)	108.9

Transformaciones de simetría utilizadas para
la generación de átomos equivalentes: #1 -
 $x+3/2, y, -z+3/2$ #2 $-x+1/2, y, -z+3/2$

Tabla 9.27 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **29a**. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ir	19(1)	12(1)	15(1)	0	1(1)	0
Cl	38(1)	13(1)	25(1)	0	5(1)	0
P(1)	23(1)	18(1)	19(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
P(2)	21(1)	19(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
O(1)	44(1)	22(1)	37(1)	6(1)	12(1)	1(1)
N	29(1)	43(1)	64(1)	-19(1)	-10(1)	2(1)
C(1)	38(1)	23(1)	22(1)	3(1)	6(1)	7(1)
C(2)	44(1)	28(1)	39(1)	5(1)	-3(1)	15(1)
C(3)	35(1)	36(1)	37(1)	-1(1)	-10(1)	14(1)
C(4)	27(1)	29(1)	23(1)	-7(1)	-6(1)	6(1)
C(5)	27(1)	22(1)	31(1)	-2(1)	-4(1)	6(1)
C(6)	27(1)	23(1)	32(1)	2(1)	1(1)	4(1)
C(7)	26(1)	38(1)	36(1)	-14(1)	-9(1)	9(1)
C(8)	37(1)	24(1)	21(1)	5(1)	7(1)	2(1)
C(9)	26(1)	25(1)	25(1)	-1(1)	6(1)	4(1)
C(10)	32(1)	30(1)	32(1)	0(1)	6(1)	-12(1)
C(11)	28(1)	27(1)	23(1)	7(1)	-2(1)	-1(1)
C(12)	26(1)	32(1)	29(1)	4(1)	-1(1)	6(1)
C(13)	34(1)	30(1)	29(1)	-3(1)	-8(1)	-10(1)
O(2)	247(7)	280(9)	58(3)	0	44(3)	0
C(16)	47(2)	433(12)	49(2)	-9(4)	6(1)	19(4)
C(17)	152(6)	305(12)	84(4)	-23(4)	22(4)	-114(6)

Tabla 9.28 Datos cristalográficos y refinamiento para **7a** (7·3MeCN).

Identification code	07srv202	
Empirical formula	$C_{18}H_{45}ClIrN_3O_2P_4$	
Formula weight	687.10	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	$a = 16.792(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 12.8057(16)$ Å	$\beta = 104.681(12)^\circ$.
	$c = 27.675(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$5756.8(13)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.586 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.972 mm ⁻¹	
F(000)	2752	
Crystal size	0.43 x 0.40 x 0.22 mm ³	
Theta range for data collection	2.03 to 29.97°.	
Index ranges	$-23 \leq h \leq 23$, $-17 \leq k \leq 17$, $-37 \leq l \leq 37$	
Reflections collected	39790	
Independent reflections	8110 [R(int) = 0.0261]	
Completeness to theta = 29.00°	99.5 %	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.2788 and 0.0926	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8110 / 0 / 311	
Goodness-of-fit on F ²	1.242	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0458	
R indices (all data)	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0466	
Largest diff. peak and hole	1.648 and -1.815 e.Å ⁻³	

Tabla 9.29 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **7a** (7·3MeCN). U(eq) se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Ir	2468(1)	2246(1)	3652(1)	12(1)
P(1)	2665(1)	4073(1)	3742(1)	16(1)
P(2)	2047(1)	2209(1)	2802(1)	14(1)
P(3)	1165(1)	2234(1)	3762(1)	16(1)
P(4)	2726(1)	435(1)	3737(1)	15(1)
O(1)	3320(1)	2354(2)	4330(1)	22(1)
O(2)	3730(1)	2176(1)	3924(1)	21(1)
C(1)	2047(2)	5056(2)	3338(1)	24(1)
C(2)	3694(2)	4408(2)	3705(1)	23(1)
C(3)	2625(2)	4542(2)	4353(1)	24(1)
C(4)	2871(2)	2568(2)	2516(1)	24(1)
C(5)	1687(2)	992(2)	2479(1)	21(1)
C(6)	1207(2)	3051(2)	2480(1)	21(1)
C(7)	552(2)	3419(2)	3672(1)	22(1)
C(8)	1203(2)	1898(3)	4404(1)	34(1)
C(9)	412(2)	1308(2)	3418(1)	26(1)
C(10)	3170(2)	66(2)	4381(1)	24(1)
C(11)	3528(2)	44(2)	3440(1)	22(1)
C(12)	1956(2)	-584(2)	3547(1)	21(1)
N(1)	4269(2)	9282(2)	5654(1)	41(1)
Cl	3544(1)	7242(1)	3850(1)	22(1)
C(13)	4536(2)	8856(2)	5372(1)	27(1)
C(14)	4875(2)	8313(3)	5008(1)	29(1)
N(2A)	5051(4)	6061(4)	7323(2)	38(1)
C(15A)	4918(3)	6692(5)	7019(2)	31(1)
N(2B)	5031(4)	9188(5)	7319(2)	52(2)
C(15B)	4880(4)	8556(6)	7019(3)	38(2)
C(16)	4728(2)	7612(2)	6635(1)	51(1)
N(3)	6086(2)	3885(2)	4522(1)	75(1)

C(17A)	6748(2)	3226(2)	4743(1)	34(1)
C(18A)	7500(2)	2500(2)	5000(1)	59(2)
C(17B)	5555(2)	4433(2)	4708(1)	48(2)
C(18B)	5000(2)	5000(2)	5000(1)	111(4)

Tabla 9.30 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **7a** (7·3MeCN).

Ir-O(1)	2.0556(17)	C(6)-H(61)	0.9800
Ir-O(2)	2.0640(17)	C(6)-H(62)	0.9801
Ir-P(2)	2.2778(7)	C(6)-H(63)	0.9803
Ir-P(3)	2.2833(6)	C(7)-H(71)	0.9801
Ir-P(4)	2.3596(7)	C(7)-H(72)	0.9801
Ir-P(1)	2.3667(7)	C(7)-H(73)	0.9803
P(1)-C(2)	1.809(3)	C(8)-H(81)	0.9800
P(1)-C(3)	1.811(3)	C(8)-H(82)	0.9800
P(1)-C(1)	1.824(3)	C(8)-H(83)	0.9801
P(2)-C(4)	1.819(3)	C(9)-H(91)	0.9802
P(2)-C(6)	1.820(3)	C(9)-H(92)	0.9802
P(2)-C(5)	1.822(3)	C(9)-H(93)	0.9802
P(3)-C(8)	1.812(3)	C(10)-H(101)	0.9800
P(3)-C(7)	1.816(3)	C(10)-H(102)	0.9798
P(3)-C(9)	1.817(3)	C(10)-H(103)	0.9799
P(4)-C(10)	1.813(3)	C(11)-H(111)	0.9799
P(4)-C(11)	1.816(3)	C(11)-H(112)	0.9797
P(4)-C(12)	1.818(3)	C(11)-H(113)	0.9802
O(1)-O(2)	1.475(3)	C(12)-H(121)	0.9801
C(1)-H(11)	0.9804	C(12)-H(122)	0.9804
C(1)-H(12)	0.9799	C(12)-H(123)	0.9801
C(1)-H(13)	0.9803	N(1)-C(13)	1.134(4)
C(2)-H(21)	0.9800	C(13)-C(14)	1.454(4)
C(2)-H(22)	0.9803	C(14)-H(141)	0.9799
C(2)-H(23)	0.9802	C(14)-H(142)	0.9800
C(3)-H(31)	0.9802	C(14)-H(143)	0.9799
C(3)-H(32)	0.9802	N(2A)-C(15A)	1.148(8)
C(3)-H(33)	0.9799	C(15A)-C(16)	1.565(7)
C(4)-H(41)	0.9800	C(15A)-H(16B)	0.7231
C(4)-H(42)	0.9801	N(2B)-C(15B)	1.142(10)
C(4)-H(43)	0.9800	C(15B)-C(16)	1.587(8)
C(5)-H(51)	0.9801	C(15B)-H(16A)	0.6441
C(5)-H(52)	0.9800	C(16)-H(161)	1.0065
C(5)-H(53)	0.9799	C(16)-H(162)	0.9370

C(16)-H(16A)	0.9601	C(4)-P(2)-Ir	111.91(9)
C(16)-H(16B)	0.9601	C(6)-P(2)-Ir	119.56(9)
N(3)-C(17B)	1.3366	C(5)-P(2)-Ir	120.14(9)
N(3)-C(17A)	1.4053	C(8)-P(3)-C(7)	102.15(13)
C(17A)-C(18A)	1.5848	C(8)-P(3)-C(9)	101.85(15)
C(18A)-H(181)	0.9608	C(7)-P(3)-C(9)	100.23(12)
C(18A)-H(182)	0.9609	C(8)-P(3)-Ir	109.61(10)
C(18A)-H(183)	0.9570	C(7)-P(3)-Ir	120.34(9)
C(17B)-C(18B)	1.5594	C(9)-P(3)-Ir	119.88(9)
C(18B)-H(184)	0.9623	C(10)-P(4)-C(11)	101.87(13)
C(18B)-H(185)	0.9573	C(10)-P(4)-C(12)	100.40(13)
C(18B)-H(186)	0.9596	C(11)-P(4)-C(12)	103.09(12)
O(1)-Ir-O(2)	41.95(7)	C(10)-P(4)-Ir	111.92(9)
O(1)-Ir-P(2)	154.86(6)	C(11)-P(4)-Ir	111.45(9)
O(2)-Ir-P(2)	113.40(5)	C(12)-P(4)-Ir	125.25(9)
O(1)-Ir-P(3)	110.36(5)	O(2)-O(1)-Ir	69.33(10)
O(2)-Ir-P(3)	151.73(5)	O(1)-O(2)-Ir	68.72(9)
P(2)-Ir-P(3)	94.63(2)	P(1)-C(1)-H(11)	109.5
O(1)-Ir-P(4)	84.71(5)	P(1)-C(1)-H(12)	109.5
O(2)-Ir-P(4)	76.98(5)	H(11)-C(1)-H(12)	109.5
P(2)-Ir-P(4)	94.76(2)	P(1)-C(1)-H(13)	109.5
P(3)-Ir-P(4)	97.96(2)	H(11)-C(1)-H(13)	109.4
O(1)-Ir-P(1)	77.92(5)	H(12)-C(1)-H(13)	109.5
O(2)-Ir-P(1)	84.33(5)	P(1)-C(2)-H(21)	109.4
P(2)-Ir-P(1)	97.33(2)	P(1)-C(2)-H(22)	109.5
P(3)-Ir-P(1)	96.09(2)	H(21)-C(2)-H(22)	109.5
P(4)-Ir-P(1)	160.63(2)	P(1)-C(2)-H(23)	109.5
C(2)-P(1)-C(3)	103.61(13)	H(21)-C(2)-H(23)	109.5
C(2)-P(1)-C(1)	101.81(13)	H(22)-C(2)-H(23)	109.4
C(3)-P(1)-C(1)	101.18(13)	P(1)-C(3)-H(31)	109.7
C(2)-P(1)-Ir	109.83(9)	P(1)-C(3)-H(32)	109.3
C(3)-P(1)-Ir	112.89(9)	H(31)-C(3)-H(32)	109.5
C(1)-P(1)-Ir	125.09(9)	P(1)-C(3)-H(33)	109.4
C(4)-P(2)-C(6)	102.54(13)	H(31)-C(3)-H(33)	109.5
C(4)-P(2)-C(5)	101.34(13)	H(32)-C(3)-H(33)	109.5
C(6)-P(2)-C(5)	98.41(12)	P(2)-C(4)-H(41)	109.5

P(2)-C(4)-H(42)	109.5	P(4)-C(10)-H(102)	109.3
H(41)-C(4)-H(42)	109.5	H(101)-C(10)-H(102)	109.5
P(2)-C(4)-H(43)	109.4	P(4)-C(10)-H(103)	109.5
H(41)-C(4)-H(43)	109.5	H(101)-C(10)-H(103)	109.5
H(42)-C(4)-H(43)	109.5	H(102)-C(10)-H(103)	109.5
P(2)-C(5)-H(51)	109.4	P(4)-C(11)-H(111)	109.4
P(2)-C(5)-H(52)	109.4	P(4)-C(11)-H(112)	109.5
H(51)-C(5)-H(52)	109.5	H(111)-C(11)-H(112)	109.5
P(2)-C(5)-H(53)	109.6	P(4)-C(11)-H(113)	109.4
H(51)-C(5)-H(53)	109.5	H(111)-C(11)-H(113)	109.5
H(52)-C(5)-H(53)	109.5	H(112)-C(11)-H(113)	109.5
P(2)-C(6)-H(61)	109.4	P(4)-C(12)-H(121)	109.6
P(2)-C(6)-H(62)	109.7	P(4)-C(12)-H(122)	109.3
H(61)-C(6)-H(62)	109.5	H(121)-C(12)-H(122)	109.5
P(2)-C(6)-H(63)	109.4	P(4)-C(12)-H(123)	109.6
H(61)-C(6)-H(63)	109.5	H(121)-C(12)-H(123)	109.5
H(62)-C(6)-H(63)	109.5	H(122)-C(12)-H(123)	109.4
P(3)-C(7)-H(71)	109.6	N(1)-C(13)-C(14)	179.6(4)
P(3)-C(7)-H(72)	109.4	C(13)-C(14)-H(141)	109.4
H(71)-C(7)-H(72)	109.5	C(13)-C(14)-H(142)	109.0
P(3)-C(7)-H(73)	109.4	H(141)-C(14)-H(142)	109.5
H(71)-C(7)-H(73)	109.5	C(13)-C(14)-H(143)	110.0
H(72)-C(7)-H(73)	109.5	H(141)-C(14)-H(143)	109.4
P(3)-C(8)-H(81)	109.6	H(142)-C(14)-H(143)	109.5
P(3)-C(8)-H(82)	109.5	N(2A)-C(15A)-C(16)	175.7(6)
H(81)-C(8)-H(82)	109.5	N(2A)-C(15A)-H(16B)	156.7
P(3)-C(8)-H(83)	109.4	C(16)-C(15A)-H(16B)	25.0
H(81)-C(8)-H(83)	109.5	N(2B)-C(15B)-C(16)	174.8(7)
H(82)-C(8)-H(83)	109.5	N(2B)-C(15B)-H(16A)	169.1
P(3)-C(9)-H(91)	109.4	C(16)-C(15B)-H(16A)	10.3
P(3)-C(9)-H(92)	109.4	C(15A)-C(16)-C(15B)	98.5(3)
H(91)-C(9)-H(92)	109.5	C(15A)-C(16)-H(161)	106.0
P(3)-C(9)-H(93)	109.6	C(15B)-C(16)-H(161)	108.7
H(91)-C(9)-H(93)	109.5	C(15A)-C(16)-H(162)	128.7
H(92)-C(9)-H(93)	109.5	C(15B)-C(16)-H(162)	100.7
P(4)-C(10)-H(101)	109.6	H(161)-C(16)-H(162)	111.8

C(15A)-C(16)-H(16A)	102.5
C(15B)-C(16)-H(16A)	6.9
H(161)-C(16)-H(16A)	102.1
H(162)-C(16)-H(16A)	102.1
C(15A)-C(16)-H(16B)	18.6
C(15B)-C(16)-H(16B)	111.8
H(161)-C(16)-H(16B)	111.7
H(162)-C(16)-H(16B)	111.7
H(16A)-C(16)-H(16B)	116.9
C(17B)-N(3)-C(17A)	132.8
N(3)-C(17A)-C(18A)	178.9
N(3)-C(17B)-C(18B)	171.5
C(17B)-C(18B)-H(184)	109.3
C(17B)-C(18B)-H(185)	109.6
H(184)-C(18B)-H(185)	109.5
C(17B)-C(18B)-H(186)	109.4
H(184)-C(18B)-H(186)	109.3
H(185)-C(18B)-H(186)	109.7

Transformaciones de simetría utilizadas para
la generación de átomos equivalentes:

Tabla 9.31 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **7a** ($7 \cdot 3\text{MeCN}$). El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ir	13(1)	12(1)	11(1)	1(1)	3(1)	1(1)
P(1)	18(1)	14(1)	16(1)	0(1)	2(1)	1(1)
P(2)	16(1)	15(1)	12(1)	1(1)	4(1)	0(1)
P(3)	16(1)	17(1)	16(1)	1(1)	6(1)	3(1)
P(4)	17(1)	13(1)	17(1)	2(1)	6(1)	3(1)
O(1)	23(1)	25(1)	15(1)	-2(1)	0(1)	5(1)
O(2)	16(1)	23(1)	23(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(1)	25(1)	18(1)	25(1)	4(1)	2(1)	0(1)
C(2)	22(1)	18(1)	30(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
C(3)	29(1)	23(1)	18(1)	-7(1)	2(1)	2(1)
C(4)	24(1)	32(1)	18(1)	2(1)	9(1)	-5(1)
C(5)	26(1)	19(1)	15(1)	-3(1)	2(1)	0(1)
C(6)	23(1)	19(1)	18(1)	2(1)	0(1)	2(1)
C(7)	17(1)	19(1)	28(1)	-3(1)	6(1)	3(1)
C(8)	34(2)	49(2)	23(1)	12(1)	16(1)	15(1)
C(9)	18(1)	20(1)	41(2)	-4(1)	12(1)	-1(1)
C(10)	29(1)	22(1)	18(1)	6(1)	0(1)	4(1)
C(11)	23(1)	20(1)	26(1)	1(1)	11(1)	6(1)
C(12)	24(1)	14(1)	24(1)	2(1)	8(1)	0(1)
N(1)	37(2)	40(2)	44(2)	-11(1)	5(1)	7(1)
Cl	25(1)	17(1)	25(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(13)	23(1)	24(1)	30(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
C(14)	24(1)	36(2)	26(1)	-4(1)	2(1)	4(1)
N(2A)	39(3)	38(3)	35(3)	-3(2)	5(3)	-2(3)
C(15A)	23(3)	39(3)	29(3)	-13(3)	5(2)	-5(2)
N(2B)	48(4)	52(4)	54(4)	9(3)	9(4)	5(3)
C(15B)	32(3)	43(4)	40(4)	18(3)	10(3)	8(3)
C(16)	44(2)	73(3)	37(2)	7(2)	11(2)	-10(2)
N(3)	104(3)	85(3)	50(2)	-12(2)	42(2)	-45(3)

10. Anexo cristalográfico

C(17A)	39(3)	34(3)	28(3)	2(3)	9(3)	-8(3)
C(18A)	56(4)	50(3)	71(4)	11(3)	15(3)	-12(3)
C(17B)	35(3)	82(6)	29(3)	-1(3)	11(3)	-27(4)
C(18B)	69(5)	175(10)	106(7)	-77(7)	55(5)	-50(6)

Tabla 9.32 Datos cristalográficos y refinamiento para **7b** ($7 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$).

Identification code	07srv316	
Empirical formula	C14 H41 Cl Ir N O3 P4	
Formula weight	623.01	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 15.4434(11) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 9.8877(4) Å	$\beta = 104.22(1)^\circ$.
	c = 16.5909(12) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2455.8(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.685 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.818 mm ⁻¹	
F(000)	1240	
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.36 to 30.00°.	
Index ranges	-21<=h<=21, -13<=k<=13, -23<=l<=23	
Reflections collected	34092	
Independent reflections	7144 [R(int) = 0.0712]	
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.5545 and 0.3105	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7144 / 0 / 243	
Goodness-of-fit on F ²	1.175	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1045	
R indices (all data)	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1064	
Largest diff. peak and hole	3.076 and -1.807 e.Å ⁻³	

Tabla 9.33 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **7b** ($7 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$). $U(\text{eq})$ se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U^{ij} .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ir	1945(1)	2394(1)	3631(1)	17(1)
P(1)	2796(1)	4401(1)	3758(1)	24(1)
P(2)	1710(1)	2571(1)	4942(1)	21(1)
P(3)	3109(1)	896(1)	3895(1)	24(1)
P(4)	823(1)	743(1)	3217(1)	20(1)
O(1)	1697(2)	2788(3)	2378(2)	27(1)
O(2)	1049(2)	3514(3)	2747(2)	29(1)
C(1)	3865(3)	4690(5)	4508(3)	34(1)
C(2)	2140(3)	5853(5)	3945(3)	35(1)
C(3)	3048(4)	4869(6)	2781(3)	38(1)
C(4)	776(3)	3700(5)	4940(3)	30(1)
C(5)	1389(3)	1088(5)	5448(3)	28(1)
C(6)	2583(3)	3237(5)	5789(3)	27(1)
C(7)	4229(3)	1530(6)	4054(4)	39(1)
C(8)	3036(3)	-161(6)	2982(3)	34(1)
C(9)	3261(3)	-319(5)	4739(3)	32(1)
C(10)	578(3)	423(5)	2108(2)	25(1)
C(11)	-256(3)	1289(5)	3344(3)	25(1)
C(12)	909(3)	-969(5)	3635(3)	27(1)
Cl	4715(1)	1546(2)	6565(1)	46(1)
O(3)	4602(3)	4789(4)	6702(2)	51(1)
N(1)	1978(4)	7194(7)	5998(4)	56(2)
C(13)	2721(5)	7388(5)	6215(4)	40(1)
C(14)	3677(5)	7645(6)	6481(4)	41(1)

Tabla 9.34 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **7b** (7·H₂O·MeCN).

Ir-O(1)	2.057(3)	C(6)-H(6A)	0.9800
Ir-O(2)	2.073(3)	C(6)-H(6B)	0.9800
Ir-P(3)	2.2872(12)	C(6)-H(6C)	0.9800
Ir-P(2)	2.2980(12)	C(7)-H(7A)	0.9800
Ir-P(4)	2.3564(11)	C(7)-H(7B)	0.9800
Ir-P(1)	2.3611(12)	C(7)-H(7C)	0.9800
P(1)-C(3)	1.819(5)	C(8)-H(8A)	0.9800
P(1)-C(2)	1.827(5)	C(8)-H(8B)	0.9800
P(1)-C(1)	1.829(5)	C(8)-H(8C)	0.9800
P(2)-C(6)	1.816(4)	C(9)-H(9A)	0.9800
P(2)-C(5)	1.818(5)	C(9)-H(9B)	0.9800
P(2)-C(4)	1.823(5)	C(9)-H(9C)	0.9800
P(3)-C(7)	1.798(5)	C(10)-H(10A)	0.9800
P(3)-C(9)	1.816(5)	C(10)-H(10B)	0.9800
P(3)-C(8)	1.820(5)	C(10)-H(10C)	0.9800
P(4)-C(10)	1.812(4)	C(11)-H(11A)	0.9800
P(4)-C(11)	1.813(4)	C(11)-H(11B)	0.9800
P(4)-C(12)	1.822(5)	C(11)-H(11C)	0.9800
O(1)-O(2)	1.481(5)	C(12)-H(12A)	0.9800
C(1)-H(1A)	0.9800	C(12)-H(12B)	0.9800
C(1)-H(1B)	0.9800	C(12)-H(12C)	0.9800
C(1)-H(1C)	0.9800	O(3)-H(01)	0.8394
C(2)-H(2A)	0.9800	O(3)-H(02)	0.8500
C(2)-H(2B)	0.9800	N(1)-C(13)	1.131(9)
C(2)-H(2C)	0.9800	C(13)-C(14)	1.455(10)
C(3)-H(3A)	0.9800	C(14)-H(14A)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9800	C(14)-H(14B)	0.9800
C(3)-H(3C)	0.9800	C(14)-H(14C)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9800	O(1)-Ir-O(2)	42.02(13)
C(4)-H(4B)	0.9800	O(1)-Ir-P(3)	104.96(10)
C(4)-H(4C)	0.9800	O(2)-Ir-P(3)	146.93(10)
C(5)-H(5A)	0.9800	O(1)-Ir-P(2)	155.37(11)
C(5)-H(5B)	0.9800	O(2)-Ir-P(2)	113.35(10)
C(5)-H(5C)	0.9800	P(3)-Ir-P(2)	99.66(4)

O(1)-Ir-P(4)	84.01(10)	P(1)-C(1)-H(1B)	109.5
O(2)-Ir-P(4)	81.29(10)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
P(3)-Ir-P(4)	95.42(4)	P(1)-C(1)-H(1C)	109.5
P(2)-Ir-P(4)	93.06(4)	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
O(1)-Ir-P(1)	83.80(10)	H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
O(2)-Ir-P(1)	82.75(10)	P(1)-C(2)-H(2A)	109.5
P(3)-Ir-P(1)	97.65(4)	P(1)-C(2)-H(2B)	109.5
P(2)-Ir-P(1)	93.74(4)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
P(4)-Ir-P(1)	164.04(4)	P(1)-C(2)-H(2C)	109.5
C(3)-P(1)-C(2)	101.6(3)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
C(3)-P(1)-C(1)	102.2(2)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(2)-P(1)-C(1)	101.9(2)	P(1)-C(3)-H(3A)	109.5
C(3)-P(1)-Ir	111.77(18)	P(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(2)-P(1)-Ir	110.88(17)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(1)-P(1)-Ir	125.55(17)	P(1)-C(3)-H(3C)	109.5
C(6)-P(2)-C(5)	99.8(2)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(6)-P(2)-C(4)	102.5(2)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(5)-P(2)-C(4)	100.9(2)	P(2)-C(4)-H(4A)	109.5
C(6)-P(2)-Ir	120.03(16)	P(2)-C(4)-H(4B)	109.5
C(5)-P(2)-Ir	120.00(15)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(4)-P(2)-Ir	110.74(15)	P(2)-C(4)-H(4C)	109.5
C(7)-P(3)-C(9)	100.3(3)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(7)-P(3)-C(8)	100.6(3)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(9)-P(3)-C(8)	103.4(3)	P(2)-C(5)-H(5A)	109.5
C(7)-P(3)-Ir	119.03(18)	P(2)-C(5)-H(5B)	109.5
C(9)-P(3)-Ir	121.48(17)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(8)-P(3)-Ir	109.10(17)	P(2)-C(5)-H(5C)	109.5
C(10)-P(4)-C(11)	101.6(2)	H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
C(10)-P(4)-C(12)	101.6(2)	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(11)-P(4)-C(12)	102.5(2)	P(2)-C(6)-H(6A)	109.5
C(10)-P(4)-Ir	111.87(15)	P(2)-C(6)-H(6B)	109.5
C(11)-P(4)-Ir	113.01(15)	H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(12)-P(4)-Ir	123.52(15)	P(2)-C(6)-H(6C)	109.5
O(2)-O(1)-Ir	69.56(17)	H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
O(1)-O(2)-Ir	68.42(17)	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
P(1)-C(1)-H(1A)	109.5	P(3)-C(7)-H(7A)	109.5

10. Anexo cristalográfico

P(3)-C(7)-H(7B)	109.5	P(4)-C(11)-H(11A)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	P(4)-C(11)-H(11B)	109.5
P(3)-C(7)-H(7C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	P(4)-C(11)-H(11C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
P(3)-C(8)-H(8A)	109.5	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
P(3)-C(8)-H(8B)	109.5	P(4)-C(12)-H(12A)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	P(4)-C(12)-H(12B)	109.5
P(3)-C(8)-H(8C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	P(4)-C(12)-H(12C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
P(3)-C(9)-H(9A)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
P(3)-C(9)-H(9B)	109.5	H(01)-O(3)-H(02)	111.7
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	N(1)-C(13)-C(14)	179.2(8)
P(3)-C(9)-H(9C)	109.5	C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
P(4)-C(10)-H(10A)	109.5	C(13)-C(14)-H(14C)	109.5
P(4)-C(10)-H(10B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
P(4)-C(10)-H(10C)	109.5		
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5		
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5		

Transformaciones de simetría utilizadas para la generación de átomos equivalentes:

Tabla 9.35 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **7b** ($7 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCN}$). El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ir	17(1)	18(1)	15(1)	1(1)	3(1)	2(1)
P(1)	23(1)	22(1)	25(1)	2(1)	3(1)	-3(1)
P(2)	22(1)	22(1)	17(1)	-2(1)	5(1)	1(1)
P(3)	22(1)	25(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	5(1)
P(4)	23(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
O(1)	30(2)	35(2)	16(2)	5(1)	5(1)	2(1)
O(2)	26(2)	27(2)	28(2)	7(1)	-1(1)	5(1)
C(1)	23(2)	35(3)	39(3)	-1(2)	2(2)	-6(2)
C(2)	31(2)	25(2)	45(3)	-3(2)	2(2)	0(2)
C(3)	34(3)	42(3)	36(3)	11(2)	6(2)	-14(2)
C(4)	27(2)	36(3)	27(2)	-6(2)	7(2)	7(2)
C(5)	36(2)	28(2)	22(2)	2(2)	10(2)	-4(2)
C(6)	27(2)	30(2)	23(2)	-4(2)	3(2)	-3(2)
C(7)	20(2)	34(3)	62(3)	-3(2)	6(2)	9(2)
C(8)	27(2)	41(3)	33(2)	-9(2)	5(2)	10(2)
C(9)	33(2)	28(2)	30(2)	4(2)	-1(2)	5(2)
C(10)	27(2)	26(2)	19(2)	-3(2)	1(2)	-1(2)
C(11)	19(2)	26(2)	29(2)	-5(2)	5(2)	-2(2)
C(12)	30(2)	22(2)	27(2)	2(2)	1(2)	-1(2)
Cl	41(1)	43(1)	45(1)	-8(1)	-7(1)	17(1)
O(3)	60(3)	40(2)	46(2)	-1(2)	2(2)	5(2)
N(1)	48(4)	59(3)	64(4)	-10(3)	19(3)	2(3)
C(13)	47(4)	37(3)	39(3)	-1(2)	16(3)	4(2)
C(14)	42(4)	43(3)	38(3)	2(2)	11(3)	6(2)

Tabla 9.36 Datos cristalográficos y refinamiento para $30 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$.

Identification code	07srv281	
Empirical formula	C38 H60 B Ir O0.5 P4	
Formula weight	851.75	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I 2/a	
Unit cell dimensions	a = 19.795(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 19.114(2) Å	$\beta = 102.14(1)^\circ$.
	c = 21.176(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7832.9(15) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.445 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.599 mm ⁻¹	
F(000)	3472	
Crystal size	0.25 x 0.16 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.50 to 29.97°.	
Index ranges	-26<=h<=26, -26<=k<=26, -29<=l<=29	
Reflections collected	55081	
Independent reflections	11196 [R(int) = 0.0363]	
Completeness to theta = 29.97°	98.2 %	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.6571 and 0.4331	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11196 / 4 / 429	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0563	
R indices (all data)	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0615	
Largest diff. peak and hole	3.619 and -0.781 e.Å ⁻³	

Tabla 9.37 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $30 \cdot \frac{1}{2}\text{THF}$. $U(\text{eq})$ se define como $\frac{1}{3}$ del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	2500	6937(1)	5000	14(1)
P(1)	2902(1)	7161(1)	4079(1)	19(1)
P(2)	1399(1)	6732(1)	4410(1)	18(1)
C(1)	3674(2)	7706(2)	4191(2)	30(1)
C(2)	2343(2)	7710(2)	3479(2)	31(1)
C(3)	3114(2)	6460(2)	3568(2)	28(1)
C(4)	877(2)	6185(2)	4830(2)	30(1)
C(5)	813(2)	7454(2)	4117(2)	27(1)
C(6)	1333(2)	6194(2)	3687(1)	27(1)
Ir(2)	2500	1928(1)	5000	14(1)
P(3)	2598(1)	1646(1)	3973(1)	18(1)
P(4)	1334(1)	2148(1)	4681(1)	20(1)
C(7)	3313(2)	1049(2)	3971(1)	27(1)
C(8)	2702(2)	2298(2)	3368(2)	30(1)
C(9)	1900(2)	1127(2)	3505(2)	29(1)
C(10)	1122(2)	2727(2)	3982(2)	29(1)
C(11)	686(2)	1456(2)	4460(2)	33(1)
C(12)	948(2)	2653(2)	5243(2)	36(1)
B	-36(2)	9249(2)	2738(2)	16(1)
C(13)	491(1)	9341(1)	3448(1)	19(1)
C(14)	1210(2)	9287(2)	3517(2)	25(1)
C(15)	1661(2)	9321(2)	4119(2)	33(1)
C(16)	1414(2)	9401(2)	4675(2)	35(1)
C(17)	704(2)	9436(2)	4631(2)	33(1)
C(18)	260(2)	9405(2)	4027(1)	23(1)
C(19)	-790(1)	9627(1)	2708(1)	19(1)
C(20)	-860(2)	10247(2)	3042(2)	24(1)
C(21)	-1495(2)	10572(2)	3014(2)	32(1)
C(22)	-2087(2)	10299(2)	2635(2)	34(1)

10. Anexo cristalográfico

C(23)	-2041(2)	9706(2)	2276(2)	30(1)
C(24)	-1399(2)	9381(2)	2315(1)	23(1)
C(25)	255(1)	9612(1)	2139(1)	16(1)
C(26)	754(1)	10137(2)	2206(2)	21(1)
C(27)	958(2)	10445(2)	1678(2)	24(1)
C(28)	667(2)	10235(2)	1055(2)	25(1)
C(29)	161(2)	9724(2)	968(1)	24(1)
C(30)	-36(2)	9422(1)	1496(1)	20(1)
C(31)	-103(1)	8398(1)	2630(1)	16(1)
C(32)	384(1)	8019(1)	2372(1)	19(1)
C(33)	372(2)	7297(2)	2322(1)	23(1)
C(34)	-139(2)	6909(2)	2516(1)	23(1)
C(35)	-628(2)	7264(2)	2776(1)	22(1)
C(36)	-604(2)	7987(1)	2834(1)	20(1)
O	1752(3)	4172(3)	4983(2)	40(1)
C(37)	2357(5)	4041(6)	5465(5)	78(3)
C(38)	2959(6)	4466(6)	5288(6)	69(3)
C(39)	2611(4)	4883(4)	4696(4)	42(2)
C(40)	1995(4)	4454(5)	4433(4)	45(2)

-

Tabla 9.38 Distancias de enlace (Å) y ángulos (grados) para **30·½THF**.

Ir(1)-P(1)	2.2963(7)	P(3)-C(8)	1.829(3)
Ir(1)-P(1)#1	2.2964(7)	P(4)-C(12)	1.821(3)
Ir(1)-P(2)	2.3056(7)	P(4)-C(10)	1.824(3)
Ir(1)-P(2)#1	2.3056(7)	P(4)-C(11)	1.834(3)
P(1)-C(1)	1.823(3)	C(7)-H(7A)	0.9823
P(1)-C(3)	1.826(3)	C(7)-H(7B)	0.9819
P(1)-C(2)	1.830(3)	C(7)-H(7C)	0.9820
P(2)-C(5)	1.827(3)	C(8)-H(8A)	0.9813
P(2)-C(6)	1.827(3)	C(8)-H(8B)	0.9812
P(2)-C(4)	1.827(3)	C(8)-H(8C)	0.9811
C(1)-H(1A)	0.9812	C(9)-H(9A)	0.9830
C(1)-H(1B)	0.9810	C(9)-H(9B)	0.9830
C(1)-H(1C)	0.9811	C(9)-H(9C)	0.9831
C(2)-H(2A)	0.9813	C(10)-H(10A)	0.9807
C(2)-H(2B)	0.9815	C(10)-H(10B)	0.9806
C(2)-H(2C)	0.9813	C(10)-H(10C)	0.9807
C(3)-H(3A)	0.9806	C(11)-H(11A)	0.9802
C(3)-H(3B)	0.9805	C(11)-H(11B)	0.9802
C(3)-H(3C)	0.9805	C(11)-H(11C)	0.9801
C(4)-H(4A)	0.9805	C(12)-H(12A)	0.9818
C(4)-H(4B)	0.9805	C(12)-H(12B)	0.9814
C(4)-H(4C)	0.9805	C(12)-H(12C)	0.9817
C(5)-H(5A)	0.9805	B-C(31)	1.645(4)
C(5)-H(5B)	0.9811	B-C(19)	1.648(4)
C(5)-H(5C)	0.9808	B-C(13)	1.650(4)
C(6)-H(6A)	0.9819	B-C(25)	1.652(4)
C(6)-H(6B)	0.9821	C(13)-C(18)	1.401(4)
C(6)-H(6C)	0.9822	C(13)-C(14)	1.402(4)
Ir(2)-P(3)	2.2874(7)	C(14)-C(15)	1.395(4)
Ir(2)-P(3)#1	2.2874(7)	C(14)-H(14)	0.9500
Ir(2)-P(4)#1	2.3034(8)	C(15)-C(16)	1.376(5)
Ir(2)-P(4)	2.3034(8)	C(15)-H(15)	0.9500
P(3)-C(9)	1.817(3)	C(16)-C(17)	1.390(5)
P(3)-C(7)	1.818(3)	C(16)-H(16)	0.9499

10. Anexo cristalográfico

C(17)-C(18)	1.393(4)	O-C(37)	1.423(11)
C(17)-H(17)	0.9500	O-C(40)	1.454(9)
C(18)-H(18)	0.9501	C(37)-C(38)	1.552(12)
C(19)-C(24)	1.395(4)	C(37)-H(37A)	0.9900
C(19)-C(20)	1.402(4)	C(37)-H(37B)	0.9900
C(20)-C(21)	1.391(4)	C(38)-C(39)	1.523(11)
C(20)-H(20)	0.9500	C(38)-H(38A)	0.9900
C(21)-C(22)	1.377(5)	C(38)-H(38B)	0.9900
C(21)-H(21)	0.9502	C(39)-C(40)	1.477(10)
C(22)-C(23)	1.380(5)	C(39)-H(39A)	0.9900
C(22)-H(22)	0.9500	C(39)-H(39B)	0.9900
C(23)-C(24)	1.399(4)	C(40)-H(40A)	0.9900
C(23)-H(23)	0.9501	C(40)-H(40B)	0.9900
C(24)-H(24)	0.9500	P(1)-Ir(1)-P(1)#1	158.55(4)
C(25)-C(26)	1.394(4)	P(1)-Ir(1)-P(2)	91.61(3)
C(25)-C(30)	1.410(4)	P(1)#1-Ir(1)-P(2)	92.02(3)
C(26)-C(27)	1.397(4)	P(1)-Ir(1)-P(2)#1	92.02(3)
C(26)-H(26)	0.9501	P(1)#1-Ir(1)-P(2)#1	91.62(3)
C(27)-C(28)	1.383(4)	P(2)-Ir(1)-P(2)#1	160.40(4)
C(27)-H(27)	0.9501	C(1)-P(1)-C(3)	101.90(15)
C(28)-C(29)	1.384(4)	C(1)-P(1)-C(2)	97.50(16)
C(28)-H(28)	0.9499	C(3)-P(1)-C(2)	101.03(15)
C(29)-C(30)	1.384(4)	C(1)-P(1)-Ir(1)	115.19(10)
C(29)-H(29)	0.9500	C(3)-P(1)-Ir(1)	122.03(11)
C(30)-H(30)	0.9500	C(2)-P(1)-Ir(1)	115.44(11)
C(31)-C(36)	1.401(4)	C(5)-P(2)-C(6)	102.24(14)
C(31)-C(32)	1.405(4)	C(5)-P(2)-C(4)	102.36(16)
C(32)-C(33)	1.385(4)	C(6)-P(2)-C(4)	97.90(15)
C(32)-H(32)	0.9500	C(5)-P(2)-Ir(1)	121.05(11)
C(33)-C(34)	1.384(4)	C(6)-P(2)-Ir(1)	116.30(10)
C(33)-H(33A)	0.9500	C(4)-P(2)-Ir(1)	113.64(10)
C(34)-C(35)	1.388(4)	P(1)-C(1)-H(1A)	109.6
C(34)-H(34)	0.9501	P(1)-C(1)-H(1B)	109.4
C(35)-C(36)	1.387(4)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.4
C(35)-H(35)	0.9500	P(1)-C(1)-H(1C)	109.6
C(36)-H(36)	0.9499	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.4

H(1B)-C(1)-H(1C)	109.4	P(4)#1-Ir(2)-P(4)	158.87(4)
P(1)-C(2)-H(2A)	109.7	C(9)-P(3)-C(7)	99.11(15)
P(1)-C(2)-H(2B)	109.7	C(9)-P(3)-C(8)	100.07(15)
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.4	C(7)-P(3)-C(8)	102.87(15)
P(1)-C(2)-H(2C)	109.3	C(9)-P(3)-Ir(2)	116.15(11)
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.4	C(7)-P(3)-Ir(2)	111.82(10)
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.3	C(8)-P(3)-Ir(2)	123.37(11)
P(1)-C(3)-H(3A)	109.6	C(12)-P(4)-C(10)	98.81(16)
P(1)-C(3)-H(3B)	109.7	C(12)-P(4)-C(11)	100.43(17)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.4	C(10)-P(4)-C(11)	101.62(15)
P(1)-C(3)-H(3C)	109.2	C(12)-P(4)-Ir(2)	115.99(12)
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.4	C(10)-P(4)-Ir(2)	113.20(11)
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.4	C(11)-P(4)-Ir(2)	123.15(12)
P(2)-C(4)-H(4A)	109.5	P(3)-C(7)-H(7A)	109.7
P(2)-C(4)-H(4B)	109.7	P(3)-C(7)-H(7B)	109.7
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.4	H(7A)-C(7)-H(7B)	109.3
P(2)-C(4)-H(4C)	109.3	P(3)-C(7)-H(7C)	109.6
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.4	H(7A)-C(7)-H(7C)	109.3
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.3
P(2)-C(5)-H(5A)	109.4	P(3)-C(8)-H(8A)	109.7
P(2)-C(5)-H(5B)	109.8	P(3)-C(8)-H(8B)	109.6
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.4	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.4
P(2)-C(5)-H(5C)	109.5	P(3)-C(8)-H(8C)	109.4
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.4	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.4
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.4	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.4
P(2)-C(6)-H(6A)	109.5	P(3)-C(9)-H(9A)	109.9
P(2)-C(6)-H(6B)	109.7	P(3)-C(9)-H(9B)	109.4
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.3	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.2
P(2)-C(6)-H(6C)	109.7	P(3)-C(9)-H(9C)	109.8
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.3	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.2
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.3	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.2
P(3)-Ir(2)-P(3)#1	152.82(4)	P(4)-C(10)-H(10A)	109.6
P(3)-Ir(2)-P(4)#1	92.41(3)	P(4)-C(10)-H(10B)	109.7
P(3)#1-Ir(2)-P(4)#1	92.53(3)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.4
P(3)-Ir(2)-P(4)	92.53(3)	P(4)-C(10)-H(10C)	109.3
P(3)#1-Ir(2)-P(4)	92.41(3)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.4

H(10B)-C(10)-H(10C)	109.4	C(13)-C(18)-H(18)	118.5
P(4)-C(11)-H(11A)	109.1	C(24)-C(19)-C(20)	114.9(3)
P(4)-C(11)-H(11B)	109.9	C(24)-C(19)-B	122.5(2)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(20)-C(19)-B	122.4(3)
P(4)-C(11)-H(11C)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	122.7(3)
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(21)-C(20)-H(20)	118.6
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(19)-C(20)-H(20)	118.7
P(4)-C(12)-H(12A)	109.6	C(22)-C(21)-C(20)	120.4(3)
P(4)-C(12)-H(12B)	109.7	C(22)-C(21)-H(21)	119.8
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.3	C(20)-C(21)-H(21)	119.8
P(4)-C(12)-H(12C)	109.6	C(21)-C(22)-C(23)	119.0(3)
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.3	C(21)-C(22)-H(22)	120.2
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.3	C(23)-C(22)-H(22)	120.8
C(31)-B-C(19)	112.5(2)	C(22)-C(23)-C(24)	119.8(3)
C(31)-B-C(13)	104.5(2)	C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(19)-B-C(13)	112.5(2)	C(24)-C(23)-H(23)	120.1
C(31)-B-C(25)	109.9(2)	C(19)-C(24)-C(23)	123.1(3)
C(19)-B-C(25)	104.3(2)	C(19)-C(24)-H(24)	118.4
C(13)-B-C(25)	113.5(2)	C(23)-C(24)-H(24)	118.6
C(18)-C(13)-C(14)	115.2(3)	C(26)-C(25)-C(30)	114.9(3)
C(18)-C(13)-B	123.1(3)	C(26)-C(25)-B	125.3(3)
C(14)-C(13)-B	121.4(3)	C(30)-C(25)-B	119.7(2)
C(15)-C(14)-C(13)	122.2(3)	C(25)-C(26)-C(27)	122.7(3)
C(15)-C(14)-H(14)	118.9	C(25)-C(26)-H(26)	118.8
C(13)-C(14)-H(14)	119.0	C(27)-C(26)-H(26)	118.5
C(16)-C(15)-C(14)	120.8(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(3)
C(16)-C(15)-H(15)	119.7	C(28)-C(27)-H(27)	119.6
C(14)-C(15)-H(15)	119.5	C(26)-C(27)-H(27)	119.8
C(15)-C(16)-C(17)	118.9(3)	C(27)-C(28)-C(29)	118.5(3)
C(15)-C(16)-H(16)	120.6	C(27)-C(28)-H(28)	120.8
C(17)-C(16)-H(16)	120.5	C(29)-C(28)-H(28)	120.8
C(16)-C(17)-C(18)	119.6(3)	C(28)-C(29)-C(30)	120.4(3)
C(16)-C(17)-H(17)	120.1	C(28)-C(29)-H(29)	120.0
C(18)-C(17)-H(17)	120.3	C(30)-C(29)-H(29)	119.6
C(17)-C(18)-C(13)	123.2(3)	C(29)-C(30)-C(25)	123.0(3)
C(17)-C(18)-H(18)	118.3	C(29)-C(30)-H(30)	118.5

10. Anexo cristalográfico

C(25)-C(30)-H(30)	118.5	C(38)-C(37)-H(37B)	110.1
C(36)-C(31)-C(32)	114.8(3)	H(37A)-C(37)-H(37B)	108.4
C(36)-C(31)-B	123.6(2)	C(39)-C(38)-C(37)	103.6(8)
C(32)-C(31)-B	121.4(2)	C(39)-C(38)-H(38A)	111.0
C(33)-C(32)-C(31)	122.8(3)	C(37)-C(38)-H(38A)	111.0
C(33)-C(32)-H(32)	118.6	C(39)-C(38)-H(38B)	111.0
C(31)-C(32)-H(32)	118.6	C(37)-C(38)-H(38B)	111.0
C(34)-C(33)-C(32)	120.9(3)	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.0
C(34)-C(33)-H(33A)	119.8	C(40)-C(39)-C(38)	102.4(7)
C(32)-C(33)-H(33A)	119.4	C(40)-C(39)-H(39A)	111.3
C(33)-C(34)-C(35)	118.0(3)	C(38)-C(39)-H(39A)	111.3
C(33)-C(34)-H(34)	121.0	C(40)-C(39)-H(39B)	111.3
C(35)-C(34)-H(34)	121.0	C(38)-C(39)-H(39B)	111.3
C(36)-C(35)-C(34)	120.5(3)	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.2
C(36)-C(35)-H(35)	119.6	O-C(40)-C(39)	106.9(7)
C(34)-C(35)-H(35)	119.9	O-C(40)-H(40A)	110.3
C(35)-C(36)-C(31)	123.0(3)	C(39)-C(40)-H(40A)	110.3
C(35)-C(36)-H(36)	118.4	O-C(40)-H(40B)	110.3
C(31)-C(36)-H(36)	118.6	C(39)-C(40)-H(40B)	110.3
C(37)-O-C(40)	105.6(7)	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.6
O-C(37)-C(38)	108.0(8)		
O-C(37)-H(37A)	110.1	Transformaciones de simetría utilizadas para	
C(38)-C(37)-H(37A)	110.1	la generación de átomos equivalentes: #1 -	
O-C(37)-H(37B)	110.1	x+1/2,y,-z+1	

Tabla 9.39 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $30 \cdot \frac{1}{2} \text{THF}$.
El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico tiene la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ir(1)	13(1)	17(1)	13(1)	0	2(1)	0
P(1)	19(1)	24(1)	15(1)	0(1)	5(1)	0(1)
P(2)	15(1)	21(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(1)	31(2)	35(2)	24(2)	2(1)	8(1)	-8(1)
C(2)	32(2)	36(2)	26(2)	12(1)	8(1)	5(1)
C(3)	24(2)	38(2)	23(2)	-7(1)	7(1)	4(1)
C(4)	25(2)	36(2)	26(2)	2(1)	2(1)	-11(1)
C(5)	23(2)	32(2)	23(1)	1(1)	0(1)	8(1)
C(6)	27(2)	27(2)	24(2)	-6(1)	0(1)	2(1)
Ir(2)	13(1)	16(1)	11(1)	0	1(1)	0
P(3)	20(1)	21(1)	13(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
P(4)	16(1)	25(1)	19(1)	2(1)	0(1)	3(1)
C(7)	27(2)	33(2)	21(1)	-6(1)	6(1)	5(1)
C(8)	34(2)	37(2)	20(1)	7(1)	9(1)	3(1)
C(9)	29(2)	30(2)	25(2)	-8(1)	0(1)	-2(1)
C(10)	30(2)	26(2)	26(2)	6(1)	-5(1)	6(1)
C(11)	20(2)	43(2)	33(2)	5(2)	-1(1)	-6(1)
C(12)	30(2)	45(2)	34(2)	-1(2)	7(1)	18(2)
B	15(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(13)	19(1)	14(1)	22(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(14)	22(1)	22(2)	28(2)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C(15)	23(2)	26(2)	41(2)	-1(1)	-11(1)	0(1)
C(16)	39(2)	26(2)	29(2)	0(1)	-14(2)	-3(1)
C(17)	45(2)	30(2)	20(2)	-2(1)	-1(1)	-3(2)
C(18)	26(2)	22(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(19)	19(1)	19(1)	19(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(20)	28(2)	19(1)	29(2)	3(1)	10(1)	3(1)
C(21)	39(2)	23(2)	40(2)	9(1)	19(2)	12(1)
C(22)	29(2)	41(2)	38(2)	24(2)	20(2)	19(1)
C(23)	18(1)	48(2)	24(2)	15(1)	4(1)	7(1)

10. Anexo cristalográfico

C(24)	18(1)	32(2)	19(1)	4(1)	4(1)	5(1)
C(25)	12(1)	15(1)	21(1)	0(1)	3(1)	3(1)
C(26)	17(1)	20(1)	25(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(27)	19(1)	19(1)	36(2)	3(1)	9(1)	-2(1)
C(28)	24(2)	26(2)	28(2)	8(1)	11(1)	6(1)
C(29)	25(2)	25(2)	21(1)	1(1)	4(1)	5(1)
C(30)	19(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(31)	15(1)	19(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(32)	17(1)	20(1)	21(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(33)	24(1)	21(2)	22(1)	-2(1)	6(1)	5(1)
C(34)	27(2)	18(1)	21(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(35)	22(1)	19(1)	22(1)	2(1)	1(1)	-5(1)
C(36)	19(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
O	39(3)	47(3)	33(3)	5(2)	7(2)	6(2)
