



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUIMICAS**

***PROCESOS DE ACTIVACIÓN DE ENLACES C-CN E  
ISOMERIZACIÓN DE CIANOOLEFINAS EMPLEANDO  
COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Ni(0)***

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA  
Q. JORGE ALBERTO ACOSTA RAMÍREZ**



**TUTOR: DR. JUVENTINO J. GARCÍA ALEJANDRE  
2007**



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.

---

## **AGRADECIMIENTOS**

A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por todos estos años que me ha permitido estar dentro de ella, tanto como alumno, como profesor, ya que dentro de ella, me he podido realizar tanto como persona y como profesional de la Química.

Al Dr. Juventino García Alejandre, por toda su paciencia y su gran invaluable apoyo durante estos años que me permitió trabajar dentro de su grupo y desarrollar con éxito este proyecto.

A CONACYT, por el apoyo económico otorgado para llevar a cabo este proyecto (42467-Q) y por la beca que me otorgó para llevar a cabo mis estudios de posgrado. También se agradece el apoyo económico otorgado por DGAPA-UNAM (IN202907-3) para llevar a cabo este proyecto.

A la DGEP-UNAM, por la beca que me otorgó durante mis estudios de posgrado.

A los Dres. Federico del Río y Miguel Muñoz Hernández, miembros de mi Comité Tutelar. Su ayuda y comentarios ayudaron a enriquecer este trabajo. De manera especial al Dr. Muñoz, por su ayuda en los estudios cristalográficos de la mayoría de los compuestos presentados en este trabajo.

Al personal de la USAI, en especial a la M. en C. Rosa Isela del Villar, por su ayuda en la caracterización por RMN y a las Q's. Georgina Duarte y Margarita Guzmán, por su ayuda en la caracterización por espectrometría de masas. Finalmente, también se agradece la ayuda del Dr. Marcos Flores Álamo, por su apoyo en estudios de cristalografía.

A la Dra. Alma Arévalo por la ayuda que nos propociona a cada uno de los alumnos del Dr. García en el Lab. 304. Al Dr. David Morales Morales, por permitirme probar algunos de sus compuestos durante mi proyecto de investigación.

Al Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química de la UNAM, por la licencia que me concedió para poder terminar esta tesis de grado.

A mi madre, la Sra. Georgina Ramírez Serrano a quien no tengo como pagarle todo lo que ha hecho y a ayudado a formar la persona que ahora soy. Otra persona a la que no tengo como pagarle todo su apoyo es a mi hermana, la Dra. Elizabeth Cristina Acosta Ramírez, como lo dije una vez y lo vuelvo a decir, mi otra mitad.

Al M. en C Erik Pérez Ramírez, otra persona que me ayudó durante ese tiempo a ser otra persona y a encontrarle total sentido a la palabra VIDA.

Finalmente, a todos los miembros del Grupo de Investigación del Dr. Juventino García, por todo su apoyo y su compañía durante todos estos años: Q. Areli Flores, Q. Carmela Crisóstomo, Dra. Ana María Iglesias, Q. Jorge Torres, M en C Alberto Oviedo, Q Paulina Zerecero, Q. Paulina Pinedo, IQ Isai Jiménez, Sr. Sebastián ovando, Q. Marco Crestani y Q. Rigoberto Barrios. Finalmente, también agradezco el apoyo del M en C Paul Reyes.

---

***A dos mujeres ejemplares, que son mi motivo de vivir, crecer y ser el mejor cada día,  
Georgina, mi madre, y Eli, mi hermana.***

***A esa personita que llegó a mi vida para llenarla de amor, pasión y felicidad, que también me  
motivó para llegar hasta aquí. A ti, Erik Chew.***

---

***H. Jurado***

<b>Presidente</b>	<b>Dr. Anatoli Yatsimirski (FQ, UNAM)</b>
<b>Primer Vocal</b>	<b>Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens (FQ, UNAM)</b>
<b>Segundo Vocal</b>	<b>Dr. José Franciasco Delgado Reyes (ENCB, IPN)</b>
<b>Tercer Vocal</b>	<b>Dr. Ronan Le Lagadec (IQ, UNAM)</b>
<b>Secretario</b>	<b>Dr. José Federico del Río Portilla (IQ, UNAM)</b>
<b>Primer suplente</b>	<b>Dra. Virginia Montiel Palma (CIQ, UAEMorelos)</b>
<b>Segundo suplente</b>	<b>Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera (IQ, UNAM)</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Lab. 304, edificio B, 3er. Piso. Depto. de Química Inorgánica y Nuclear.**

**Dr. Juventino J. García Alejandre.  
Tutor.**

**Q. Jorge Alberto Acosta Ramírez.  
Sustentante**

Índice	Pág
1. Introducción	1
2. Antecedentes.	5
2.1 El proceso del Adiponitrilo	6
2.1.1 Hidrocianación del butadieno	6
2.1.2 Isomerización de 2M3BN a 3PN	8
2.1.3. Patentes en la isomerización de 2M3BN a 3PN	12
2.2 Activación de enlaces C-CN en otras cianoolefinas	14
2.3 Activación de enlaces C-CN en otros organonitrilos	15
2.3.1 Activación de enlaces C-CN con Níquel	15
2.3.2 Activación de enlaces C-CN con otros metales	17
2.4 Empleo de ácidos de Lewis en la isomerización de 2M3BN y activación de enlaces C-CN.	20
2.5 Activación de enlaces P-C en ligantes fosfina.	21
3. Hipótesis y Objetivos	27
4. Resultados y discusión	32
4.1 Reacciones de isomerización de 2M3BN empleando el fragmento [Ni(dcype)]	34
4.2 Síntesis y caracterización de los complejos involucrados en la isomerización de 2M3BN	37
4.2.1 Caracterización de los complejos [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-2M3BN)] (1) y [Ni(dtbpe)( $\eta^2$ -C,C-2M3BN)] (1')	37
4.2.2 Caracterización de los complejos [Ni(dcype)( $\eta^2$ -1-Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN)] (2), [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-trans-3PN)] (3) y [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-cis-3PN)] (4)	38
4.2.3 Reacciones de [Ni(dcype)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> y E-2M2BN, Z-2M2BN y cis-2PN	41
4.2.4 Caracterización de los complejos [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-Z-2M2BN)] (5), [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-E-2M2BN)] (6) y [Ni(dtbpe)( $\eta^2$ -C,C-E-2M2BN)] (6')	41
4.2.5 Caracterización de los complejos [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-cis-2PN)] (7), [Ni(dtbpe)( $\eta^2$ -C,C-cis-2PN)] (7') y [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-trans-2PN)] (8)	43
4.2.6 Estructura de Rayos-X de [Ni(dcype)(CN)] <sub>2</sub> (9)	47
4.3 Isomerización de 2M3BN	48
4.4 Isomerización de 2M3BN usando [Ni(COD)] <sub>2</sub> como precursor catalítico	49
4.4.1 Isomerización de 2M3BN empleando compuestos de Ni(0) y ligantes bis-difosfinoferroceno	51
4.5 Estudios realizados con los complejos con ligantes bis-difosfinoferroceno derivados de la activación del enlace C-CN en 2M3BN.	54
4.5.1 Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante dppf	54
4.5.2 Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante tBuppf	60
4.5.3 Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante dipf	67
4.6 Activación de enlaces C-CN en 2M3BN y P-C en el ligante TRIPHOS	73
4.7 Otros sistemas de Ni evaluados en la isomerización de 2M3BN	80
4.7.1 Isomerización de 2M3BN empleando compuestos de Ni(0) y ligantes trifosfina o ligantes quirales racémicos	80
4.7.2 Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante TRIPHOS 2.	81
4.7.3 Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante rac-BINAP	86
4.8 Isomerización de 2M3BN empleando compuestos de Ni(0) y ligantes carbeno N-heterocíclicos	88
5 Conclusiones	93
6 Parte experimental	96

6.1	Condiciones generales	97
6.2	Isomerización de 2M3BN en ausencia de 2M3BN en ausencia de ácidos de Lewis	98
6.3	Isomerización de 2M3BN en ausencia de 2M3BN en presencia de ácidos de Lewis (ZnCl <sub>2</sub> y BEt <sub>3</sub> )	98
6.4	Isomerización de 2M3BN a 3PN con el fragmento [Ni(0)(dcype)]	99
6.5	Preparación de [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-2M3BN)] (1) y [Ni(dtbpe)( $\eta^2$ -C,C-2M3BN)] (1')	99
6.6	Preparación de [Ni(dcype)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN)] (2), [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-trans-3PN)] (3) y [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-cis-3PN)]	99
6.7	Preparación de [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-Z-2M2BN)] (5), [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-E-2M2BN)] (6) y [Ni(dtbpe)( $\eta^2$ -C,C-E-2M2BN)]	100
6.8	Preparación de [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-cis-2PN)] (7), [Ni(dtbpe)( $\eta^2$ -C,C-cis-2PN)] (7') y [Ni(dtbpe)( $\eta^2$ -C,C-trans-2PN)](8)	100
6.9	Preparación de [Ni(dppf)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN-AL)], AL=BEt <sub>3</sub> (Ni-dppf-BE <sub>3</sub> , 10) y AL=ZnCl <sub>2</sub> (Ni-dppf-ZnCl <sub>2</sub> , 11)	101
6.10	Preparación de [Ni(dppf)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN)] (Ni-dppf, 12)	101
6.11	Preparación de [Ni(tBuppf)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN)] (Ni-tBuppf, 13) y [Ni(dipf)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN)] (Ni-dipf, 16)	102
6.12	Preparación de [Ni(P-P)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN-AL)]: P-P=tBuppf o dipf, AL=ZnCl <sub>2</sub> o BEt <sub>3</sub> (14, Ni-tBuppf-ZnCl <sub>2</sub> ; 17, Ni-dipf-ZnCl <sub>2</sub> ; 15, Ni-tBuppf-BE <sub>3</sub> ; 18, Ni-dipf-BE <sub>3</sub> )	103
6.13	Preparación de trans- y cis- [Ni <sub>2</sub> ( $\mu$ -P(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CN)) <sub>2</sub> ], (19 y 20, respectivamente), cis- y trans-[Ni(TRIPHOS)(CN)) <sub>2</sub> ] (21 y 22), [Ni(TRIPHOS)] (23) y [Ni <sub>2</sub> ( $\mu$ -P(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )(24)	104
6.14	Preparación de [Ni(P,P-TRIPHOS 2)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN)] (25) y [Ni(TRIPHOS 2)( $\eta^1$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN)] (26)	105
6.15	Preparación de [Ni(P,P-TRIPHOS 2)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN-BE <sub>3</sub> )] (27) y [Ni(TRIPHOS)( $\eta^1$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN-BE <sub>3</sub> )] (28)	105
6.16	Preparación de [Ni(rac-BINAP)( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN-AL)], AL=BEt <sub>3</sub> (29) AL=ZnCl <sub>2</sub> (30)	106
6.17	Preparación de [Ni(NHC-1)( $\eta^2$ -C,C-2M3BN)) <sub>2</sub> ] (31) y [Ni(NHC-1) <sub>2</sub> ( $\eta^3$ -1Me-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )(CN)] (32)	106
6.18	Análisis por cromatografía de gases-masas de las cianoolefinas	107
7.	Apéndice	109
8.	Datos cristalográficos	161
9.	Publicaciones	228

---

## ABREVIATURAS

2M3BN	2-metil-3-butenonitrilo
2M2BN	2-metil-2-butenonitrilo
3PN	3-pentenonitrilo
4PN	4-pentenonitrilo
2PN	2-pentenonitrilo
dippe	1,2-bis(diisopropilfosfino)etano
dcype	1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano
dtbpe	1,2-bis(ditertbutilfosfino)etano
dppf	bis-difenilfosfinoferroceno
tBuppf	1-difenilfosfino-1'-(ditertbutilfosfino)ferroceno
dipf	bis-diisopropilfosfinoferroceno
dppf-N	(-)-R-N,N-dimetil-1[(S)-1'2-bis(difenilfosfino)ferrocenil]etilamina
TRIPHOS	bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina
TRIPHOS-2	1,1,1-tris-(difenilfosfino)etano
rac-BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1, 1'binafilo racémico
NHC-1	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
NHC-2	1,3-bis(2, 4, 6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$\delta$	Desplazamiento químico expresado en partes por millón
COSY	Correlation Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
S	singulete
d	doblete
pt	pseudotriplete
q	quintuplete
sept	septuplete
m	multiplete
a	ancha
$^nJ_{X-Y}$	Constante de acoplamiento entre los núcleos X e Y a n enlaces de distancia
FAB	Fast Atom Bombardeador
PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfina
THF	tetrahidrofurano
COD	1,4-ciclooctadieno

---

## RESUMEN

En el presente trabajo se presenta la aplicación de fragmentos del tipo  $[\text{Ni}(\text{P-P})]$ , donde P-P son ligantes difosfina, a la isomerización de la cianoolefina ramificada 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) al isómero lineal 3-pentenitrilo (3PN). Al utilizar el fragmento  $[\text{Ni}(\text{P-P})]$ , donde P-P=dcype (1,2-*bis*(diciclohexilfosfino)etano) o dtbpe (1,2-*bis*(*di**tert*butilfosfino)etano), fue posible detectar, aislar y caracterizar todas las especies organometálicas involucradas en el ciclo catalítico de isomerización, tanto en disolución, como por estudios estructurales por difracción de rayos-X de cristal único.

Cuando en el fragmento  $[\text{Ni}(\text{P-P})]$  la difosfina P-P corresponde a ligantes *bis*-difosfinoferroceno, se obtuvieron sistemas catalíticos que logran la isomerización de 2M3BN a 3PN, tanto en ausencia como en presencia de ácidos de Lewis como cocatalizadores. En estos casos, se observa que cuando los ligantes *bis*-difosfinoferroceno contienen sustituyentes aromáticos sobre los átomos de fósforo (ligantes donadores  $\sigma$ -aceptores  $\pi$ ), la cianoolefina lineal 3PN es obtenida como producto mayoritario de la reacción, mientras que el uso de sustituyentes alquilo sobre el átomo donador (ligantes donadores  $\sigma$ ), provoca un decremento en la selectividad hacia este producto. En estos casos, el uso de ácidos de Lewis como cocatalizadores, provocan, en general, una disminución en la actividad de los sistemas catalíticos. Algunos resultados importantes del uso de estos ligantes fue que con el ligante dppf (*bis*-difenilfosfino)ferroceno se obtiene una conversión del 100% el sustrato con un rendimiento del 83% de 3PN en sólo 3 horas, y que al emplear la difosfina tBuppf (1-difenilfosfino-1'-(*di**tert*butilfosfino)ferroceno) se demuestra por primera vez la hemilabilidad de los ligantes P-donadores en la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN, tanto en disolución, por estudios de RMN y en estado sólido por determinaciones estructurales por difracción de rayos-X. La presencia de estos intermediarios hemilábiles representa una especie importante en el ciclo catalítico.

También se presenta el uso de compuestos de Níquel que contienen otros tipos de fosfinas, a saber, trifosfinas o difosfinas aromáticas como ligantes auxiliares, observando, que la selectividad hacia la cianoolefina lineal de la reacción catalítica es favorecida al emplear ácidos de Lewis como el  $\text{BEt}_3$ , dado que no solamente éste ayuda a escindir el enlace C-CN, sino que también favorece la reacción de acoplamiento C-CN para dar lugar al 3PN.

Se presenta también la evaluación catalítica de complejos de Ni que contienen ligantes carbeno N-heterocíclicos en la misma reacción de isomerización, los cuales, solamente llevan a cabo la ruptura del enlace C-CN en el 2M3BN en proporción estequiométrica, y al usar condiciones catalíticas, se obtienen como

---

productos mayoritarios los isómeros E- y Z-2-metil-2-butenonitrilo (2M2BN), los cuales son formados por una ruta de activación C-H.

Finalmente, se presentan los resultados encontrados en la ruptura de enlaces P-C en el ligante TRIPHOS (bis-(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina), lo cual dio lugar a la formación de complejos dinucleares de Ni con puentes fosfuro.

---

## S U M M A R Y

The current work presents the use of complexes containing [Ni(P-P)] fragments, where P-P are diphosphine ligands, in the isomerization reaction of the branched cyano-olefin 2-methyl-3-butenitrile (2M3BN) to the linear isomer 3-pentenenitrile (3PN). With the Ni fragment [Ni(P-P)], where P-P=dcype (1,2-*bis*(dicyclohexylphosphino)ethane) or dtbpe (1,2-*bis*(*di**tert*butylphosphino)ethane), all the organometallic intermediates involved in the catalytic cycle were detected, isolated and characterized by multinuclear NMR spectroscopy and in some cases, these were also characterized by single-crystal X-ray diffraction studies.

When the fragment [Ni(P-P)] bears *bis*-diphosphinoferrocene ligands, catalytic systems able to isomerize 2M3BN to 3PN were obtained, either in absence or presence of Lewis acids as cocatalysts. In the *bis*-diphosphinoferrocene ligands which contain aromatic substituents ( $\sigma$ -donor /  $\pi$ -acceptor ligands), the linear cyano-olefin 3PN is formed as main product, while the use of alkyl substituents on the phosphorus atom ( $\sigma$ -donor ligands), was found to dramatically decrease the selectivity to this product. In these cases, the use of Lewis acids as cocatalysts, highly decreases the activity of the species. Noteworthy, the use of the dppf ligand (*bis*-diphenylphosphino)ferrocene), allows a 100% conversion, with a total yield of 83% of 3PN after only 3 hours, and with the use of the diphosphine tBuppf (1-diphenylphosphino-1'-(*di**tert*butylphosphino)ferrocene), the hemilability of the P-donor ligands in the isomerization reaction of 2M3BN to 3PN has been demonstrated for the first time. The presence of these intermediates potentially plays a key role in the final outcome of the catalyst.

Also, the use of Nickel complexes containing triphosphine or chiral racemic diphosphines as ancillary ligands is presented, the results show that the selectivity to the linear cyano-olefin in the catalytic reaction is favored when Lewis acids, as  $\text{BEt}_3$ , are used, due to the fact that they not only help to cleave the C-CN bond in 2M3BN, but also promote the C-CN coupling reaction leading to 3PN.

---

The evaluation of Ni complexes bearing N-heterocyclic carbene ligands in the same catalytic reaction is also presented. These compounds cleave the C-CN bond only under stoichiometric conditions, and when they are used under catalytic conditions, the *E*- and *Z*-2methyl-2-butenitrile isomers are obtained as the main products.

Finally, a P-C bond cleavage in the TRIPHOS ligand (bis-(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine), under catalytic and stoichiometric conditions was found, to yield the formation of dinuclear Ni complexes with  $\mu$ -phosphide ligands.

---

# ***1. INTRODUCCIÓN***

## Introducción.

La activación de enlaces poco reactivos (C-C, C-H, C-S, C-N, C-F, C-Cl, Si-Si, C-O o N-N) es considerada un área muy atractiva en la química organometálica.<sup>1</sup> El enlace C-CN es considerado uno de los más refractarios (133kcal/mol en MeCN), el cual, mediante el uso de complejos organometálicos con metales en bajos estados de oxidación puede ser escindido. Las reacciones de activación de este tipo de enlaces es importante para llevar a cabo transformaciones importantes, tanto a nivel industrial, como es el caso de la isomerización de las cianoolefinas involucradas en el proceso del adiponitrilo, sino también a nivel sintético en la funcionalización de nitrilos, para dar lugar a la formación de amidas, ácidos carboxílicos o aminas.

A nivel industrial, el adiponitrilo es sintetizado mediante la doble hidrocianación catalítica del butadieno. Como se explica más adelante, uno de los pasos clave del proceso, es la isomerización de la cianoolefina ramificada 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) a la cianoolefina lineal 3-pentenonitrilo (3PN), lo cual involucra la ruptura/formación de enlaces C-CN (Fig. 1). El adiponitrilo es considerado una de las moléculas de mayor importancia a nivel industrial, dado que es la materia prima de uno de los precursores del Nylon 6,6,<sup>2</sup> la 1,6-hexametilendiamina, la cual es obtenida mediante la hidrogenación de los grupos ciano presentes en el adiponitrilo.

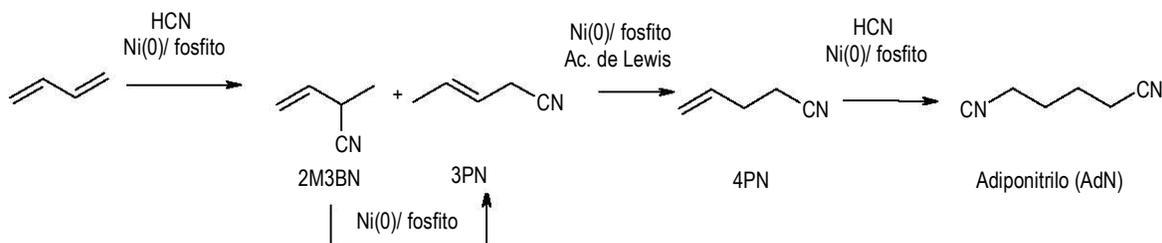


Fig. 1. Síntesis industrial de adiponitrilo.

El término nylon se aplica a las poliamidas sintéticas de cadena larga que contienen grupos amido recurrentes como partes integrales de la cadena principal del polímero y que pueden recibir la forma de filamentos cuyos elementos estructurales están orientados en la dirección del eje.<sup>3</sup> De las poliamidas, la más importante es el nylon 6,6 (se deriva de una amina de 6 átomos de carbono, la hexametilendiamina, y un

<sup>1</sup> Para mayor información: Murai, S., *Topics in Organometallic Chemistry: Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*. Ed. Springer-Verlag, 1999, Berlin, Germany.

<sup>2</sup> Van Leeuwen, P. W. N. M., *Homogeneous Catalysis*. Academic Publisher, London, 2004, pp 229-233.

<sup>3</sup> Kirk, R., Oyhmer, D. F., Scout, J. D., Standen, A., *Enciclopedia de tecnología química*. Ed. Uteha, 1963, México D. F. pp 807-825

---

ácido carboxílico de 6 átomos de carbono, el ácido atípico, Fig. 2), dada sus extraordinarias propiedades mecánicas como la tenacidad, flexibilidad, elasticidad y resistencia mecánica.

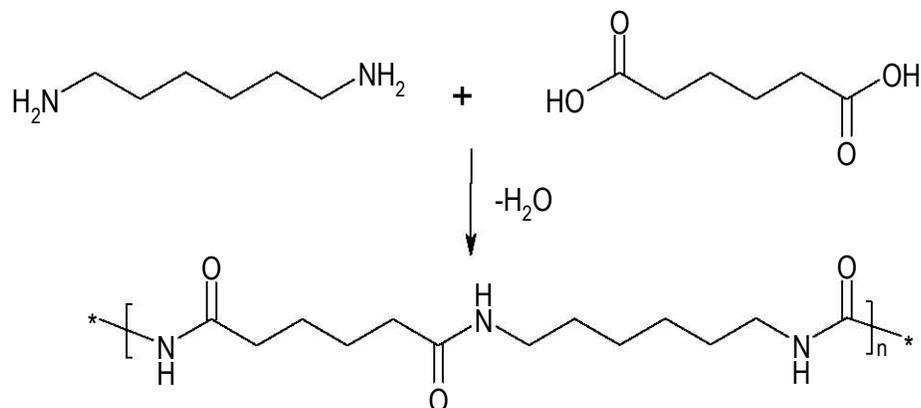


Fig. 2. Síntesis del Nylon 6,6

A pesar de la importancia del proceso de preparación del adiponitrilo, existen muy pocos informes concernientes al tema, de los cuales, la mayoría se encuentran ocultos ó reservados como patentes, lo que hace difícil el acceso a la información, o en artículos, que aunque su consulta es más accesible, contienen una falta de detalles técnicos fundamentales, que impiden la reproducción de los resultados reportados.

Es por eso que la presente tesis fue desarrollada para poder contribuir al entendimiento de la química involucrada en la activación de enlaces C-CN, aplicada a la isomerización de las cianoolefinas involucradas en el proceso del adiponitrilo.

En el presente trabajo se reporta la detección, caracterización y aislamiento de las especies organometálicas involucradas en la isomerización del 2M3BN, así como la evaluación catalítica de diferentes ligantes potencialmente bi- y tridentados en la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN, tanto en ausencia como en presencia de ácidos de Lewis, y en aquellos casos, en donde se obtuvieron resultados importantes de actividad y selectividad, se sintetizaron y estudiaron los complejos alilos derivados de la ruptura del enlace C-CN en el 2M3BN.

---

Dentro del transcurso del proyecto, también se encontró el caso de una reacción de activación de enlaces P-C en uno de los ligantes empleados, a la par de la ruptura del enlace C-CN, dando lugar a la formación de complejos dinucleares con puentes fosforo, los cuales pueden estar relacionados con algunos procesos de desactivación de las especies activas en procesos catalíticos.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> (a) Garrou, P. E., *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171. (b) van Leewen , P. W. N. M. *App. Catal. A: Gen.* **2001**, 212, 61. (c) Parkins, A. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 449.

---

# ***1. INTRODUCCIÓN***

## Introducción.

La activación de enlaces poco reactivos (C-C, C-H, C-S, C-N, C-F, C-Cl, Si-Si, C-O o N-N) es considerada un área muy atractiva en la química organometálica.<sup>1</sup> El enlace C-CN es considerado uno de los más refractarios (133kcal/mol en MeCN), el cual, mediante el uso de complejos organometálicos con metales en bajos estados de oxidación puede ser escindido. Las reacciones de activación de este tipo de enlaces es importante para llevar a cabo transformaciones importantes, tanto a nivel industrial, como es el caso de la isomerización de las cianoolefinas involucradas en el proceso del adiponitrilo, sino también a nivel sintético en la funcionalización de nitrilos, para dar lugar a la formación de amidas, ácidos carboxílicos o aminas.

A nivel industrial, el adiponitrilo es sintetizado mediante la doble hidrocianación catalítica del butadieno. Como se explica más adelante, uno de los pasos clave del proceso, es la isomerización de la cianoolefina ramificada 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) a la cianoolefina lineal 3-pentenonitrilo (3PN), lo cual involucra la ruptura/formación de enlaces C-CN (Fig. 1). El adiponitrilo es considerado una de las moléculas de mayor importancia a nivel industrial, dado que es la materia prima de uno de los precursores del Nylon 6,6,<sup>2</sup> la 1,6-hexametilendiamina, la cual es obtenida mediante la hidrogenación de los grupos ciano presentes en el adiponitrilo.

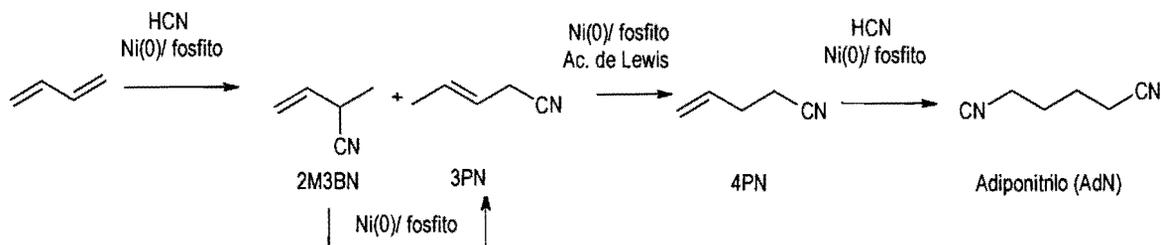


Fig. 1. Síntesis industrial de adiponitrilo.

El término nylon se aplica a las poliamidas sintéticas de cadena larga que contienen grupos amido recurrentes como partes integrales de la cadena principal del polímero y que pueden recibir la forma de filamentos cuyos elementos estructurales están orientados en la dirección del eje.<sup>3</sup> De las poliamidas, la más importante es el nylon 6,6 (se deriva de una amina de 6 átomos de carbono, la hexametilendiamina, y un

<sup>1</sup> Para mayor información: Murai, S., *Topics in Organometallic Chemistry: Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*. Ed. Springer-Verlag, 1999, Berlin, Germany.

<sup>2</sup> Van Leeuwen, P. W. N. M., *Homogeneous Catalysis*. Academic Publisher, London, 2004, pp 229-233.

<sup>3</sup> Kirk, R., Oyhmer, D. F., Scout, J. D., Standen, A., *Enciclopedia de tecnología química*. Ed. Uteha, 1963, México D. F. pp 807-825

ácido carboxílico de 6 átomos de carbono, el ácido atípico, Fig. 2), dada sus extraordinarias propiedades mecánicas como la tenacidad, flexibilidad, elasticidad y resistencia mecánica.

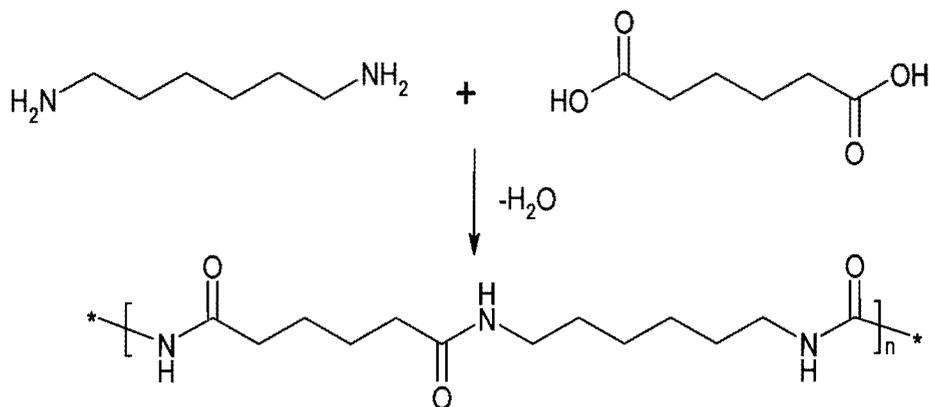


Fig. 2. Síntesis del Nylon 6,6

A pesar de la importancia del proceso de preparación del adiponitrilo, existen muy pocos informes conciernes al tema, de los cuales, la mayoría se encuentran ocultos ó reservados como patentes, lo que hace difícil el acceso a la información, o en artículos, que aunque su consulta es más accesible, contienen una falta de detalles técnicos fundamentales, que impiden la reproducción de los resultados reportados.

Es por eso que la presente tesis fue desarrollada para poder contribuir al entendimiento de la química involucrada en la activación de enlaces C-CN, aplicada a la isomerización de las cianoolefinas involucradas en el proceso del adiponitrilo.

En el presente trabajo se reporta la detección, caracterización y aislamiento de las especies organometálicas involucradas en la isomerización del 2M3BN, así como la evaluación catalítica de diferentes ligantes potencialmente bi- y tridentados en la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN, tanto en ausencia como en presencia de ácidos de Lewis, y en aquellos casos, en donde se obtuvieron resultados importantes de actividad y selectividad, se sintetizaron y estudiaron los complejos alilos derivados de la ruptura del enlace C-CN en el 2M3BN.

---

Dentro del transcurso del proyecto, también se encontró el caso de una reacción de activación de enlaces P-C en uno de los ligantes empleados, a la par de la ruptura del enlace C-CN, dando lugar a la formación de complejos dinucleares con puentes fosforo, los cuales pueden estar relacionados con algunos procesos de desactivación de las especies activas en procesos catalíticos.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> (a) Garrou, P. E., *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171. (b) van Leewen, P. W. N. M. *App. Catal. A: Gen.* **2001**, 212, 61. (c) Parkins, A. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 449.

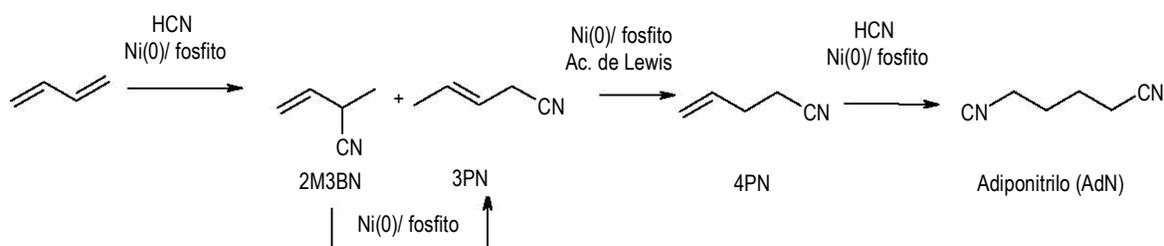
---

## ***2. ANTECEDENTES***

## 2. Antecedentes.

### 2.1 El proceso del Adiponitrilo.

Como se mencionó antes, el proceso del adiponitrilo consiste en la doble hidrocianación catalítica del butadieno usando complejos de níquel en estado de oxidación cero con ligantes triarilfosfito (Esquema 1). La primera adición de HCN produce el isómero lineal deseable 3-pentenitrilo (3PN) y el isómero ramificado indeseable 2-metil-3-butenonitrilo (2M3BN) en una relación 2:1, respectivamente.<sup>1</sup> La termodinámica favorece a la cianoolefina lineal sobre la ramificada (alrededor de 9:1), y el 2M3BN puede ser isomerizado al 3PN en presencia del mismo catalizador de Ni(0), mediante una reacción de ruptura/formación del enlace C-CN, la cual involucra la formación de complejo ciano alilos de Ni(II). La segunda adición selectiva tipo Markovnikov de HCN para producir adiponitrilo requiere la concurrente isomerización de 3PN a la cianoolefina terminal 4-pentenitrilo (4PN), reacción que es catalizada en presencia de complejos de Ni en estado de oxidación cero y ácidos de Lewis como co-catalizadores.<sup>2 3</sup>



Esquema 1

#### 2.1.1 Hidrocianación de butadieno.

Como se mencionó anteriormente, la primera hidrocianación del butadieno forma dos productos, el isómero deseable 3PN y el isómero ramificado indeseable 2M3BN. De acuerdo a estudios realizados, se ha propuesto el siguiente ciclo catalítico (Fig. 1) por el cual se lleva a cabo la hidrocianación de butadieno, usando compuestos de tipo NiL<sub>4</sub>, donde L=fosfito.<sup>1</sup>

1. Casalnouvo, A. L., McKinney, R. J., Tolman, C. A., in: R. B., King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, London, **1994**, pp. 1428-1432.

2. (a) Tolman, C. A., Seidel, W.C., Druliner, J. D., Domaille, P. J., *Organometallics*, **1984**, 3, 33.(b) Tolman, C. A., McKinney R. J., Seidel, W. C., Druliner, J. C., Steves, W.R., *Adv. Catal*, **1985**, 33, 1

3. Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, third ed., Wiley, USA, **2001**, pp. 244-247.

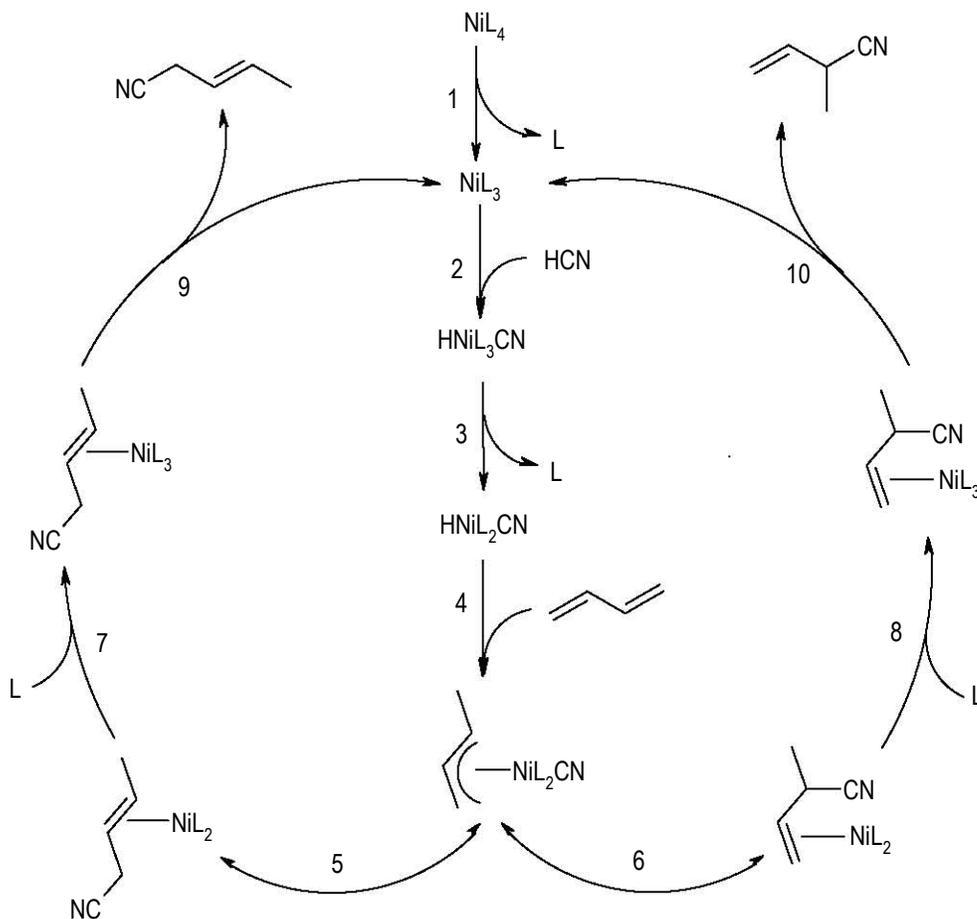


Fig. 1. Ciclo catalítico para la hidrocianación de butadieno.<sup>2</sup>

La disociación de un ligante L (1) de complejo  $\text{NiL}_4$  permite la adición oxidativa de una molécula de HCN (2) a la especie  $\text{NiL}_3$ , dando lugar al complejo ciano hidruro. La disociación de un segundo ligante L (3) produce la especie  $\text{HNiL}_2\text{CN}$  el cual reacciona de manera inmediata con el dieno (4), para formar el complejo ciano  $\eta^3$ -alilo. El acoplamiento de ligante CN con el carbono 1 del fragmento alilo por una eliminación reductiva (5), da lugar al complejo  $\eta^2$ -C,C-3PN, mientras que la eliminación reductora por el acoplamiento del CN con carbono 3 del alilo (6), produce el complejo  $\eta^2$ -C,C-2M3BN. La cianoolefina es eliminada de la esfera de coordinación del níquel al ser sustituida por un ligante L (7 u 8), regenerando así la especie catalíticamente activa.

### 2.1.2 Isomerización de 2M3BN a 3PN.

En sentido práctico, la formación de 2M3BN es indeseable, debido a que su hidrocianación directa no produce adiponitrilo. Afortunadamente, el 2M3BN puede ser isomerizado a 3PN a través de la reacción de ruptura/formación del enlace C-CN.

La isomerización de 2M3BN a 3PN se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 90 a 130°C, y es facilitada por la adición de ácidos de Lewis como cocatalizadores.<sup>2b</sup> Aparentemente, la selectividad hacia el producto lineal es controlada cinéticamente. La isomerización termodinámicamente favorecida de una olefina a la otra, en presencia de ácidos de Lewis produce una mezcla 3PN / 2M3BN en una relación de 93:7.

Sabo-Etienne y colaboradores han propuesto el ciclo catalítico para la isomerización de la cianoolefina ramificada a la lineal, con base en cálculos teóricos a nivel DFT (Fig. 3)<sup>4</sup>, en el cual, la sustitución de los ligantes COD en  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  por dos fosfinas produce el intermediario reactivo  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2]$  (A). Se propone que éste último, reacciona con una molécula de 2M3BN para dar el complejo  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-C,C-2M3BN})]$  (B) en el cual, la adición oxidativa del enlace C-CN ocurre a través de la formación de un estado de transición tipo metalociclo (C), produciendo un complejo  $\sigma$ -alilo de Ni(II) del tipo  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\eta^1\text{-alilo})(\text{CN})]$  (D). Esta especie se propone isomeriza al complejo  $\pi$ -alilo  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\eta^3\text{-1-metilalilo})(\text{CN})]$  (E), el cual evoluciona a un segundo complejo  $\sigma$ -alilo,  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\eta^1\text{-alilo})(\text{CN})]$  (F), con el esqueleto interno del alilo ahora coordinado al centro de Ni(II) próximo al ligante CN. A partir de este intermediario, el enlace C-CN es nuevamente formado a través del estado de transición tipo metalociclo (G), dando lugar al complejo  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-C,C-3PN})]$  (H), y mediante una reacción de eliminación, el 3PN es obtenido junto con la especie catalítica original, continuando así el ciclo catalítico. Al analizar los valores de energía entre la especie (B) y (C), (0 y -2.7 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente), la fuerza directriz de la reacción de isomerización está relacionado con el paso de un enlace C=C terminal a uno interno, el cual hará que la cianoolefina lineal sea más estable.<sup>4</sup>

El mismo grupo de investigación respalda estos resultados de cálculos teóricos al isomerizar catalíticamente 2M3BN a 3PN, empleando como precursor catalítico  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y como ligante P-donador auxiliar, trifenilfosfina, un ligante donador- $\sigma$ /aceptor- $\pi$ , logrando un 100% de conversión del sustrato en 3 horas a 100°C, y un rendimiento del 81% de la cianoolefina lineal 3PN (Fig. 3).<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Chaumonnot, A., Lamy, F., Sabo-Etienne, S., Donnadieu, B., Chaudret, B., Barthelat, J. C., Galland, J. C., *Organometallics*, **2004**, 23, 3363.

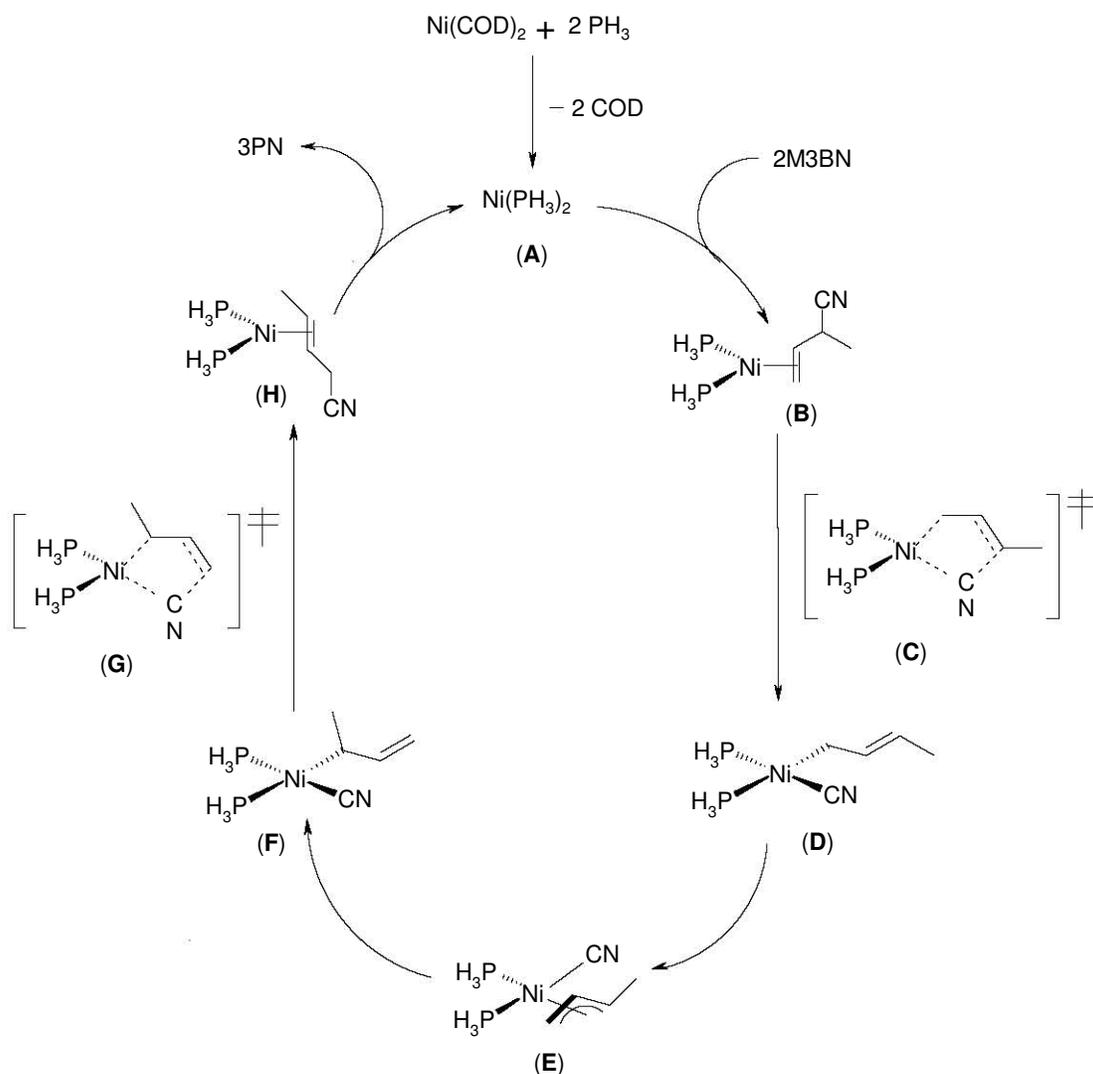


Fig. 2. Ciclo catalítico propuesto para la isomerización de 2M3BN a 3PN.<sup>4</sup>

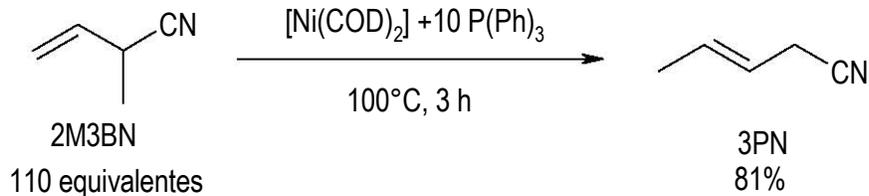
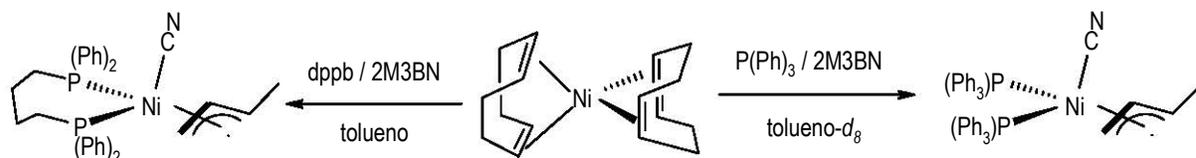


Fig. 3 Reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN empleando  $\text{P(Ph)}_3$ .<sup>4</sup>

La misma reacción fue monitoreada por RMN, observando que en este caso, la conversión del sistema catalítico es ligeramente menor, solo del 85%. Por RMN  $^1\text{H}$  se confirma la formación de la cianoolefina lineal, y mediante experimentos de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se observa la presencia de dos dobletes centrados en  $\delta$  32.6 y 23.9 con  $^2J_{\text{P-P}}=103$  Hz, los cuales fueron asignados a la presencia del complejo  $[\text{Ni(PPh}_3)_2(\eta^3\text{-1-MeC}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$

(Esquema 2). De igual manera, el uso de la difosfina dppb (*bis*-difenilfosfinobutano, donador- $\sigma$ /aceptor- $\pi$ ), en la misma reacción catalítica, logra bajo las mismas condiciones de reacción, no sólo una conversión del 96% del sustrato y un 90% de rendimiento del nitrilo lineal, sino que también la difosfina les permitió aislar y caracterizar en su totalidad por difracción de rayos-X de monocristal el complejo alilo intermediario  $[\text{Ni}(\text{dppb})(\eta^3\text{-1-MeC}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$  (Esquema 2).<sup>4</sup>



Esquema 2

Otro grupo que desarrolla investigación en la isomerización de 2M3BN a 3PN es el de Vogt, el cual mediante el empleo de complejos de Ni que contienen ligantes difosfina<sup>5, 6</sup> o difosfonito,<sup>5</sup> ambos con características electrónicas donadores- $\sigma$ /aceptores- $\pi$ , obtienen sistemas catalíticos que logran conversiones superiores al 90% y selectividades hacia la cianoolefina lineal 3PN que van del 63 al 82% (Fig. 4). Además, al emplear como ligante auxiliar la difosfina DPE-phos ((2-difenilfosfino-fenil)-éter) y  $\text{ZnCl}_2$ , lograron aislar y caracterizar por completo el complejo cianuro-alilo producto de la activación del enlace C-CN en el sustrato.<sup>6</sup>

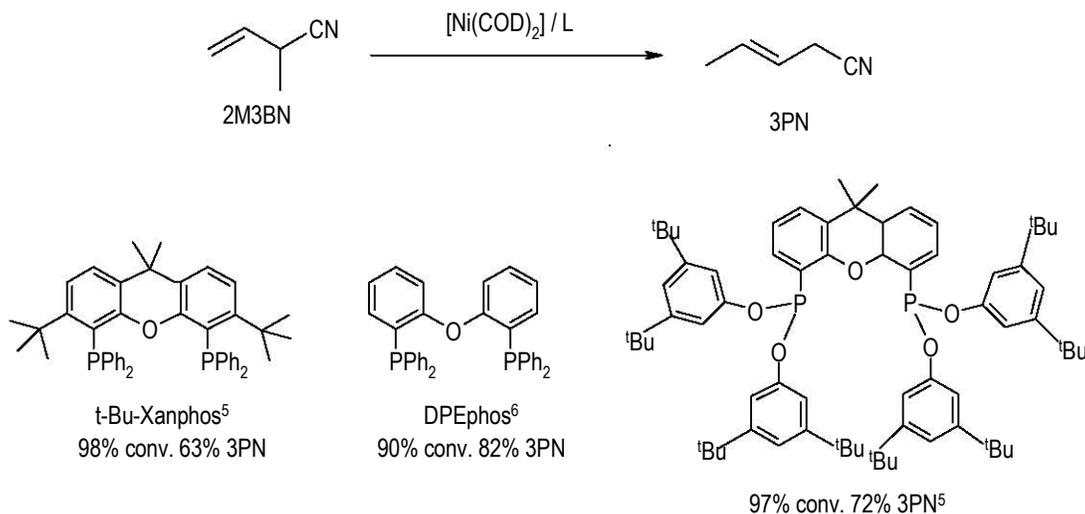


Fig. 4. Ligantes difosfina (1) y (2) y difosfonito (3) empleados para isomerizar 2M3BN a 3PN<sup>5, 6</sup>

5. Van der Vlugt, J. I., Hewat, A. C., Neto, S., Sablong, R., Mills, A. M., Lutz, M., Spek, A. L., Müller, C., Vogt, D., *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 993.

6. Wilting, J., Müller, C., Hewat, A. C., Ellis, D. D., Tooke, D. M., Spek, A. L., Vogt, D., *Organometallics*, **2005**, 24, 13.

El mismo grupo de Vogt, respalda sus resultados catalíticos con datos cinéticos, y proponen que la reacción de isomerización del nitrilo ramificado al lineal es de orden cero con respecto al sustrato, y que el paso limitante de la reacción corresponde a la eliminación reductiva, que da lugar a la formación del enlace C-CN, y por tanto, del 3PN.<sup>6</sup> Recientemente, también reportaron el uso de complejos de Ni con ligantes difosfina basados en triptaceno, aplicados a la reacción catalítica de hidrocianación de butadieno,<sup>7</sup> en el cual obtienen un 85% de conversión con un 94% de selectividad hacia la cianoolefina lineal 3PN en 5 horas (Fig. 5a). Al llevar a cabo la isomerización de 2M3BN en ausencia de HCN usando el mismo sistema catalítico, la reacción ocurre con un 100% de conversión y 98% de rendimiento de 3PN en 30 minutos (Fig. 5b).

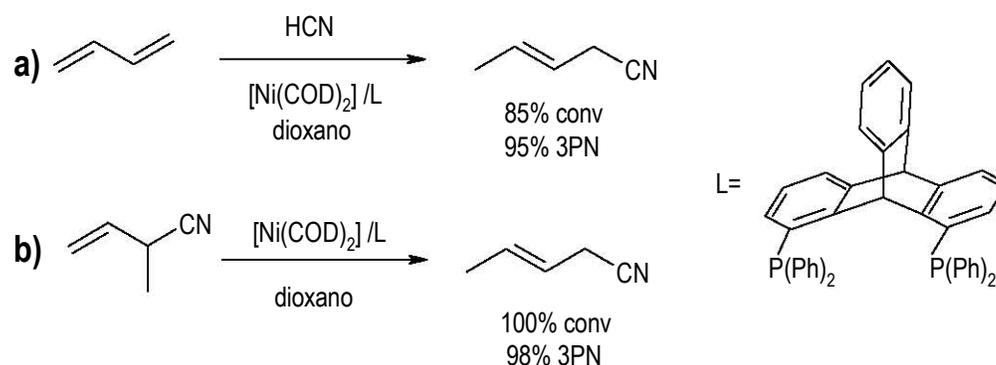


Fig. 5. Reacciones de hidrocianación de butadieno (a) e isomerización de 2M3BN a 3PN (b) usando complejos de Ni con ligantes basados en triptaceno.<sup>7</sup>

La isomerización catalítica de 2M3BN también ha sido abordada usando catálisis bifásica en líquidos iónicos, empleando ligantes con grupos iónicos en su estructura que ayudan a mantener soluble al catalizador en estos medios. En este caso, Sautini y colaboradores probaron diferentes arilfosfinas con grupos polares en la reacción catalítica de isomerización de 2M3BN, usando como medio de reacción heptano y  $[BMMI][TFSI]$  (bis-trifluorometilsulfonilamiduro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio), observando que la reacción procede de manera favorable con conversiones superiores al 95% y buenas selectividades hacia 3PN y 4PN cuando se emplean fosfinas aniónicas con sólo un grupo iónico por átomo de fósforo (Fig 6). Al aumentar la cantidad de grupos polares, se observa la descomposición de los sistemas catalíticos, dada la presencia de Ni metálico en el seno de la reacción.<sup>8</sup>

7. Bini, L., Müller, C., Wiltig, J., von Chzanowski, L., Spek, A. L., Vogt, D. *J. Am. Chem. Soc.* ASAP 29 de septiembre de **2007**, 129,12662.

8. (a) Vallé, C., Valério, C., Chauvin, Y., Niccolai, G. P., Basset, J. M., Sautini, C. C., Galland, J. C., Didillon, B., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 214, 71.

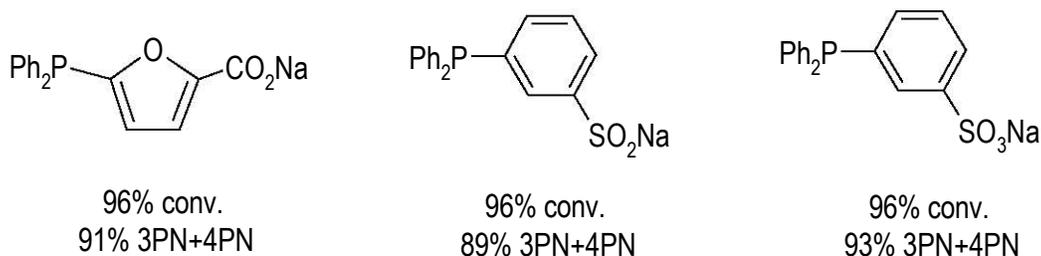


Fig. 6. Ligantes empleados en líquidos iónicos.<sup>8</sup>

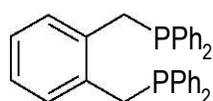
El mismo grupo de investigación reportó también estudios de isomerización de 2M3BN en el mismo líquido iónico, [BMMI][TFSI], pero empleando compuestos de cobalto como precursores, los cuales contienen ligantes auxiliares donadores- $\sigma$ /aceptores- $\pi$ , como monofosfinas ( $PPh_3$ ), triarilfosfitos ( $P(OPh)_3$ ) o monóxido de carbono (CO),<sup>9</sup> obteniendo conversiones de totales a moderadas, dependiendo de la fuente de cobalto. Sin embargo, todos los compuestos presentaron una nula selectividad hacia 3PN, obteniendo solamente 2-metil-2-butenonitrilo (2M2BN) como producto de la isomerización.

### 2.1.3 Patentes en la isomerización de 2M3BN a 3PN.

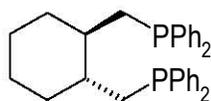
Dada la importancia a nivel industrial del proceso del adiponitrilo, la investigación en el tema ha dado lugar a que la mayoría de los sistemas catalíticos se encuentren patentados, lo cual provoca que la información no sea fácilmente accesible, y que muchos datos relevantes permanezcan reservados. En todos estos casos, el centro metálico empleado para llevar los procesos catalíticos es única y exclusivamente el Níquel en estado de oxidación (0), usando comúnmente  $[Ni(COD)_2]$  como precursor. En todos los casos, los complejos que se encuentran dentro de dichas patentes, contienen diversos ligantes donadores- $\sigma$ /aceptores- $\pi$ ; cuando se trata de ligantes bis-diarilfosfina se obtiene rendimientos superiores al 80% de la mezcla de 3PN y 4PN, con conversiones del sustrato de entre el 89 y 97%. Algunos de los ligantes que se encuentran dentro de dichas patentes se muestran en la (Fig. 7).<sup>10</sup>

9. Lecocq, V., Santini, C. C., Chauvin, Y., Basset, J., Galland, J., *J. Mol. Cat. A: Chem*, **2006**, 246, 242.

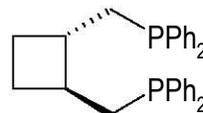
10. Chamard, A., Galland, J. C., Didillon, B. Method for transforming ethylenically unsaturated compounds into nitriles and branched nitriles into linear nitriles. PAT. WO 03/031392, France, **2002**.



(1) DPPX<sup>10</sup>  
89% conv.  
93% 3PN+4PN



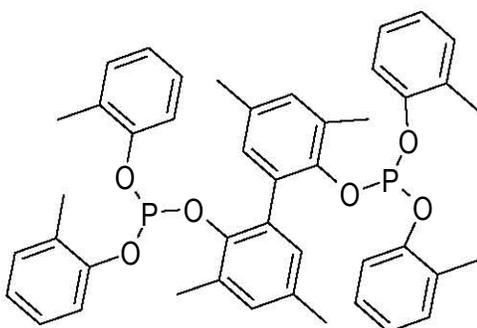
(2) (+)-BDPMCH<sup>10</sup>  
95% conv.  
83% 3PN+4PN



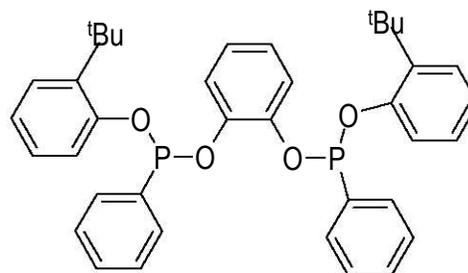
(3) (+)-CBC<sup>10</sup>  
97% conv.  
88% 3PN+4PN

Fig. 7. Ligantes difosfina reportados en patentes para llevar a cabo la isomerización de 2M3BN con compuestos de Ni(0).<sup>10</sup>

Otros ligantes P-donadores utilizados y patentados han sido *bis*-triarilfosfitos<sup>11</sup> o *bis*-triarilfosfonitos<sup>12</sup> con un gran impedimento estérico, logrando también conversiones superiores al 95% y rendimientos del nitrilo lineal 3PN por arriba del 70% (Fig. 8). Dichos ligantes se emplean dado la fuerte retrodonación -mayor que la de las arilfosfinas- al ser coordinados a centros metálicos.



(1) 97% conv. 88% 3PN<sup>11</sup>



(2) 95% conv. 90% 3PN<sup>12</sup>

Fig. 8. Ligantes bis-triarilfosfito (1) y bis-triarilfosfonito (2) reportados en patentes para llevar a cabo la isomerización de 2M3BN con compuestos de Ni(0).

También motivo de patente, ha sido la reacción catalítica de isomerización de 2M3BN en medio acuoso. El uso del ligante 2,2'-fenilfosfino-bisfuri5-fosfonato de sodio (Fig. 9) lleva a cabo la reacción de isomerización de 2M3BN con una conversión del 87% del sustrato y un 92% de rendimiento den nitrilo lineal 3PN.<sup>13</sup>

11. Bartsch, M., Bauman, R., Kunsmann-Keietel, D. P., Haderlein, G., Junkamp, T., Altmayer, M., Seigel, W. *Catalysis system containing Ni(0) for hydrocyanation* US/2004 0176622. USA, **2004**.

12. Bartsch, M., Kunsmann-Keietel, D. P., Bauman, R., Haderlein, G., Seigel, W. *Zur Herstellung von Nitrilen, geeigneter katalysator und verfahren zur herstellung von nitrilen*. 10038037, **2002**

13. Mathey, F., Savignac, P., Ymery, F., Burattin, P., *Nouvelles furylphosphines et complexes organometalliques les comprenant*. PAT WO9960003. France **1999**.

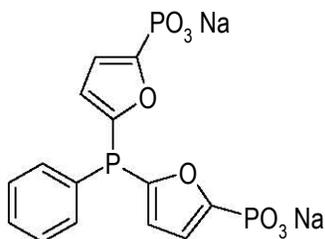


Fig. 9. Ligante furilfosfina empleado para isomerizar catalíticamente 2M3BN en medio acuoso.<sup>13</sup>

Finalmente, uno de los temas, de los cuales se hace mención dentro de estas patentes, y del que no se tiene información acerca de su funcionamiento, es el empleo de ácidos de Lewis como coactalizadores; dentro de estos reportes, sólo se ha consignado que los ácidos de Lewis como  $B(Ph)_3$ ,<sup>10</sup>  $ZnCl_2$ ,<sup>10, 12</sup>  $In(OTf)_3$ ,<sup>12</sup> o  $In(COOCF_3)_3$ <sup>12</sup> favorecen la formación de los productos lineales 3PN y 4PN al isomerizar el sustrato ramificado 2M3BN.

## 2.2. Activación de enlaces C-CN en otras cianoolefinas.

Recientemente, Jones y colaboradores, han explorado la reactividad de  $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$  (dippe=bis-diisopropilfosfinoetano) frente a cianoolefinas mas cortas que las involucradas en el proceso del adiponitrilo, como el cianuro de alilo, con la finalidad de investigar los procesos de activación de enlaces C-CN y C-H en este sustrato (Fig 10).<sup>14</sup> La reacción de  $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$  con cianuro de alilo a baja temperatura genera de manera cuantitativa el complejo  $\eta^2$  olefina  $[Ni(dippe)(\eta^2-C,C\text{-alilnitrilo})]$  (A), el cual a temperatura ambiente, o superior, se convierte en una mezcla del producto de la ruptura C-CN,  $[Ni(dippe)(\eta^3-C,C\text{-alilo})(CN)]$  (E) y los complejos *cis* y *trans*  $[Ni(dippe)(\eta^2-C,C\text{-crotonitrilo})]$ , (C) y (D) formados vía la activación C-H (B). Con base en estudios cinéticos, demostraron que la activación del enlace C-CN es termodinámicamente menos favorable que la activación C-H, sin embargo, es cinéticamente competitiva al aumentar la temperatura.

14. a) Brunkan, N. M., Brestensky, D. M., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3627. b) Brunkan, N. M., Jones, W. D., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, 77.

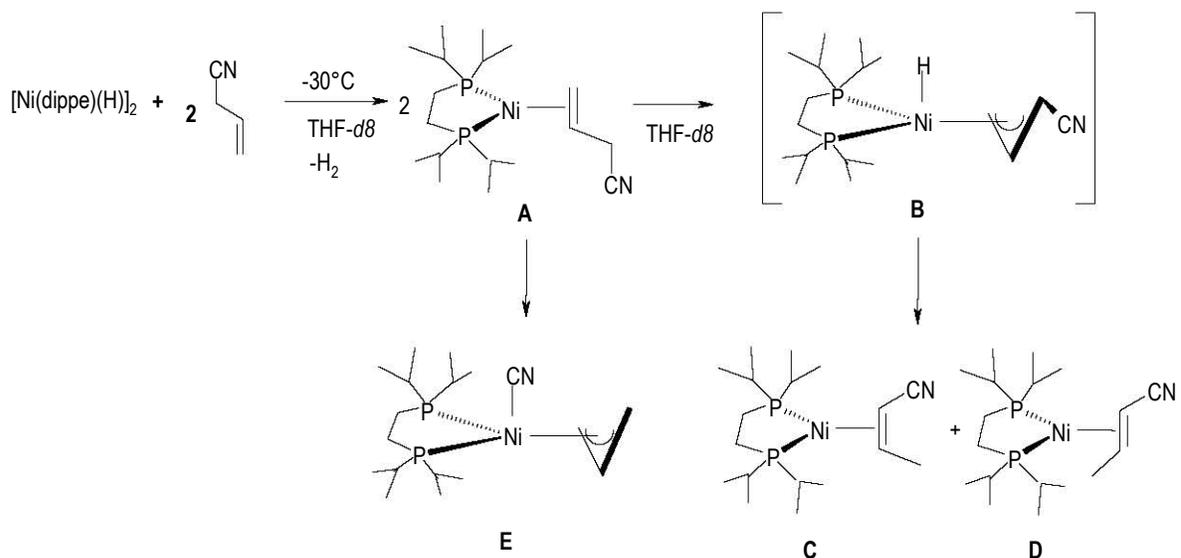


Fig. 10. Activación de enlaces C-CN y C-H en cianoolefinas empleando el complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ .<sup>14</sup>

### 2.3. Activación de enlaces C-CN en otros organonitrilos.

#### 2.3.1 Activación de enlaces C-CN con Níquel.

La gran mayoría de los estudios realizados en reacciones de activación de enlaces C-CN en organonitrilos se realizan empleando compuestos de Ni(0). A nivel preparativo, también se han empleado compuestos de Ni(II) para llevar a cabo reacciones de activación de este tipo de enlaces en benzonitrilos sustituidos aplicado a la formación de bifenilos no simétricos,<sup>15</sup> reacciones de acoplamiento cruzado entre aril y heteroarilnitrilos con reactivos de Grignard<sup>16</sup> y reacciones de acoplamiento entre arilnitrilos y halogenuros de alquínil-zinc.<sup>17</sup> (Fig. 11)

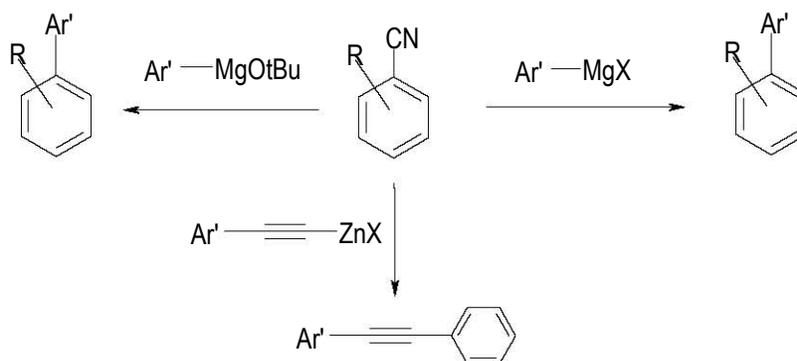


Fig. 11. Reacciones de acoplamiento C-C vía la activación de enlaces C-CN en benzonitrilos sustituidos catalizada por compuestos de Ni(II).<sup>15-17</sup>

15. Miller, J. A., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 6991.

16. Miller, J. A., Dankwardt, J. W., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 1907.

17. Penney, J. M., Miller, J. A., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4989.

El complejo de Ni(0) [Ni(bipy)(COD)] lleva a cabo la ruptura de enlaces C-CN a temperatura ambiente mediante una adición oxidativa a *orto*- y *para*-dicianobencenos para dar lugar a complejos del tipo [Ni(bipy)(CN)(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN)] y [Ni(bipy)(CN)(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN)] los cuales fueron caracterizados en disolución y en estado sólido por difracción de rayos-X de monocristal.<sup>18a</sup> El mismo grupo también reportó que la reacción inversa, la eliminación reductiva, también puede proceder en estos complejos, teniendo como requisito indispensable el que se encuentre presente una molécula electrodonadora, como el acrilonitrilo, dando lugar a la formación de dicianobencenos (Fig. 12).<sup>18b</sup>

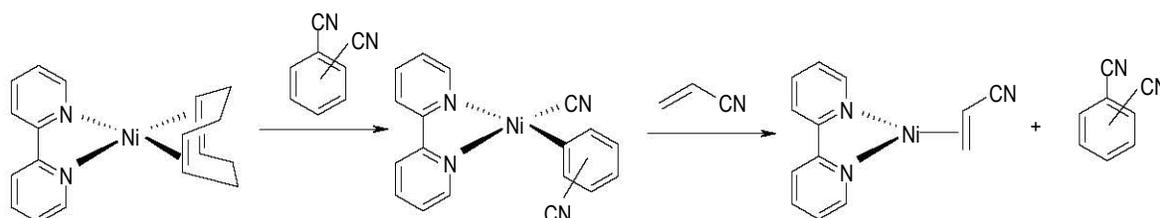


Fig. 12. Activación de enlaces C-CN empleando el complejo [Ni(bipy)(COD)].<sup>18</sup>

Por varios años, nuestro grupo ha estado interesado en la activación de enlaces C-CN en aril, heteroaril y alquil nitrilos, empleando como fuente de níquel al dímero [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub>,<sup>19</sup> (Fig. 13) el cual por la eliminación reductiva de H<sub>2</sub> produce el fragmento de Ni(0) [Ni(dippe)]. La reacción instantánea entre el dímero y el correspondiente nitrilo produce la formación de complejos del tipo [Ni(dippe)(η<sup>2</sup>-C,N-R)] (R=arilo, alquilo o heteroarilo). Bajo ciertas condiciones (térmicas o fotoquímicas) y dependiendo del grupo R, los complejos η<sup>2</sup>-nitrilo llevan a cabo la adición oxidativa del enlace C-CN al centro metálico, produciendo los derivados de Ni(II) del tipo [Ni(dippe)(CN)(R)] (Fig. 13). Algunas de estas reacciones han sido aplicadas, también por el grupo de investigación, a reacciones de hidratación de nitrilos.<sup>20</sup>

18. (a) Abia, M., Yamamoto, T., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 267. (b) (a) Yamamoto, T., Yamaguchi, I., Abia, M., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 267.

19. a) García, J. J., Jones, W. D., *Organometallics*, **2000**, 19, 5544. b) García, J. J., Brunkan, N. M., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9545. c) García, J. J., Arévalo, A., Brunkan, N. M., Jones, W. D., *Organometallics*, **2004**, 23, 3997.

20. a) Crisóstomo, C., Crestani, M. G., Arévalo, A., García, J. J., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2007**, 266, 139. b) Crestani, M. G., Arévalo, A., García, J. J., *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 732.

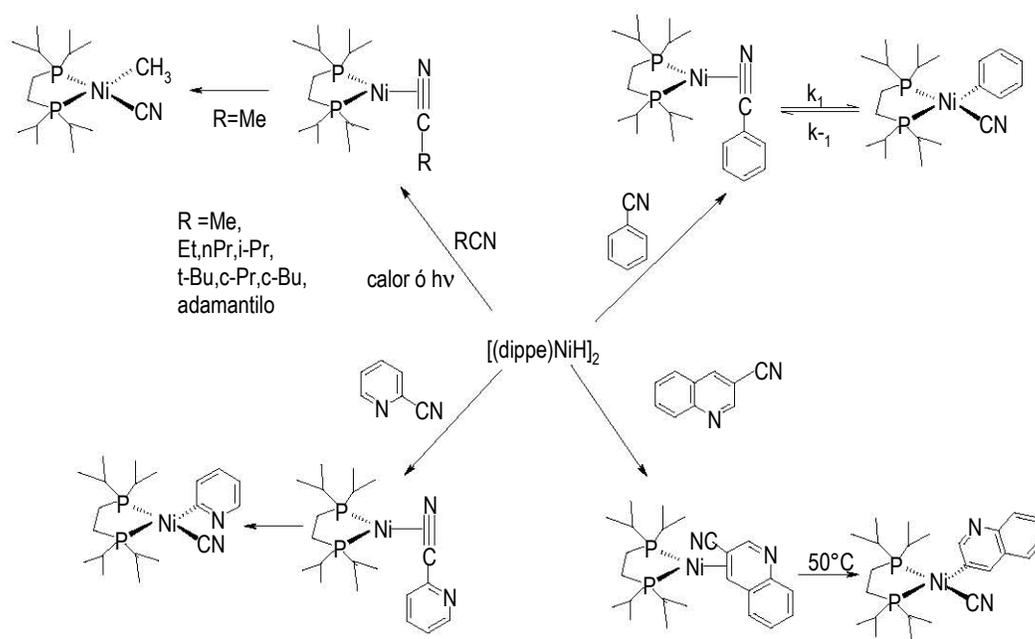


Fig. 13. Activación de enlaces C-CN empleando el complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ .<sup>19</sup>

Dada la gran versatilidad que en los últimos años han demostrado tener los ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC) en diversos procesos catalíticos,<sup>21</sup> y a sus características donador- $\sigma$ /aceptor- $\pi$ , éstos al ser coordinados a un centro metálico de Ni(0), son capaces de escindir el enlace C-CN en alquil y aril nitrilos,<sup>22</sup> dando resultados semejantes a los obtenidos por nuestro grupo de investigación usando el fragmento  $[\text{Ni}(\text{dippe})]$ ,<sup>19</sup> en términos de activación de enlaces C-CN (Fig. 14).

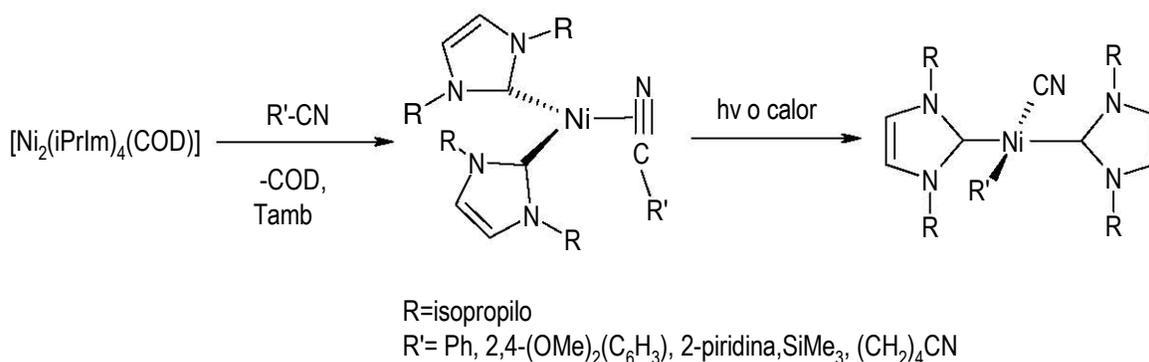


Fig. 14. Activación de enlaces C-CN empleando ligandos NHC.<sup>22</sup>

21. a) Crudden, C. M., Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2247. b) Herrmann, W. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 1290.

22. Schaub, T., Döring, C., Radius, U. *Dalton Trans.*, **2007**, 20, 1993.

### 2.3.2 Activación de enlaces C-CN con otros metales.

Con centros metálicos distintos a níquel, los complejos tipo metalloceno han sido los más utilizados en la activación de enlaces C-CN en organonitrilos. Wilkinson y colaboradores, reportaron en 1986 la primera estructura en la cual, una molécula de acetonitrilo se encuentra coordinada  $\eta^2$  por el enlace C $\equiv$ N a un fragmento molibdoceno (Fig. 15),<sup>23</sup> evidenciando que los nitrilos no solamente pueden formar enlaces a metales de transición a través del par electrónico libre en el átomo de nitrógeno.

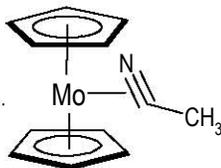


Fig. 15. Primera estructura en la cual un nitrilo presenta coordinación  $\eta^2$  a un metal transicional.<sup>23</sup>

En 1999 el grupo de Parkin reporta por primera vez el aislamiento del complejo metil cianuro producto de la adición oxidativa del enlace C-CN en acetonitrilo a un *ansa*-metalloceno, lográndolo a través de activación fotoquímica, favorecida por la eliminación reductiva de H<sub>2</sub>,<sup>24</sup> al emplear alquilnitrilos de cadena más grande, bajo las mismas condiciones, sólo se observó la formación del complejo  $\eta^2$ -C,N (Fig. 16).

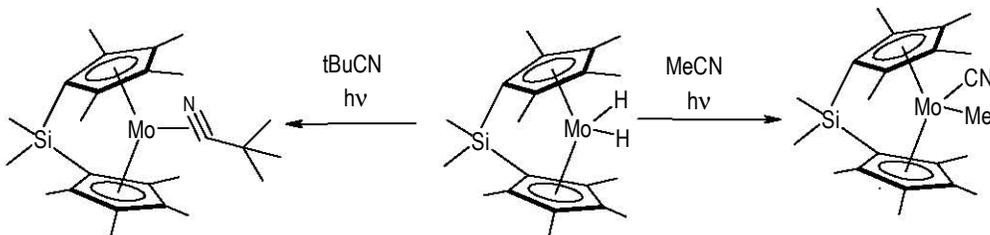


Fig. 16. Activación de enlaces C-CN con *ansa*-metallocenos.<sup>24</sup>

Empleando silil metallocenos de rodio, Brookhart y colaboradores reportan la activación de enlaces C-CN en alquil y aril nitrilos<sup>25a</sup> y con base en estudios cinéticos y espectroscópicos, proponen (ver Fig. 17) que la ruptura del enlace se lleva a cabo primeramente mediante la coordinación del nitrilo al centro metálico, a través del átomo de nitrógeno **A**. Dicha especie evoluciona a un intermediario  $\eta^2$  iminoacilo **B** formado por la inserción del nitrilo en el enlace Rh-Si, el cual fue completamente caracterizado en disolución y por

23. Wright, T. C., Wilkinson, G., Motevalli, M., Hursthouse, M. B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2017.

24. Churchill, D., Shin, J. H., Hascal, T., Hahn, J. M., Bridgewater, B. M., Parkin, G., *Organometallics*, **1999**, 18, 2403.

25. (a) Taw, F. L., White, P. S., Bergman, R. G., Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4192. (b) Taw, F. L., Mueller, A. H., Bergman, R. G., Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4192.

difracción de rayos-X de monocristal. Finalmente el intermediario **B** dá lugar a la ruptura de enlace C-CN y la formación de la especie **C**.<sup>25b</sup>

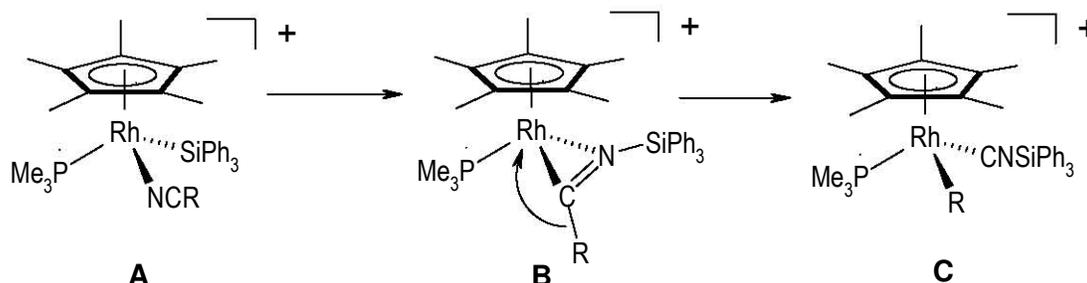


Fig. 17. Activación de enlaces C-CN con metallocenos de Rh.<sup>25</sup>

Resultados similares fueron encontrados por Nakazawa y colaboradores usando carbonil metallocenos de hierro.<sup>26</sup> El complejo  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2(\text{SiMe}_3)]$  en presencia de dos equivalentes de un ligante fosfinito en condiciones fotoquímicas, produce la ruptura del enlace C-CN en acetonitrilo dando lugar a la formación de las especies 1, 2 y 3 de la Fig. 18a, observando que la reacción se lleva a cabo solamente en presencia del ligante P-donador y trimetilsililo. Además de los metil y ciano complejos, también se detectó la presencia de  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  y  $\text{SiMe}_4$  (66 y 27 %, respectivamente). Con base en cálculos teóricos a nivel DFT, se propone la formación de especies  $\eta^2$  imino, dada la migración del fragmento sililo al nitrógeno del nitrilo, lo cual favorece la ruptura del enlace C-CN. Un complejo análogo de Fe presenta la misma reactividad al cambiar el ligante fosfinito por trifenilfosfina, para dar lugar al ciano metil complejo, dándose nuevamente la migración del ligante sililo al CN del nitrilo (Fig. 18b).

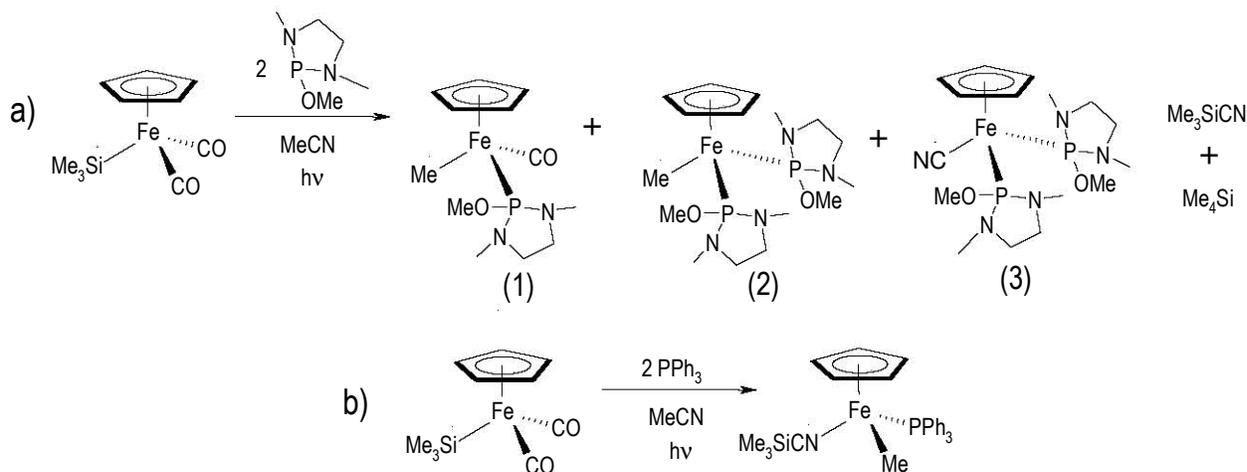


Fig. 18. Activación de enlaces C-CN con metallocenos de Fe.<sup>26</sup>

26. Nakazawa, H., Kawasaki, T., Miyoshi, K., Suresh, C. H., Koga, N., *Organometallics*, **2004**, 23, 117.

Otro ejemplo en el rubro de metallocenos aplicados a la activación de enlaces C-CN es el complejo  $[U(\eta^5-Cp)_3(THF)]$  (Fig. 19), el cual en presencia de alquil o arilnitrilos, la molécula de nitrilo sustituye al THF coordinado formando el complejo  $[U(\eta^5-Cp)_3(\eta^1-RCN)]$  (R=Me, nPr o Ph), y en el caso de benzonitrilo a temperatura ambiente, da lugar a dos especies en proporciones equimolares, el fenil y el ciano complejo, productos de la ruptura del enlace C-CN, así como benzonitrilo libre. Cuando se trata de alquil nitrilos como acetonitrilo o n-propilnitrilo, se observa la misma reactividad, solo que bajo condiciones térmicas, 80°C.<sup>27</sup>

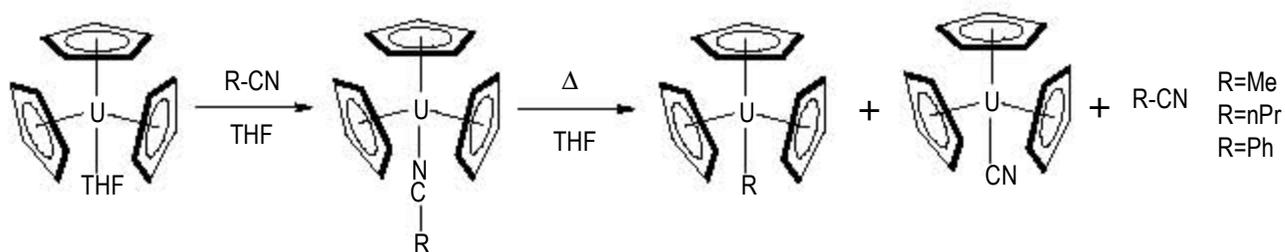


Fig. 19. Activación de enlaces C-CN con metallocenos de U.<sup>27</sup>

También se ha observado que los complejos dinucleares de Cu (II) tipo criptato pueden llevar a cabo la escisión del enlace C-CN en presencia de agua.<sup>28</sup> Los autores proponen que la reacción se lleva a cabo dada la coordinación  $\eta^1$  del acetonitrilo a uno de los centro de cobre, provocando que la electrofilia el carbono del metilo aumente, y la presencia de agua en el medio provoca la ruptura del enlace C-CN para producir metanol y el complejo dinuclear con puente cianuro Fig. 20.

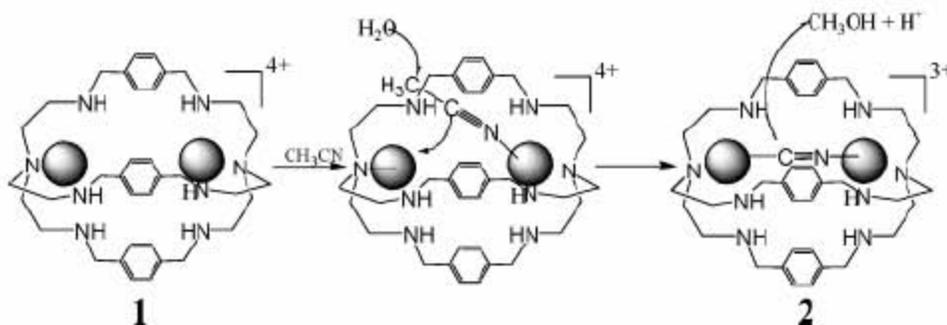


Fig. 20. Mecanismo propuesto para la ruptura de enlaces C-CN en acetonitrilo con complejos de Cu.<sup>28</sup>

#### 2.4 Empleo de ácidos de Lewis en la isomerización de 2M3BN y activación de enlaces C-CN.

Como se mencionó anteriormente, existe una controversia acerca de la función de los ácidos de Lewis en la activación de enlaces C-CN y su aplicación en la isomerización de 2M3BN a 3PN y 4PN. De

27. Adam, R., Villiers, C., Ephritikhine, M., Lance, M., Nierlich, M., Vinger, J., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, 99.

28. Lu, T., Zhuang, X., Ly, Y., Che, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4760.

---

hecho el uso de estos compuestos como co-catalizadores solamente es mencionado en las patentes relacionadas al tema de isomerización de cianoolefinas.

En general, se pueden mencionar tres aspectos con respecto a la utilización de ácidos de Lewis.

- 1) Ayudan a polarizar el enlace C-CN al unirse al nitrógeno del nitrilo en cuestión, favoreciendo así la ruptura del enlace.<sup>14a</sup>
- 2) En el caso de la isomerización de 2M3BN, ayudan a favorecer la formación preferente de los productos lineales 3PN y 4 PN.<sup>1,10, 12</sup>
- 3) Estabilizar a los complejos alilo, evitando la eliminación reductora, provocando de esa manera la desactivación de los sistemas catalíticos.<sup>6, 14a</sup>

### **2.5. Activación de enlaces P-C en ligantes fosfina.**

Durante el desarrollo del presente trabajo, al llevar a cabo la reacción de isomerización de 2M3BN usando  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  como precursor y como ligante auxiliar la trifosfina TRIPHOS, se observó activación del enlace P-C en el ligante, dando lugar a la formación de complejos de Ni con ligantes puente fosforo, motivo por el cual se presentan a continuación los antecedentes referentes al tema.

El desarrollo de la química organometálica y la catálisis homogénea vía compuestos de metales de transición ha sido ayudado por el uso de ligantes fosfina, dado a que parecen ser extremadamente versátiles en su habilidad para estabilizar una gran variedad de centros metálicos, en diferentes estados de oxidación y geometrías. Su aplicabilidad en estos campos es debido a que los complejos con fosfinas, pueden llevar a cabo reacciones de ruptura y formación de enlaces,<sup>29</sup> y en esta manera, realizar complicadas transformaciones, siendo el ligante  $\text{PPh}_3$  el más frecuentemente utilizado. Sin embargo, ha sido observado que los ligantes triaril y trialquilfosfina pueden reaccionar con el metal aún más, posterior a su coordinación, produciendo la escisión del enlace C-P, dando lugar a derivados con puentes fosforo, o en el caso de arilfosfinas, reacciones de activación de enlaces C-H y llevar a cabo *orto*-metalaciones (Fig. 21). Esta reactividad ha sido asociada con la desactivación de las especies catalíticas en procesos homogéneos, lo cual ha sido ampliamente revisado.<sup>30</sup>

---

29. Murai, S., *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*. Ed. Springer-Verlag. Berlin, **1999**.

30. (a) Garrou, P. E., *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171. (b) van Leewen, P. W. N. M. *App. Catal. A: Gen.* **2001**, 212, 61. (c) Parkins, A. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 449.

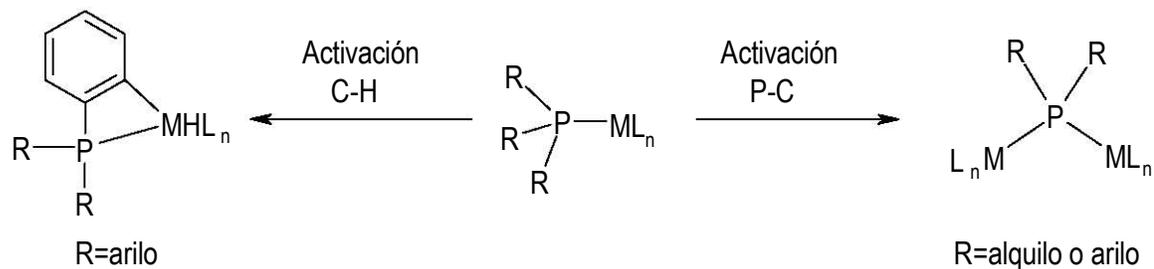


Fig. 21. Reacciones que pueden llevar a cabo complejos de metales de transición con ligantes fosfina.

A pesar de que la mayoría de los ejemplos de reacciones de activación de enlaces P-C involucra ligantes monofosfina en cúmulos metálicos<sup>31</sup> y complejos homo<sup>32</sup> y heterobimetálicos,<sup>33</sup> también esta reactividad ha sido observada en ligantes difosfina quelato, tanto en el enlace C-P de los sustituyentes del fósforo, como en la cadena puente hidrocarbonada<sup>34</sup> e incluso cuando los sustituyentes del ligante difosfina se encuentran perfluorados.<sup>35</sup> En el caso de compuestos de Pd, se ha observado que la reacción de ruptura P-C puede ser reversible.<sup>36</sup>

Algunos ejemplos relevantes de este tipo reactividad se presentan a continuación: en el caso de cúmulos metálicos, la termólisis del compuesto (A), produce la ruptura de enlace P-C en el ligante difosfina puente, para dar lugar a la formación del derivado (B) el cual contiene tanto un ligantes  $\mu$ -PR<sub>2</sub>, así como el resultado de una reacción de *orto*-metalación en uno de los fragmentos fosfina, y dando como subproducto la formación de benceno (Fig. 22).<sup>31a</sup>

31. (a) Watson, W. H., Wu, G., Richmond, M. G., *Organometallics*, **2006**, 25, 930. (b) Kabir, S., Miale, M. A., Sarker, N. C., Husain, G. M. G., Hardcastle, K. I., Nordlaner, E., Rosenber, E., *Organometallics*, 2005, 24, 3315. (c) Bruce, M. I., Humphrey, P. A., Schmutzler, R., Skelton, B. W., White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2415. (d) Bruce, M. I., Humphrey, P. A., Okucu, S., Schmutzler, R., Skelton, B. W., White, A. H. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, 357, 1805. (e) Pereira, R. M. S., Fujiwara, F. Y., Vargas, M. D., Braga, D., Grpioni, F., *Organometallics*, **1997**, 16, 4833. (f) Briard, P., Cabeza, J. A., Llamazares, A., Ouahab, L., Riera, V., *Organometallics*, **1993**, 12, 1006. (g) Taylor, N. J., Chieh, P. C., Carty, A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1975**, 448.

32. (a) Alvarez, M. A., García, M. E., Martínez, M. E., Ramos, A., Ruiz, M. A., Saéz, D., Vaisserman, J., *Inor. Chem.*, **2006**, 45, 6965. (b) Tschan, M- J.-L., Chérioux, F., Karmazin-Brelot, L., Süß-Fink, G., *Organometallics*, **2005**, 24, 1974. (c) Kawano H., Narimatsu, H., Yamamoto, D., Tanaka, K., Hiraki, K., Onishi, M., *Organometallics*, **2002**, 21, 5526. (d) Bender, R., Bouaound, S.-E., Braunstein, P., Dusausoy, Y., Merabet, N., Raya, J., Rouag, D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 735. (e) Bender, P., Braunstein, P., Dedieu, A., Ellis, P. D., Higgins, B., Harvey, P. D., Sappa, E., Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1223. (f) Taylor, N. J., Chieh, P. C., Carty, A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 448.

33. Nakajima, T., Shimizu, I., Kobayashi, K., Koshino, H., Wakatsuki, Y., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6440.

34. (a) Shiu, K.-B., Jean, S.-W., Wang, H.-J., Wang, S.-L., Liao, F.-L., Wang, J.-C., Liou, L.-S., *Organometallics*, **1997**, 16,114. (b) Cotton, F. A., Canich, J. A., Luck, R. L., Vidyassager, K., *Organometallics*, **1991**, 10, 352. (c) Lin, I., J. B., Lai, J. S., Liu, C. W., *Organometallics*, **1990**, 9, 530.

35. Heyn, R., Görbitz, C. H., *Organometallics*, **2002**, 21, 2781.

36. (a) Morita, D. K., Stille, J. K., Norton, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8576. (b) Kung, K., C., Cheng, C.-H., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 116, 16, 6313.

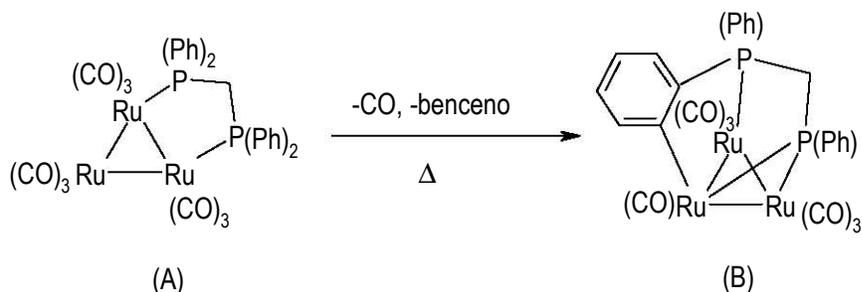


Fig. 22. Reacción de activación de enlaces P-C y C-H en un cúmulo de Ru.<sup>31a</sup>

En el caso de complejos heterobimetálicos, se encuentra reportado que el complejo  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})\text{W}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  en presencia de un exceso de trimetilfosfina, da lugar a la formación del complejo  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PMe}_2)\text{W}(\eta^5\text{-Cp})(\text{PMe}_3)]$  y la formación de ciclopentadieno (Fig. 23). El compuesto con el ligante puente fosforo fue completamente caracterizado por difracción de rayos-X de cristal único.<sup>33</sup>

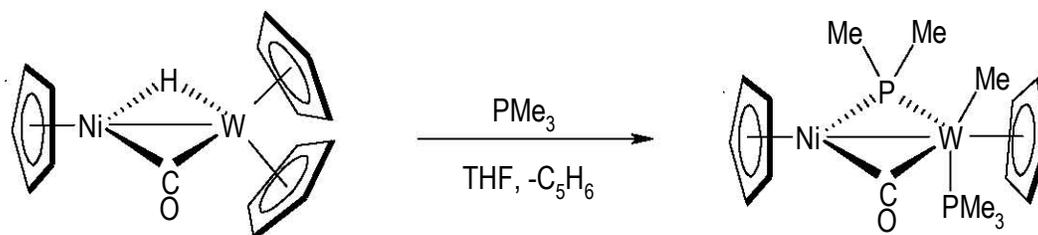


Fig. 23. Formación de un complejo heterodinuclear con puentes fosforo.<sup>33</sup>

Como consecuencia de la ruptura del enlace P-C, en el caso de arilfosfinas, como  $\text{PPh}_3$ , se obtienen bifenilos,<sup>37</sup> o en la presencia de una fuente de hidrógeno (hidruros o una especie donadora de hidrógeno), se forma benceno,<sup>32b, 37a, 38</sup> y en el caso de tratarse de carbonil complejos, y en presencia de una fuente de hidrógeno, se produce benzaldehído.<sup>37a, 39</sup> El fragmento fenilo formado por la escisión del enlace P-C en  $\text{PPh}_3$  también ha sido detectado enlazado al metal en modos  $\eta^1$ -,<sup>31a, e</sup>  $\mu\text{-}\eta^1$ -,<sup>31f, 32b</sup>  $\eta^1\text{:}\eta^2$ -<sup>31c, d</sup> y  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -,<sup>40</sup> o como acil complejos cuando se emplean compuestos con ligantes carbonilo, o acoplado con otros ligantes en el complejo.<sup>32c</sup> Algunos de estos complejos se presentan en la Fig. 24.

37. (a) Dubuis, R., Garrou, P. E., Javin, K. D., Allcock, H. R. *Organometallics*, **1986**, 5, 466. (b) Levine, M., Aizenshtat, Z., Blum, J., *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 184, 255.

38. Sabo, S., Chaudret, B., Gervais, D., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 258, C19.

39. (a) Lukan, N., Lavigne, G., Bonnet, J. J., Réau, R., Neibecker, D., Tkatchenko, I., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5369, (b) Abatjoglou, A. G., Billing, E., Bryant, D. R., *Organometallics*, **1984**, 3, 923

40. Omori, H., Suzuki, H., Take, Y., Moro-oka, Y., *Organometallics*, **1989**, 8, 2270.

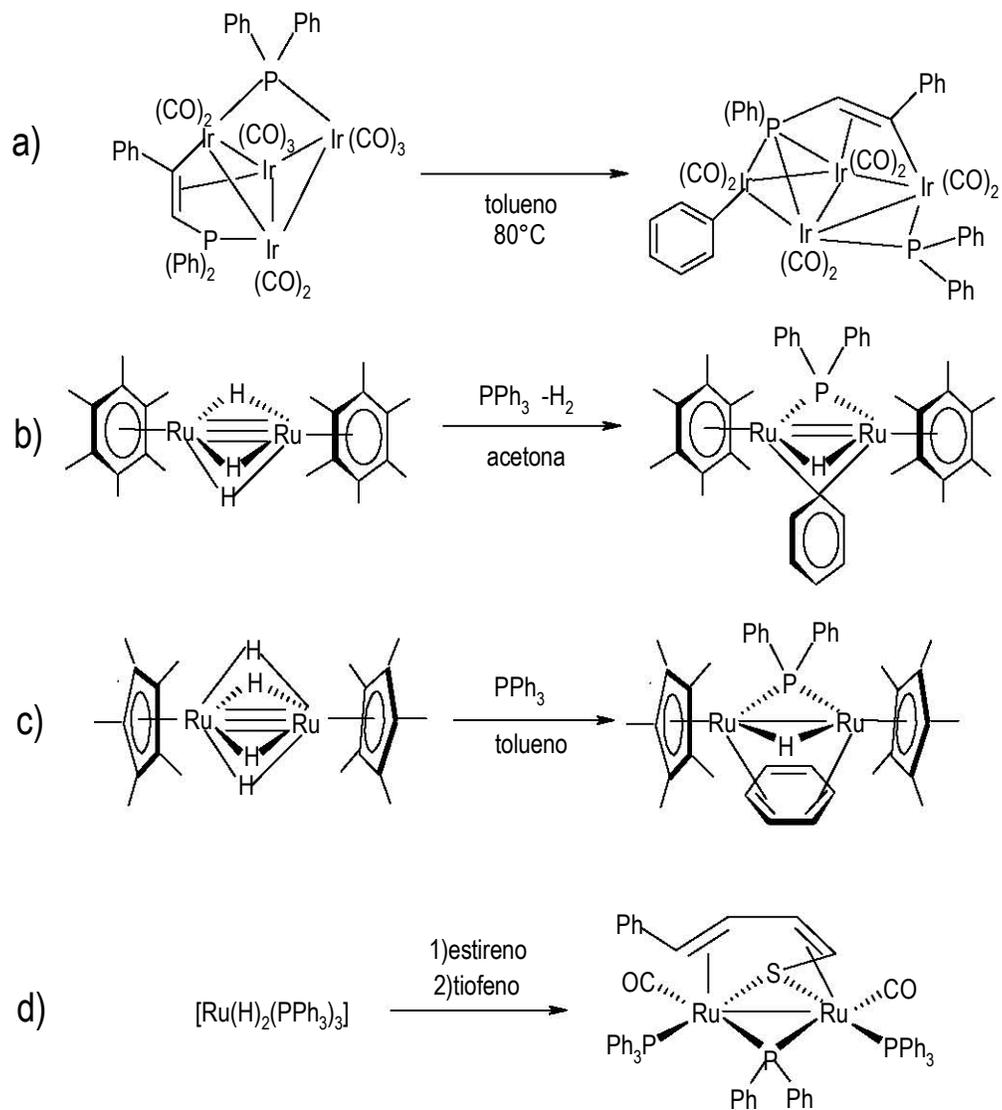


Fig. 24. Algunos ejemplos de los modos de coordinación del fragmento aromático productos de una reacción de activación P-C en trifenilfosfina (a)  $\eta^1$ ,<sup>31e</sup> b)  $\mu$ - $\eta^1$ ,<sup>32b</sup> c)  $\eta^2$ :  $\eta^2$ <sup>40</sup> y d) acoplado con otro de los ligantes en el complejo.<sup>32c</sup>

La química alrededor de los ligantes fosforo ha sido estudiada, dado que son útiles para estabilizar enlaces metal-metal sencillos<sup>32d-f</sup> y múltiples,<sup>32a, b</sup> siendo éstos últimos especies de interés debido a su alta reactividad. Además, no sólo se han observado ligantes  $\mu$ -PR<sub>2</sub>, dado que en el caso de complejos de Pt existen tanto ligantes fosforo puente,<sup>41</sup> como complejos con ligantes fosforo terminales.<sup>42</sup> (Fig. 25)

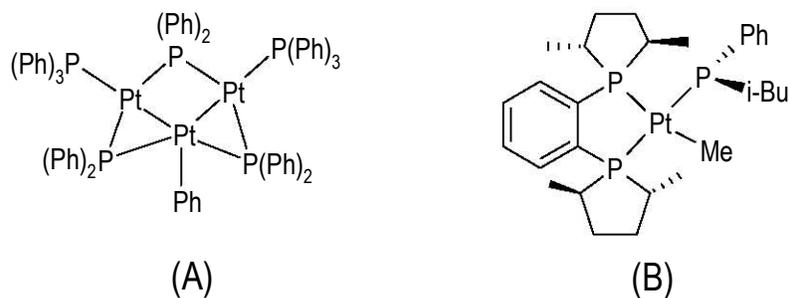


Fig. 25. Complejos de Pt con ligantes fosforo puente (A) y ligantes fosforo terminales (B)

41. Taylor, N. J., Chier, P. C., Carty, A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1975**, 448.

42. Scriban, C., Wicht, D. K., Glueck, D. S., Zakharov, L. N., Golen, J. A., Rheingold, A. L., *Organometallics*, **2006**, 24, 3370 y referencias allí encontradas.



---

### ***3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS***

---

## Hipótesis.

El empleo de ligantes donadores  $\sigma$  por fósforo logrará estabilizar las especies organometálicas de Níquel involucradas en la isomerización de 2M3BN a 3PN, permitiendo su estudio, y generará la posibilidad de emplear estos compuestos en dicha reacción catalítica.

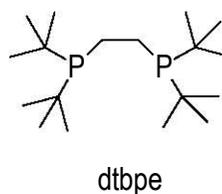
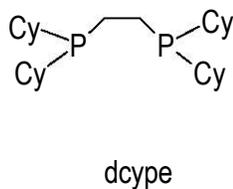
La modificación electrónica en los puentes de ligantes bi y tridentados (donadores- $\sigma$ /aceptores- $\pi$ ), así como el empleo de ligantes bi y tridentados (donadores- $\sigma$ /aceptores- $\pi$ ) que contengan un átomo donador hemilábil, favorecerán la isomerización de 2M3BN al producto lineal 3PN, ya sea en presencia o ausencia de ácidos de Lewis.

## Objetivos.

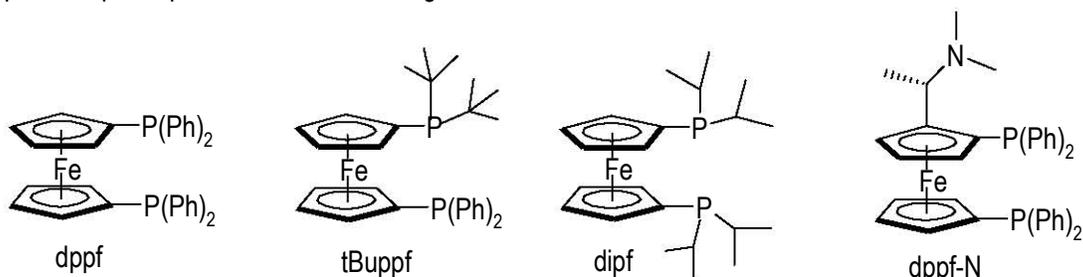
Evaluar la actividad y selectividad de diversos ligantes bi y tridentados en la actividad y selectividad en la isomerización de 2M3BN, así como estudiar las diferentes especies intermediarias organometálicas formadas durante la reacción de isomerización de 2M3BN en disolución y de ser posible, en estado sólido por difracción de rayos X, y con el objeto de estudiar los factores involucrados en la isomerización de 2M3BN para que sea isomerizado de manera preferente al producto lineal.

Los ligantes a emplear en las reacciones de isomerización están acomodados por grupos de acuerdo a sus características donador/aceptor:

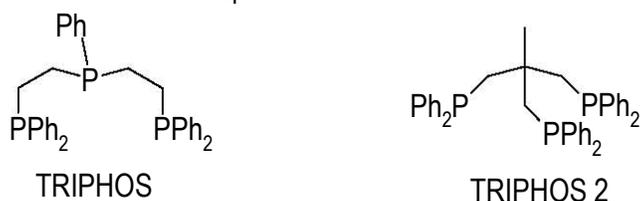
i) *Ligantes bis-dialquilfosfina* Como se mencionó anteriormente en la parte de los antecedentes, el empleo de difosfinas con sustituyentes alquilo en los átomos donadores (dippe) (ligantes exclusivamente donadores  $\sigma$ ), estabiliza la formación de complejos alil-cuanuro y  $\eta^2$ -C,C-cianoolefina, entonces se propone la utilización de ligantes análogos (dcype y dtbpe), con un mayor impedimento estérico, con la finalidad de estabilizar los complejos con coordinación al enlace C=C el sustrato y/o productos, y así poder caracterizar las especies involucradas en el ciclo catalítico de isomerización de 2M3BN a 3PN.



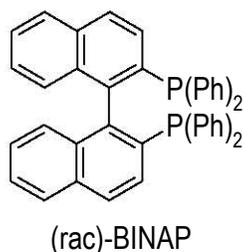
ii) *Ligantes difosfinoferroceno*: Debido a que se pretende hacer el estudio de isomerización de 2M3BN realizando modificaciones electrónicas en lo que corresponde a los sustituyentes de los átomos donadores, una variable de interés es emplear el fragmento ferroceno como puente entre los átomos de fósforo, dado que al ser un fragmento organometálico, existen factores de donación-retrodonación entre el átomo de Fe y los ligandos ciclopentadienilo, los cuales afectarán en diversos grados las propiedades donadoras  $\sigma$ /aceptoras  $\pi$  de los grupos fosfina. Además, ofrecen la ventaja de poder cambiar los sustituyentes de las fosfinas, de grupos arilo por alquilo, manteniendo el fragmento ferrocénico constante.



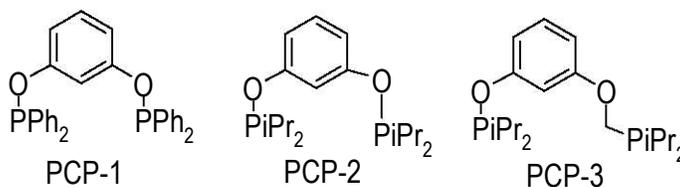
iii) *Ligantes Trifosfina* (TRIPHOS y TRIPHOS 2): Con este tipo de ligantes se pretende que durante la reacción catalítica, el ligante pueda comportarse como bi o tridentado, dependiendo del intermediario que se pueda formar, y que con esta peculiaridad ayude a la isomerización de 2M3BN a 3PN, además de tratarse de ligantes con características donadoras  $\sigma$  / aceptoras  $\pi$ .



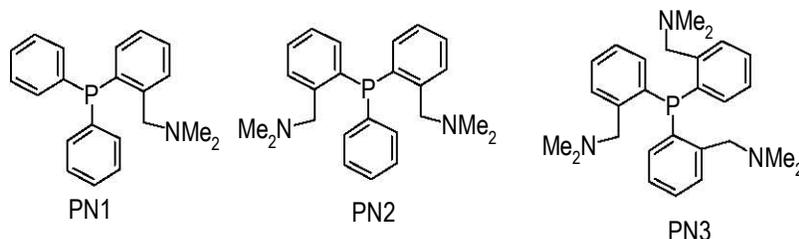
iv) *Ligante rac-BINAP*: En este caso, se empleará la versión racémica del ligante, dado que cumple con el requisito de contar con anillos aromáticos, haciéndolo un ligante donador  $\sigma$ /aceptor  $\pi$  lo cual favorecerá la isomerización del 2M3BN hacia 3PN.



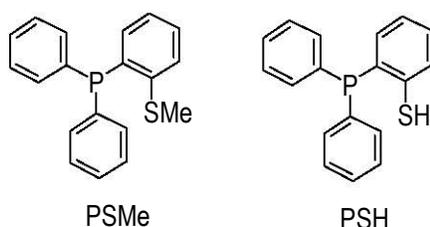
v) *Ligantes fosfinito tipo pinza*: De acuerdo a la literatura, algunos de los ligantes con los que se obtienen sistemas catalíticos selectivos a 3PN son tipo *bis-dialarilfosfito* y *bis-diarilfosfonito*, los cuales contienen grupos aromáticos como puente entre los átomos donadores. En este caso se emplearán ligantes fosfinito tipo pinza, alquílicos o arílicos (donadores  $\sigma$ /aceptores  $\pi$ ), manteniendo constante el puente entre los átomos donadores, de manera análoga a los sistemas reportados, pero con la posibilidad de formar complejos tipo pinza con el centro metálico y esto favorezca la ruptura del enlace C-CN y la isomerización de la olefina ramificada a la lineal (ligantes PCP-1 y PCP-2). En el caso del ligante PCP-3, se tiene la posibilidad de que al ser un ligante no simétrico, exista la posibilidad de que esta propiedad provoque una cierta hemilabilidad de uno de los grupos fosfinito y esto puede tener consecuencias en la isomerización de 2M3BN.



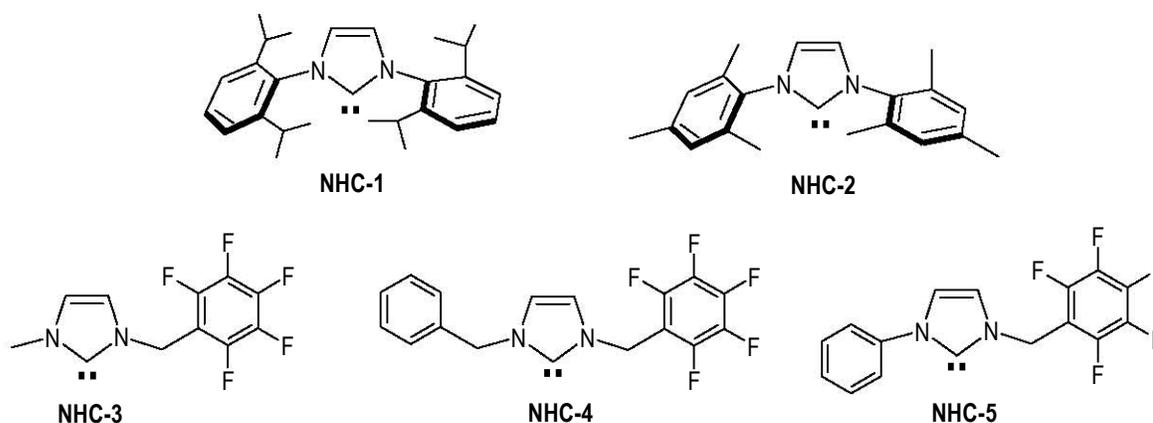
iv) *Ligantes tipo PN*: El propósito de su estudio es tener ligantes bidentados donadores por fósforo y nitrógeno, y esto produzca una influencia *trans* distinta para cada átomo donador (el átomo de fósforo será donador  $\sigma$  / aceptor  $\pi$ , mientras que el nitrógeno será solamente donador  $\sigma$ ) de tal manera que se pueda hacer una diferenciación entre los carbonos alílicos y que conduzca a la formación de uno u otro isómero de las cianoolefinas, y en el caso de los ligantes PN2 y PN3, además de esto, los demás grupos nitrogenados podrán presentar dos efectos: que se comporten como ligantes hemilábiles que puedan coordinar alternadamente P y N, de tal manera que ayuden a la formación de las especies involucradas en la isomerización de las cianoolefinas.



vii) *Ligantes tipo PS*: En forma similar a los ligantes PN antes descritos, los ligantes PS también actuarán como ligantes bidentados, y/o hemilábiles que generen una disimetría en el alilo coordinado debida a influencia *trans* ejercida por los átomos donadores, ya que a pesar de que ambos son donadores  $\sigma$ /aceptores  $\pi$ , el fósforo es mejor aceptor  $\pi$  que el azufre.



viii) *Ligantes carbeno*: En los últimos años una alternativa interesante en diversas reacciones catalíticas es el empleo de ligantes heterocíclicos tipo carbeno, debido a que se comportan como ligantes donadores  $\sigma$ /aceptores  $\pi$ , lo cual es otra manera de abordar el hecho de modular las propiedades donadoras aceptoras de los ligantes auxiliares empleados en la isomerización de 2M3BN.



Como se mencionó anteriormente en la sección 2.4, los procesos de isomerización de 2M3BN que emplean ácidos de Lewis como cocatalizadores, una de sus funciones es la formación del producto lineal 3PN. Únicamente con aquellos ligantes con los cuales se obtengan resultados de moderados a buenos con respecto al rendimiento de 3PN, se procederá a realizar los estudios de isomerización catalítica empleando ácidos de Lewis como cocatalizadores ( $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{BEt}_3$ ), y estudiar el efecto que tengan éstos en la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos.

---

Adicionalmente, en los sistemas catalíticos con los cuales se obtengan buenos resultados en las reacciones catalíticas, se procederá a la síntesis y caracterización de los intermediarios involucrados, y a través de su estudio poder correlacionar estudios de estructura-actividad-selectividad entre los complejos y los resultados obtenidos en catálisis.

## ***4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

## 4. Resultados y discusión.

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 2, el paso clave del proceso de preparación del adiponitrilo, es la isomerización de la cianoolefina ramificada 2-metil-3 butenonitrilo (2M3BN) a la cianoolefina lineal 3-pentenitrilo (3PN) a través de una reacción de ruptura / formación del enlace C-CN. Sin embargo el 2M3BN y el 3PN pueden también sufrir el rearreglo del enlace C=C a través de la reacción de activación del enlace C-H, para producir otros productos estables como el 4-pentenitrilo (4PN), o el *Z*- o *E*-2-metil-2-butenonitrilo (2M2BN) y el isómero lineal 2-pentenitrilo (2PN); la estabilidad de estos tres últimos isómeros está asociada con el hecho de ser olefinas internas y a la conjugación del enlace C=C en estos compuestos con el fragmento C≡N. Los diversos isómeros se muestran en la Fig. 1.

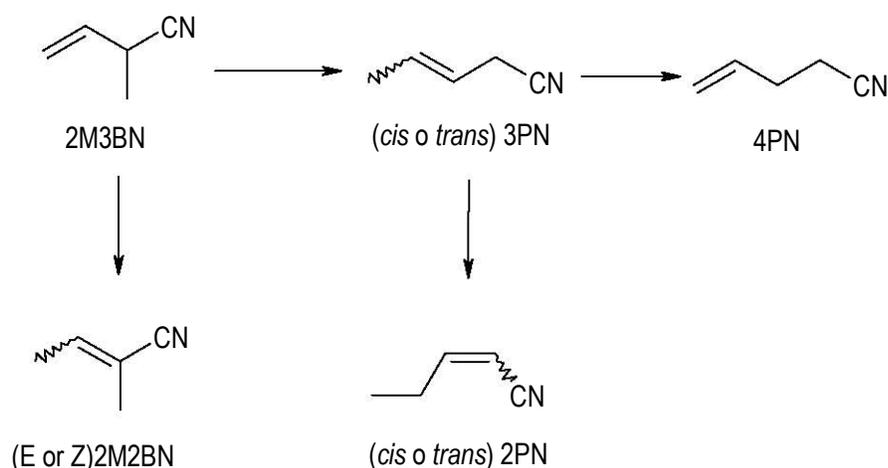


Fig. 1. Isomerización de 2M3BN catalizada por compuestos de Ni(0).

Empleando  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y la difosfina dcype (bis-diciclohexilfosfinoetano), fue posible aislar y caracterizar los intermediarios clave involucrados en la isomerización de 2M3BN a 3PN propuestos en el ciclo catalítico por el grupo de Sabo-Etienne.<sup>1</sup> También se sintetizaron y aislaron los complejos de Ni(0) con las cianoolefinas *cis*- y *trans*-2PN, y *E*- y *Z*-2M2BN producto de la activación C-H.

1. Chaumonnot, A., Lamy, F., Sabo-Etienne, S., Donnadieu, B., Chaudret, B., Barthelat, J. C., Galland, J. C., *Organometallics*, **2004**, 23, 3363.

#### 4.1 Reacciones de isomerización de 2M3BN empleando el fragmento [Ni(dcype)].

La reacción *in situ* del complejo [Ni(dcype)(COD)]<sup>2</sup> con dos equivalentes de 2M3BN en disolución de tolueno-*d*<sub>8</sub> produce un instantáneo cambio de color de rojo-café a ambar. Después de 15 minutos de reacción a temperatura ambiente, el espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestra dos dobletes centrados en δ 58.3 y 61.9 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52 Hz), y de acuerdo al valor de la constante de acoplamiento se propone la presencia de una especie de níquel en estado de oxidación (0) con dos núcleos de fósforo en diferente ambiente magnético.<sup>3,4</sup> Este complejo inicial fue asignado a la especie [Ni(dcype)(η<sup>2</sup>-C,C-2M3BN)], **1** (Fig. 2a). Después de 6 horas a temperatura ambiente, fueron observadas cuatro nuevas especies (Fig. 2b). Las nuevas señales son: dos dobletes en δ 63.5 y 59.1 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52.2Hz), atribuidos al complejo [Ni(dcype)(η<sup>2</sup>-C,C-*trans*-3PN)], **3**, una señal ancha centrada en δ 66.0 indicando un proceso de intercambio del complejo η<sup>3</sup>-1-metilalilo **2**, un singulete en δ 85.8 asignado al complejo de Ni(II) [Ni(dcype)(CN)<sub>2</sub>], **9** (confirmado después por el análisis estructural por difracción de rayos-X de monocristal, *vide infra*) el cual es análogo con el complejo [Ni(dippe)(CN)<sub>2</sub>]<sup>3</sup> y dos dobletes pequeños centrados en δ 73.6 y 71.3 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=16.3Hz) característicos de un complejo de níquel (II).

La confirmación de los nuevos intermediarios fue hecha usando *trans*-3PN puro (Fig. 2c, estos intermediarios están etiquetados como **3** y **♦**, respectivamente). La reacción a temperatura ambiente de [Ni(dcype)(COD)] con 2 equivalentes de *trans*-3PN en tolueno-*d*<sub>8</sub> da lugar, después de 15 minutos a temperatura ambiente, a la formación de la especie [Ni(dcype)(η<sup>2</sup>-C,C-*trans*-3PN)], observando en el espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} los dobletes en δ 63.5 y 59.1 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52.2Hz), las mismas que fueron observadas en la reacción usando 2M3BN después de 6 horas. La misma reacción con *trans*-3PN también fue examinada después de 12 horas a temperatura ambiente (Fig. 2c). El espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} revela algunas de las señales observadas en la reacción partiendo de 2M3BN después de 6 horas, así como algunas señales adicionales que fueron asignadas como sigue: dos pequeños dobletes en δ 82.2 y 69.5 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=25.9Hz), asignable a una especie de níquel (II), dos pequeños dobletes en δ 62.5 y 55.8 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=57.9Hz), atribuidos al complejo de Ni(0) [Ni(dcype)(η<sup>2</sup>-C,C-*E*-2M2BN)] **6** (*vide infra*) y dos señales en δ 63.3 y 58.9 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52.1Hz), las cuales fueron asignadas a [Ni(dcype)(η<sup>2</sup>-C,C-*cis*-3PN)] **4** (*vide infra*).

2. La reacción de [Ni(COD)<sub>2</sub>] con un equivalente de dcype en una disolución de tolueno produce un instantáneo cambio de color de amarillo a rojo-café. El espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en tolueno-*d*<sub>8</sub> reveló la presencia de un singulete en δ 67.3, asignado al complejo [Ni(dcype)(COD)].

3. Garcia, J. J., Arévalo, A., Brunkan, N., Jones, W. D., *Organometallics*, **2004**, 23, 3997.

4. (a) Garcia, J. J., Brunkan, N., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9545. (b) Garcia, J. J., Jones, W. D., *Organometallics*, **2000**, 19, 5544.

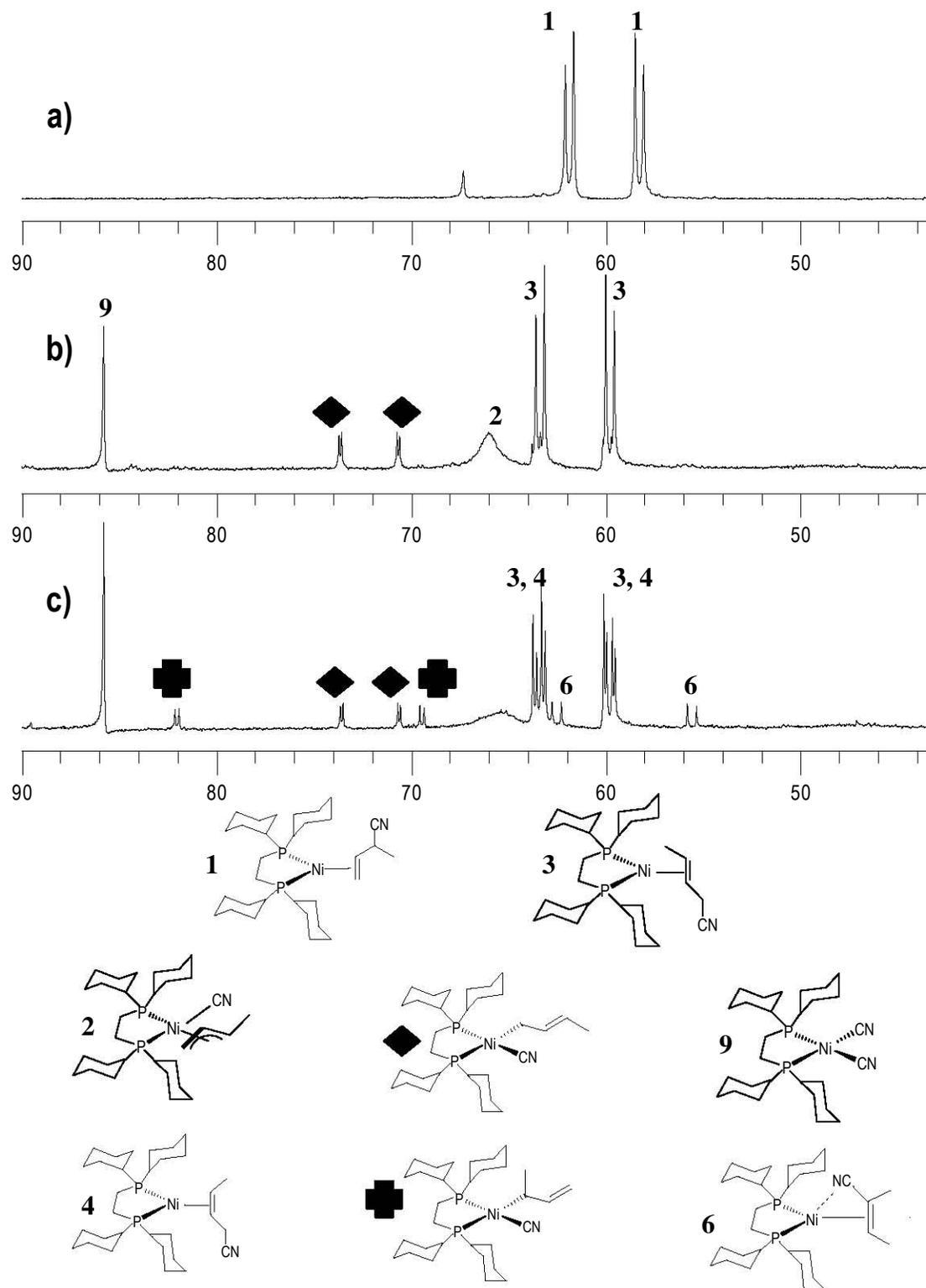


Fig 2. Espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $d_8$  a diferentes tiempos, para la isomerización de 2M3BN usando complejos de Ni: (a) 15 minutos, (b) 6 horas, (c) partiendo de *trans*-3PN, 12 horas.

De acuerdo a las constantes de acoplamiento, los complejos de Ni(II) anteriormente mencionados, etiquetados como  $\blacklozenge$  y  $\blackplus$  fueron tentativamente asignados a las especies Ni- $\sigma$ -alilo **D** y **F** de la Fig. 3, propuestos por Sabo-Etienne y su grupo a través de estudios teóricos a nivel DFT.<sup>1</sup>

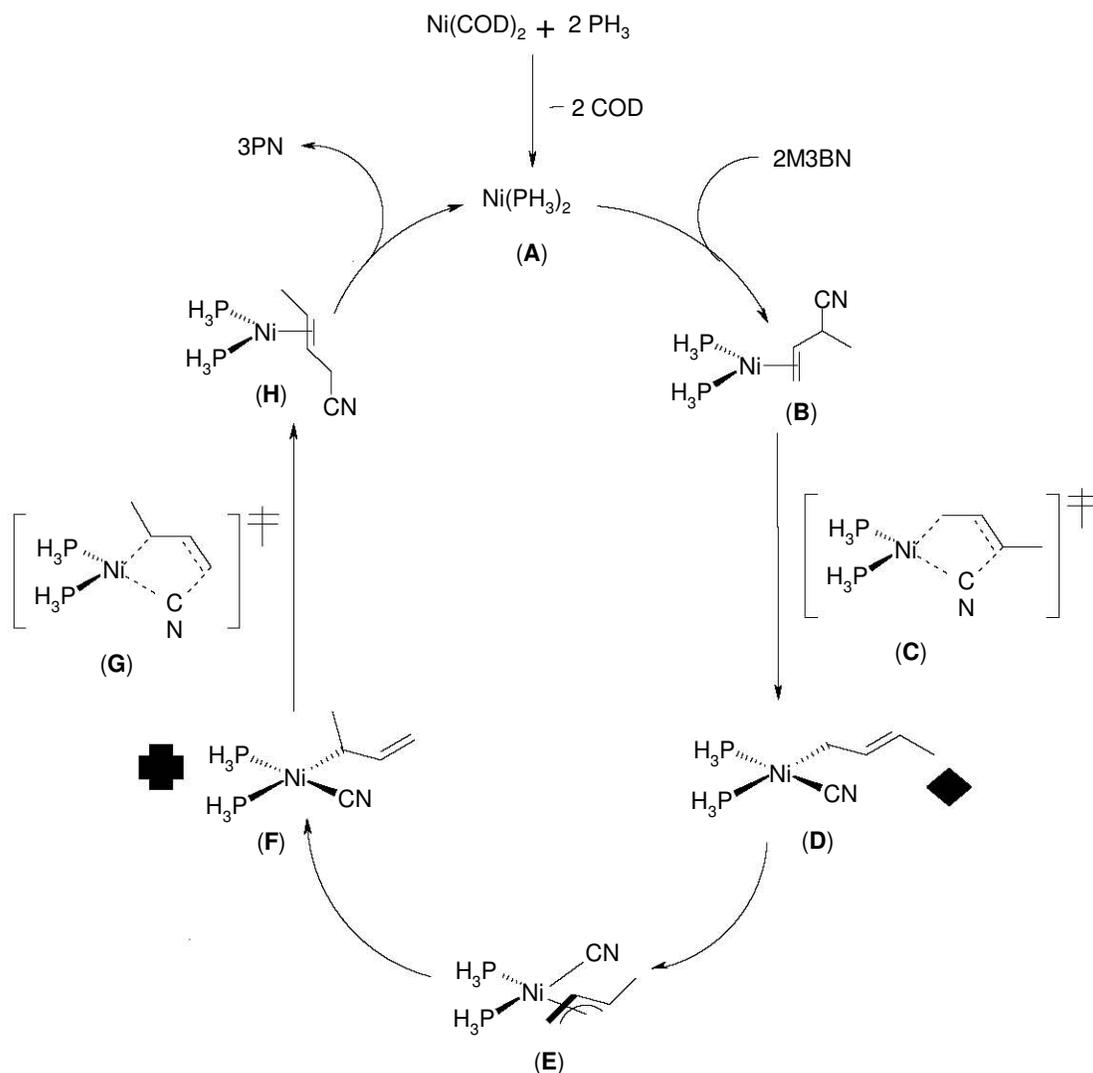


Fig. 3. Ciclo catalítico propuesto para la isomerización de 2M3BN a 3PN.<sup>1</sup>

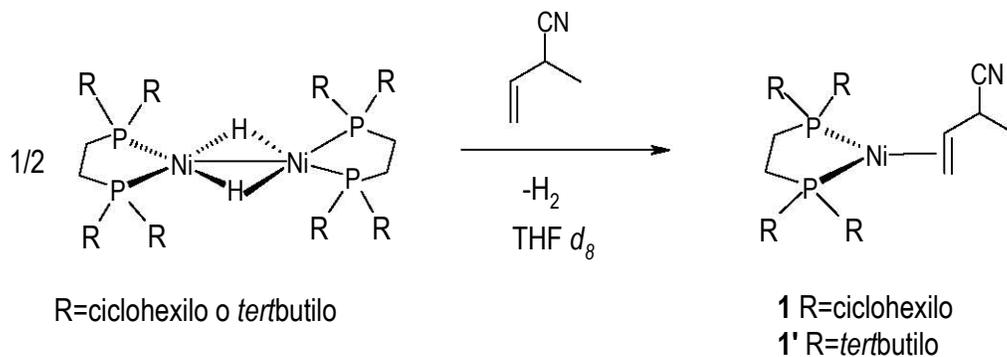
Debido a que el compuesto etiquetado como  $\blacklozenge$  en las Fig. 2 y 3 fue observado partiendo de 2M3BN o *trans*-3PN, y que el complejo etiquetado como  $\blackplus$  fue formado solamente partiendo de *trans*-3PN, se propone que el complejo  $\blacklozenge$  puede ser la especie análoga al complejo **D** de la Fig 3, y el complejo  $\blackplus$  puede ser el análogo del complejo **F** de la misma figura. Reactividad similar fue observada empleando el complejo  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  como fuente de Ni, eliminando de esta manera la posibilidad de que el COD este

involucrado en la formación de estas especies. La asignación anterior, también evidencia que el ensanchamiento de la señal asignada al complejo ciano  $\pi$ -alilo **2** puede ser atribuido a la rotación impedida del ligante alilo, y no a interconversión vía el mecanismo  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  (*vide infra*, Esquema 7).<sup>5</sup>

#### 4.2 Síntesis y Caracterización de los complejos involucrados en la isomerización de 2M3BN.

##### 4.2.1 Caracterización de los complejos $[Ni(dcype)(\eta^2-C,C-2M3BN)]$ (**1**) y $[Ni(dtbpe)(\eta^2-C,C-2M3BN)]$ (**1'**).

La reacción estequiométrica entre el dímero de Ni(I)  $[Ni(dcype)(\mu-H)]_2$  en tolueno- $d_8$  con 2M3BN produce de manera inmediata el complejo olefínico **1** con la evolución de  $H_2$  gas (la disolución produce un cambio de color de vino a ambar), (Esquema 1). El espectro de RMN  $^{31}P\{^1H\}$  revela la presencia de las señales antes mencionadas para este complejo, localizadas en  $\delta$  58.3 y 61.9 ( $^2J_{P-P}=52$  Hz). En el espectro de RMN  $^1H$  las resonancias asignables a los protones de la olefina coordinada, se desplazan hacia campo alto con respecto a las de la olefina libre ( $\delta$  5.80 y 5.28), y se encuentran traslapadas con las señales del ligante difosfina, lo cual es consistente con la coordinación de la doble ligadura al centro metálico. El espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  de **1** no pudo ser obtenido debido a la inestabilidad de la muestra a temperatura ambiente durante el proceso de adquisición. La presencia de las dos señales bien definidas en RMN  $^{31}P\{^1H\}$  indican que la olefina se encuentra situada en el plano  $NiP_2$  y no se encuentra rotando rápidamente.



Esquema 1

Al emplear una difosfina más voluminosa como dtbpe, el complejo análogo **1'** de la reacción anterior pudo ser obtenido y aislado. En el espectro de RMN  $^{31}P\{^1H\}$  se observan dos dobletes en  $\delta$  89.5 y 91.7 ( $^2J_{P-P}=64.7$  Hz). El espectro de RMN  $^1H$  no presenta señales asignables para la olefina libre, y sólo se observaron multipletes anchos entre  $\delta$  2.4 y 0.8 (Apéndice Fig. A1). El espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  fue aún más informativo (Fig A2, pág 111), los carbonos olefínicos aparecen como dobles de dobles en  $\delta$  47.7 ( $^2J_{P-C}=25.7$  Hz y  $^2J_{P-C}=2.7$  Hz) y 32.9 ( $^2J_{P-C}=20.8$  Hz y  $^2J_{P-C}=2.6$  Hz) y substancialmente desplazados a campo alto con respecto a su

5. Elschenbroich, C., *Organometallics*, third edition, Wiley-VCH, 2006, pp 436-443.

posición en el ligante libre ( $\delta$  135.2 para CHR= y  $\delta$  117.4 para CH<sub>2</sub>=). La señal del CN fue localizada en  $\delta$  123.8, cercana a la resonancia de este fragmento en el ligante libre en el mismo disolvente (121.4 ppm), lo cual confirma que dicho fragmento se encuentra coordinado  $\eta^2$  a través del enlace C=C al centro de Ni(0). En ambos casos (**1** y **1'**) solamente se detectó un isómero a temperatura ambiente en los espectros de RMN, a pesar del hecho de que la olefina tiene dos diferentes caras. Esto puede ser debido a pequeñas diferencias entre ambos diastereoisómeros no resueltas en RMN.

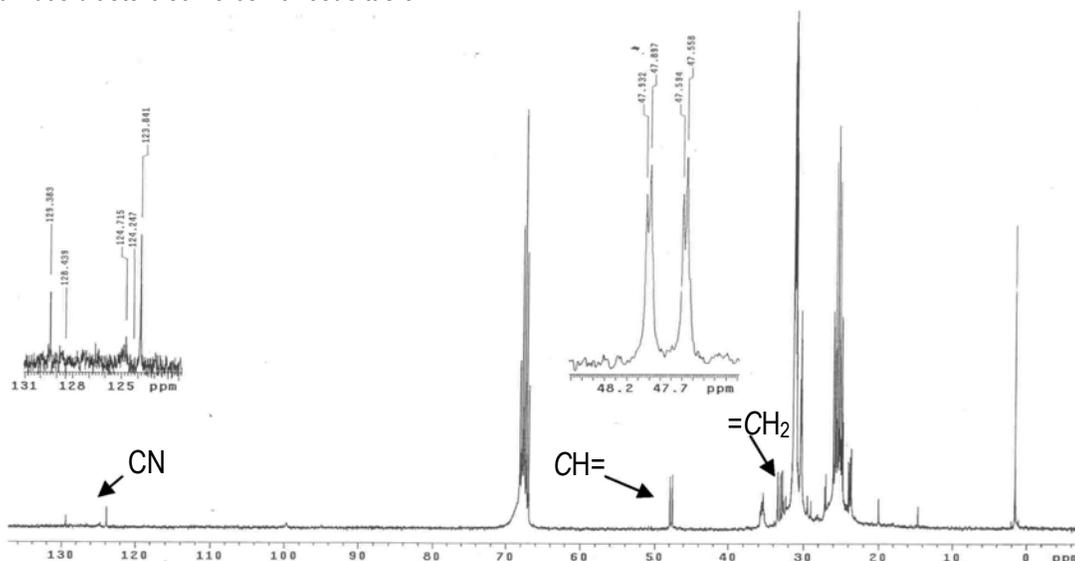
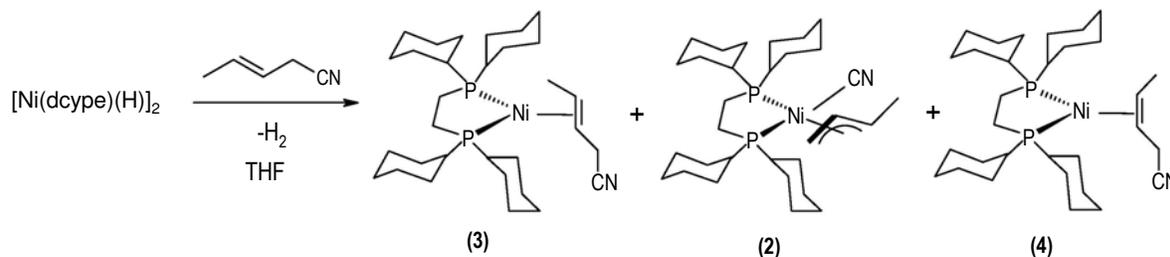


Fig. 4 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF-*d*<sub>8</sub>) del complejo **1'**

#### 4.2.2 Caracterización de los complejos $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^3\text{-1-metilalilo})(\text{CN})]$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-trans-3PN})]$ (**3**) y $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-cis-3PN})]$ (**4**).

La reacción de  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  con 2 equivalentes de *trans*-3PN en THF produce una mezcla de los complejos **2**, **3** y **4** (Esquema 2), el complejo **3** es formado en primer lugar e isomeriza a las especies **2** y **4** después de 12 horas en disolución de THF a temperatura ambiente.



Esquema 2

El complejo **2** fue separado de los otros dos por cromatografía en columna de sílica gel y fue caracterizado, mientras que la separación de los complejos **3** y **4** no fue posible cromatográficamente, aunque ambos complejos pudieron ser caracterizados mezclados. En el caso de **2**, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de este complejo muestra solamente una señal ancha centrada en  $\delta$  66.0, indicativa de un proceso de intercambio, consistente con la rotación restringida de ligante  $\pi$ -alilo que dan lugar a los conformeros *syn* y *anti*, ilustrados en el Esquema 3 (*vide infra*).<sup>6</sup> El mismo tipo de espectro ha sido observado en compuestos íntimamente relacionados, como  $[\text{Ni}(\text{dppb})(\eta^3\text{-1-metilalilo})(\text{CN})]$ .<sup>1</sup> El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Apéndice, Fig. A3, pág. 112) presenta una señal para cada protón alílico en el complejo, siendo localizados en  $\delta$  4.93, (s, ancho, CH central), 4.41 (q,  $^3J_{\text{H-H}}=9.6$  Hz, CHMe) y 3.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=9.6$  Hz, CH<sub>2</sub>). La resonancia del grupo metilo se mezcla con las resonancias de los grupos ciclohexilo de la fosfina. El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **2** (Apéndice Fig. A4, pág. 112) muestra las señales esperadas para el ligante alilo en  $\delta$  107.8, (CH central), 83.7 (CHMe) y 51.2 (CH<sub>2</sub>). La señal del fragmento –CN en el mismo espectro aparece como una señal centrada en 146.5 ppm.

El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla de **3** y **4** muestra cuatro dobletes con constante de acoplamiento de 52 Hz, consistente con la presencia de compuestos de Ni(0). En el caso de **3** en  $\delta$  63.5 y 59.1 ( $^2J_{\text{P-P}}=52.2$  Hz) y en el caso de **4** en  $\delta$  63.3 y 58.9 ( $^2J_{\text{P-P}}=52.1$  Hz). El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de esta mezcla (Fig. 5) mostró que en ambos complejos, las señales de los carbonos olefinicos fueron desplazadas a alto campo con respecto al ligante libre ( $\delta$  130.3 para =CHCH<sub>2</sub>CN y  $\delta$  120.7 para =CHMe): en  $\delta$  52.6 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=26.8$  Hz) y 35.3 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=15.5$  Hz) para **3** y en  $\delta$  50.1 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=26.9$  Hz) y 35.1 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=15.5$  Hz) para **4**. Los fragmento –CN no coordinados fueron localizados en  $\delta$  125.9 y 124.6 para **3** y **4**, respectivamente. En ambos casos, el desplazamiento químico de las señales del CN aparecen desplazadas hacia bajo campo con respecto al *trans*-3PN libre (118.5 ppm), debido a la coordinación del enlace C=C al centro metálico. El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Apéndice Fig. A5, pág. 113) de la mezcla también fue obtenido, mostrando dos multipletes ligeramente anchos en  $\delta$  3.37 y 2.55, atribuibles a las resonancia de los protones olefinicos. Las dos resonancia parcialmente traslapadas con aquellas de la fosfina están desplazadas a alto campo con respecto al ligante *trans*-3PN libre en el mismo disolvente ( $\delta$  5.78 para =CHCH<sub>2</sub>CN= y  $\delta$  5.38 para =CHMe).

6. Trost, B. M., *Chem Rev*, **1996**, 96, 395.

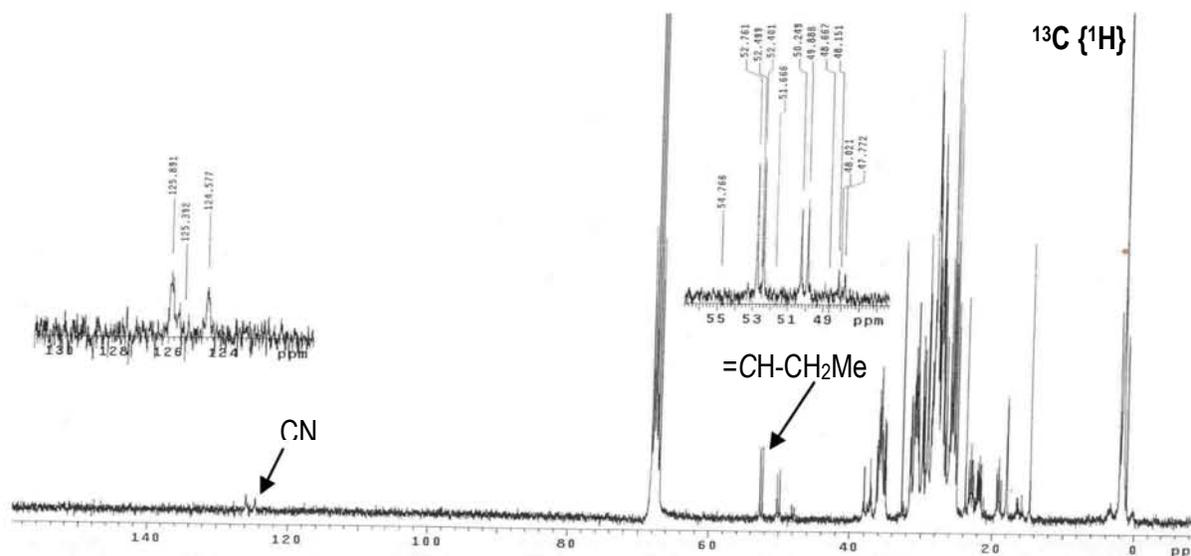
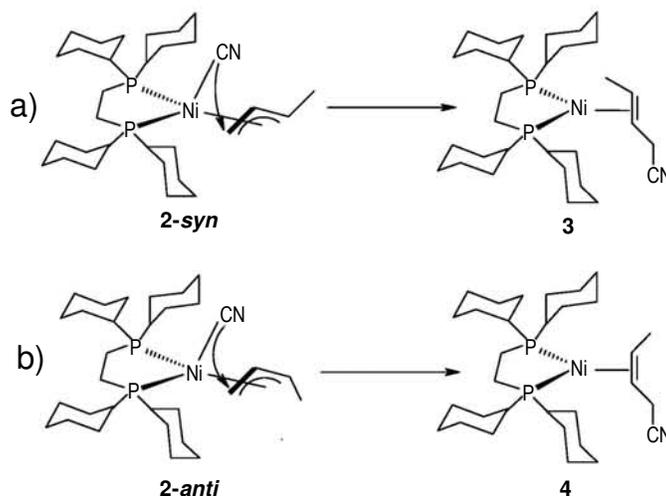


Fig. 5. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) de la mezcla de los complejo **3** y **4**

La formación de los isómeros *cis*- y *trans*-3PN puede ser explicada debido a la presencia de los conformeros *syn* y *anti* en el complejo 1-metilalilo **2**, provenientes de la isomerización  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ,<sup>5</sup> experimentada por el ligante alilo, la cual mediante la formación de complejos  $\sigma$ -alilo y rotación de enlaces C-C puede pasar del conformero *syn* al conformero *anti* como se ilustra en los Esquemas 5 y 7 (*vide infra*). La eliminación reductora del fragmento  $-\text{CN}$  en el isómero *syn* producirá el isómero *trans*-3PN **3** (Esquema 3a), mientras que la eliminación reductora en el isómero *anti* dará lugar al correspondiente complejo Ni(0)-*cis*-3PN **4** (Esquema 3b). Este tipo de reactividad ha sido también observada en compuestos alílicos similares de Pd(II).<sup>7</sup>

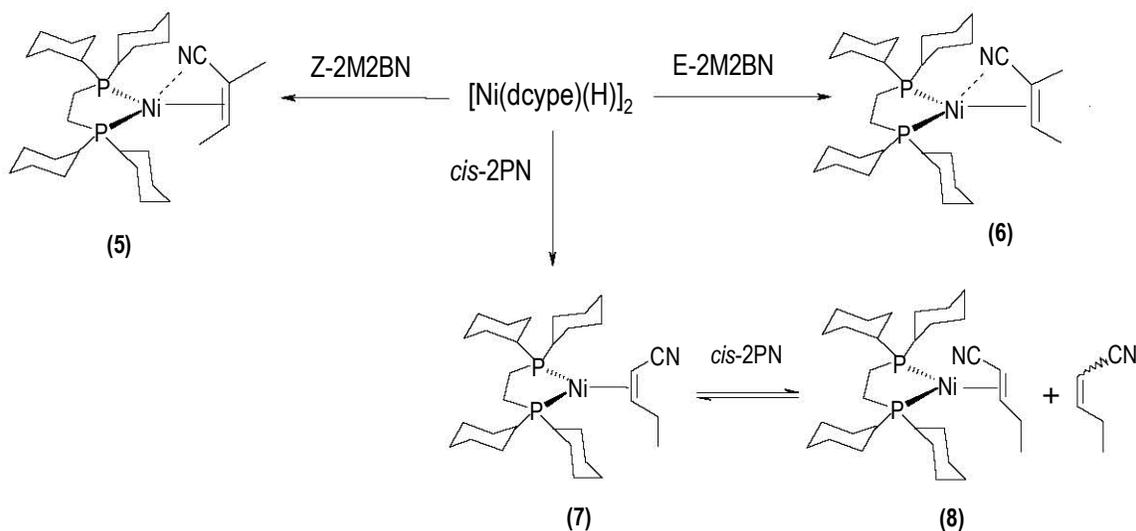


Esquema 3

7. van Haaren, R. J., Oevering, H., Coussens, B. B., van Strijdonck, G. P. F., Reek, J. N. H., Kamer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M. *European J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1237.

#### 4.2.3 Reacciones con $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$ y $E\text{-}2\text{M}2\text{BN}$ , $Z\text{-}2\text{M}2\text{BN}$ y $\text{cis-}2\text{PN}$ .

Dado que el 2M3BN no solo isomeriza a 3PN, sino que también produce  $E\text{-}$  y  $Z\text{-}2\text{M}2\text{BN}$  y  $\text{cis-}2\text{PN}$  en diferentes proporciones, las reacciones del dímero de Ni(I)  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  también fueron estudiadas con estos nitrilos bajo condiciones estequiométricas (Esquema 4). En todos los casos, las reacciones ocurrieron instantáneamente tras la adición del correspondiente nitrilo (2 equivalentes por centro de Ni), dando por resultado, un inmediato cambio de color de vino a ambar y evolución de  $\text{H}_2$  gas. Después de 15 minutos, los complejos **5-7** fueron obtenidos. Estos compuestos fueron caracterizados por RMN heteronuclear y en los casos de **6'** y **7'** por difracción de rayos-X de monocristal (*vide infra*). Es de resaltar que ninguno de los complejos derivó de la ruptura del enlace C-CN. Al emplear un exceso de 2 equivalentes de  $\text{cis-}2\text{PN}$ , se observó la isomerización de la cianoolefina de  $\text{cis-}$  a  $\text{trans-}$ , dando lugar a la formación del complejo **8**, un hecho que puede ser explicado por una reacción reversible de ruptura/formación del enlace C-H (*vide infra*).



Esquema 4

#### 4.2.4 Caracterización de los complejos $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-}Z\text{-}2\text{M}2\text{BN})]$ (**5**), $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-}E\text{-}2\text{M}2\text{BN})]$ (**6**) y $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-}E\text{-}2\text{M}2\text{BN})]$ (**6'**).

Los complejos **5** y **6** presentan espectros de RMN muy similares. El complejo **5** presenta resonancias en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\delta$  61.0 y 54.1 ( $^2J_{\text{P-P}}=58.3$  Hz) (Apéndice, Fig. A7, pág. 114) mientras que el complejo **6** en  $\delta$  62.5 y 55.8 ( $^2J_{\text{P-P}}=57.9$  Hz) (Apéndice, Fig. A9, pág. 115). El espectro de RMN  $^1\text{H}$  para ambos compuestos revela que la señal del único protón olefínico fue desplazada de su posición original en el ligante libre ( $\delta$  6.3 para  $Z\text{-}2\text{M}2\text{BN}$  y 6.4 para  $E\text{-}2\text{M}2\text{BN}$ ) hacia campo alto y traslapada con las señales de la difosfina (Apéndice, Figs. A7 y A9, pág. 114 y 115). Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  proveen mejor evidencia de la coordinación  $\eta^2\text{-C,C}$  de la olefina (Fig. 6). La señal del carbono  $=\text{CH}$  fue desplazado significativamente hacia campo alto, de  $\delta$  143.24

(Z-2M2BN libre) a  $\delta$  47.9 (d,  $^2J_{C-P}=26.4$  Hz) en **5**. El mismo efecto fue observado en el caso de **6**, con la resonancia desplazada de  $\delta$  143.27 (E-2M2BN) a  $\delta$  47.9 (d,  $^2J_{C-P}=26.5$  Hz). Los grupos metilo en **5** dan resonancias en  $\delta$  17.9 (d,  $^2J_{C-P}=3$  Hz Me *cis* al CN) y en  $\delta$  16.3 (a, Me *gem* al CN). Las resonancias correspondientes en **6** aparecen en  $\delta$  17.9 (d,  $^2J_{C-P}=3$  Hz Me *cis* al CN) y en  $\delta$  16.3 (a, Me *gem* al CN). Un hecho interesante en estos dos complejos es que la señal del fragmento –CN se encuentra desplazada hacia campo bajo, en  $\delta$  128.6 en ambos complejos (en los ligantes libres la resonancia del CN parece en  $\delta$  120.9 en el isómero Z-, y en  $\delta$  118.2 en el isómero E-). Este desplazamiento puede ser debido a una interacción débil entre el centro de Níquel y el fragmento C $\equiv$ N.<sup>8</sup>

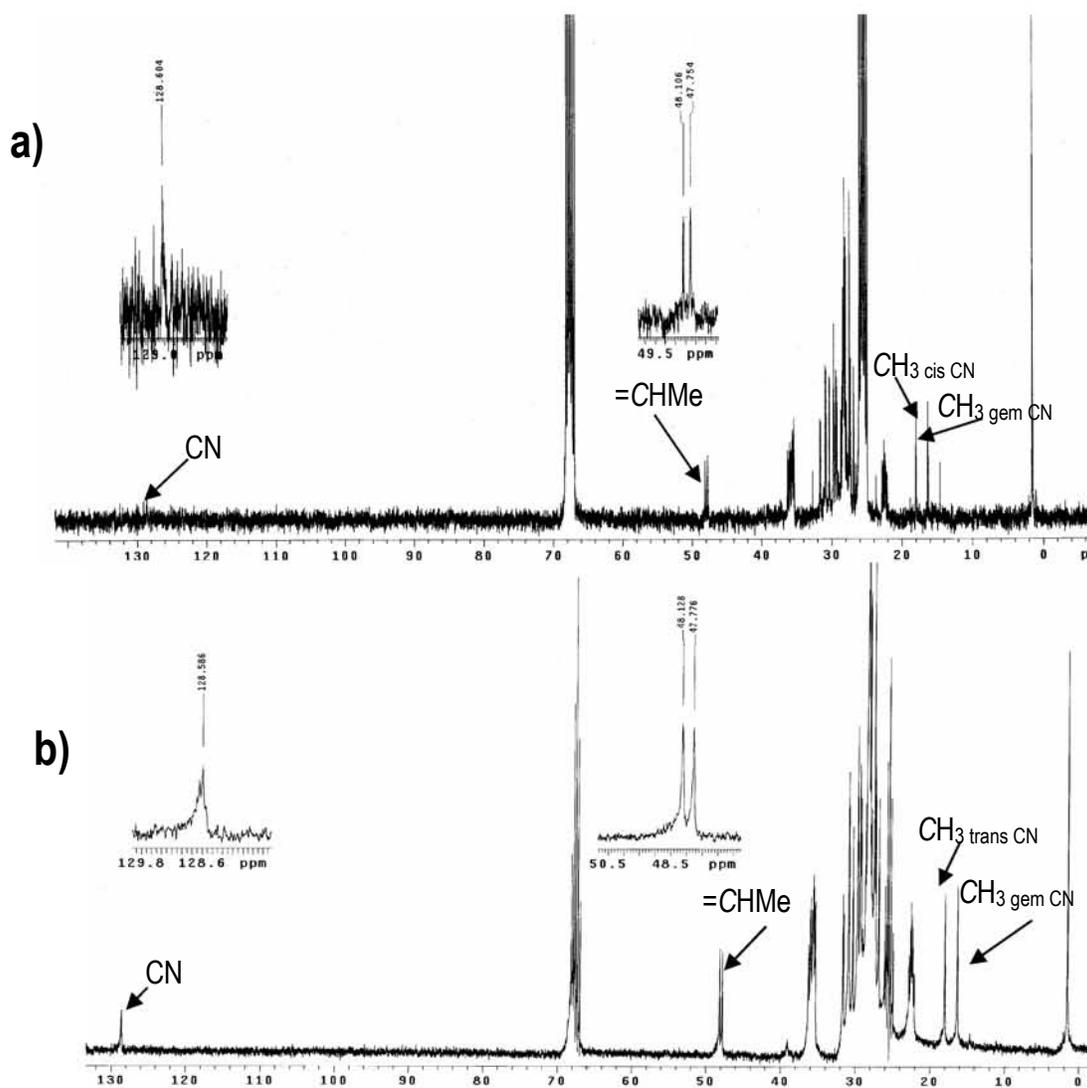


Fig. 6 Espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) de los complejos **5** (a) y **6** (b)

8. Brunkan, N. M., Brestensky, D. M., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3627.

Mediante la reacción de  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\text{H})]_2$  y 2 equivalentes de *E*-2M2BN en  $\text{THF-}d_8$ , se obtuvo el complejo análogo  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-}E\text{-2M2BN})]$ , **6** (el cual muestra en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos dobletes finos en  $\delta$  83.5 y 80.9 ( $^2J_{\text{P-P}} = 61.4\text{Hz}$ )<sup>9</sup> fue aislado y caracterizado por difracción de rayos-X de monocristal. La estructura molecular se presenta en la Fig. 7 y los datos cristalográficos se encuentran en las tablas S1 a S5 (Anexo cristalográfico pág. 163-170). El centro de Ni en **6'** adopta una geometría pseudo cuadrada, similar a otros complejos Ni-cianoolefina reportados recientemente.<sup>8</sup> Las distancias de enlace en el complejo **6'** son similares a las encontradas en estructuras empleando *cis*- o *trans*-crotonitrilo,<sup>8</sup> no encontrándose diferencias significativas en la distancia del enlace C=C, siendo éstas de 1.442(3) Å en el complejo **6'**, 1.441(4) Å en  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C-} \textit{trans}\text{-crotonitrilo})]$  y 1.442(5) Å en  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C-} \textit{cis}\text{-crotonitrilo-BPh}_3)]$ . Como se mencionó anteriormente, la interacción entre el centro metálico y el fragmento -CN también fue corroborada en estado sólido. La distancia Ni-C21 es de 2.885 Å, la cual es menor a la suma de los radios de van der Waals, 3.33 Å, lo que constituye una evidencia de esta interacción Ni----CN.<sup>4a, 8</sup>

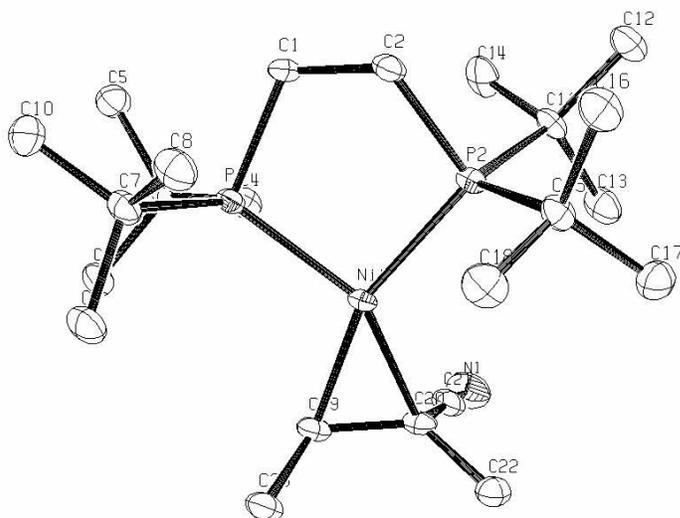


Fig. 7. Estructura molecular del complejo **6'** al 50% de probabilidad. Distancias de enlace seleccionadas en Å: Ni1-P1(2.193(6)), Ni1-P2(2.207(6)), C19-C20 (1.442(3)), C21-N1(1.150(3)), Ni1-C19(1.959(19)), Ni1-C20 (1.994(18)), Ni1-C21(2.885). Ángulos seleccionados en grados: P1-Ni1-P1A (92.5(4)), C11-Ni1-C12 (43.1(3)).

9. La espectroscopia de RMN se presenta en el apéndice Figs. A11 y A12 (pág. 116).

#### 4.2.5 Caracterización de los complejos $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-cis-2PN})]$ (7), $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-cis-2PN})]$ (7') y $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-trans-2PN})]$ (8).

El complejo 7 fue formado mediante la reacción de  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  y *cis*-2-pentenitrilo (*cis*-2PN). El espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en THF- $d_8$  de esta especie muestra dos dobletes mayoritarios centrados en  $\delta$  61.8 y 65.4 ( $^2J_{\text{P-P}}=52.8$  Hz) (Apéndice Fig. A13 pág. 117); el valor de la constante de acoplamiento está de acuerdo con la formación de un complejo de Ni(0). También se observaron dos pequeños minoritarios adicionales en  $\delta$  65.6 y 62.0 ( $^2J_{\text{P-P}}=52$  Hz) en una relación 1:10. Es espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 7 en THF- $d_8$  (Fig. 8) permitió una caracterización más adecuada de la coordinación  $\eta^2\text{-C,C}$  del enlace C=C. Las señales de los carbonos olefinicos aparecen en  $\delta$  49.8 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=27.3$  Hz, EtCH=) y 18.7 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=19.7$  Hz, CNCH=), desplazados a campo alto con respecto a su posición en el ligante libre ( $\delta$  157.8 y 101.2, respectivamente). La resonancia del grupo -CN fue localizada en  $\delta$  124.5 como un singulete ligeramente ancho (el -CN en el ligante libre aparece en 117.6 ppm). Al igual que en el caso anterior, se propone una ligera interacción entre este fragmento y el centro de Ni(0).

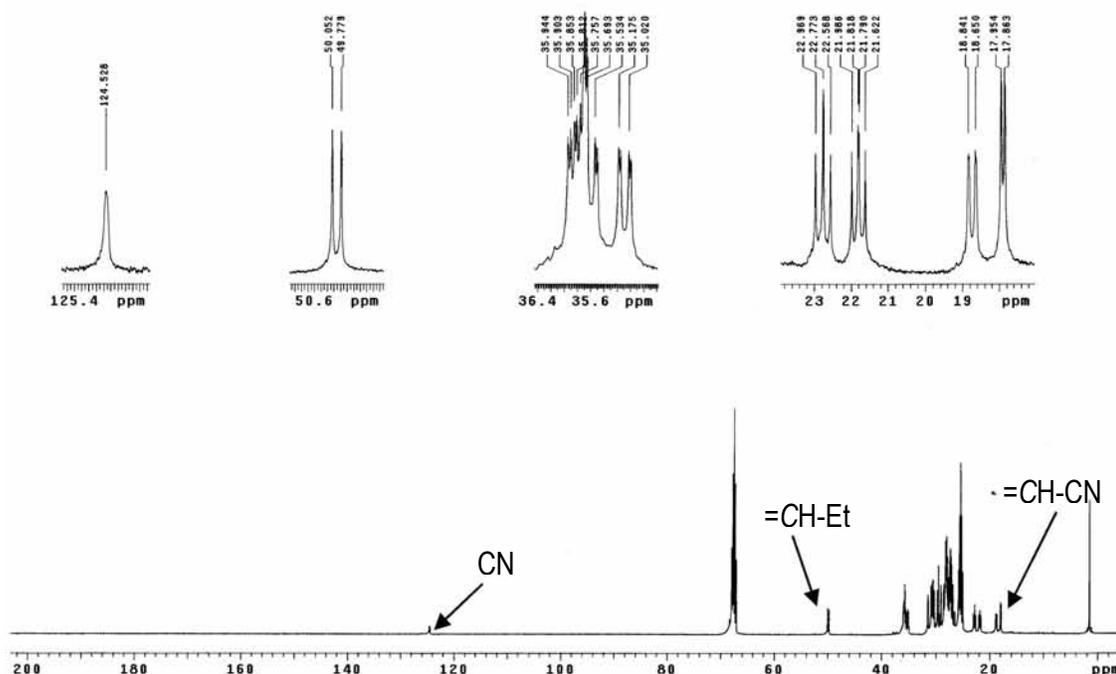


Fig. 8. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 7

La adición de un exceso de 2 equivalentes de *cis*-2PN a una disolución de 7 en THF- $d_8$  produjo un incremento en la intensidad de las dos señales pequeñas observadas en el espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de 7 después de 30 minutos a temperatura ambiente, mientras que el espectro de RMN  $^1\text{H}$  permitió confirmar la presencia del *trans*-2PN libre (Fig. 9a), sugiriendo de esta manera que la segunda especie observada en

menor proporción por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  corresponde al complejo de Ni(0)  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-}i\text{trans-2PN})]$ , **8**. Después de 12 horas de reacción a temperatura ambiente, la relación **7/8** se incrementó a 1:1, lo cual fue evidenciado por RMN  $^1\text{H}$   $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Fig. 9b) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observaron las señales clave que dan prueba de la coordinación  $\eta^2\text{-C,C}$  del *trans*-2PN en **8** en  $\delta$  52.4 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=27.3$  Hz, EtCH=) y 19.0 (d,  $^2J_{\text{C-P}}=15.2$  Hz, CNCH=), con el fragmento  $-\text{CN}$  no coordinado apareciendo en  $\delta$  125.8.

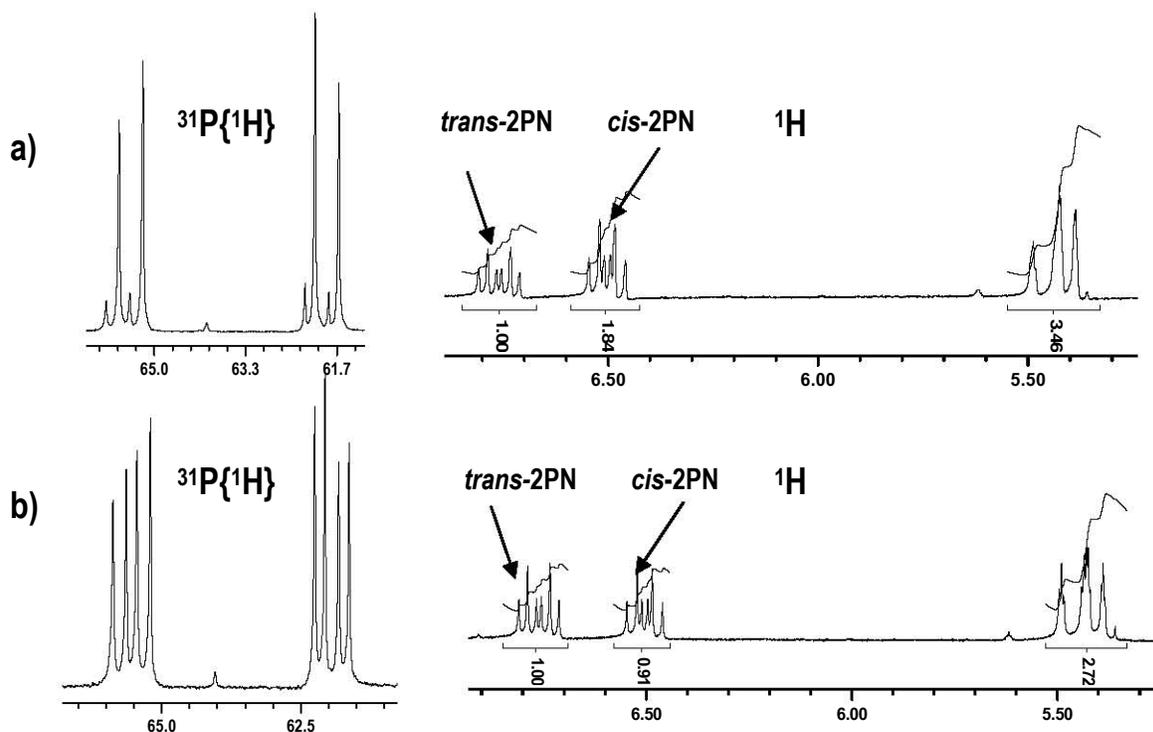


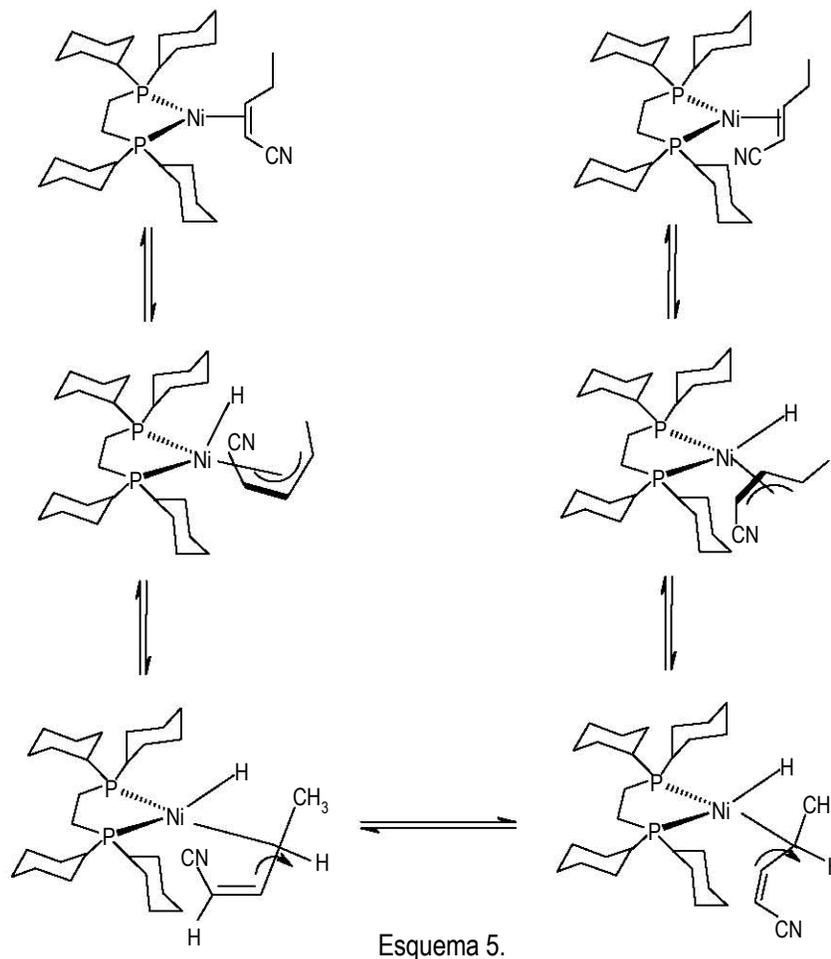
Fig 9 Espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  (región olefínica) a 30 min (a) y 12 horas (b) que evidencian la isomerización de *cis*- a *trans*- del nitrilo 2-PN y la formación del complejo **8** a partir de **7** en presencia de un exceso de *cis*-2PN.

La reacción de isomerización *cis-trans* puede ser explicada mediante una reacción de activación del enlace C-H, que da lugar a la formación de especies hidruro  $\pi$ -alilo (Esquema 5), sin embargo, estas especies intermedias no lograron ser detectadas en el experimento de RMN  $^1\text{H}$ .

El complejo **7'**  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-}i\text{cis-2PN})]$ <sup>10</sup> fue preparado de manera análoga a **7**, el cual muestra en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos dobletes centrados en  $\delta$  90.2 y 86.6 ( $^2J_{\text{P-P}} = 57.3\text{Hz}$ ) y que cual dio lugar a la formación de cristales adecuados para difracción de rayos-X, mediante un sistema THF/hexano. La estructura

10. La espectroscopia completa de RMN se presenta en el apéndice Figs. A15 y A16, pag 118.

molecular de **7'** se presenta en la Fig. 10 y los datos cristalográficos se encuentran en las tablas S6 a S10, (Anexo cristalográfico pág 171-178).



Los grupos etilo, CN del ligante *cis*-2PN y el átomo de níquel presentan desorden, el cual genera un segundo níquel (población aproximada del 50%) y una segunda orientación de los grupos -CN y etilo (población aproximada del 50%).

La estructura es similar a las reportadas para  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C- trans-crotonitrilo})]$  y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C- cis-crotonitrilo-BPh}_3)]$ .<sup>8</sup> Todos estos compuestos presentan una geometría cuadrada alrededor del centro de níquel (0). Las distancias del enlace C=C son prácticamente las mismas en los tres casos: 1.441(9) Å en el complejo **7'** y 1.441(4) y 1.442(5) Å en los complejos con *trans*- y *cis*-crotonitrilo, respectivamente. Las distancias de enlace Ni-C son también muy similares entre el complejo **7'** (1.959(2) y 1.968(6) Å) y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^2\text{-C,C- trans-crotonitrilo})]$  (1.949(2) Å).

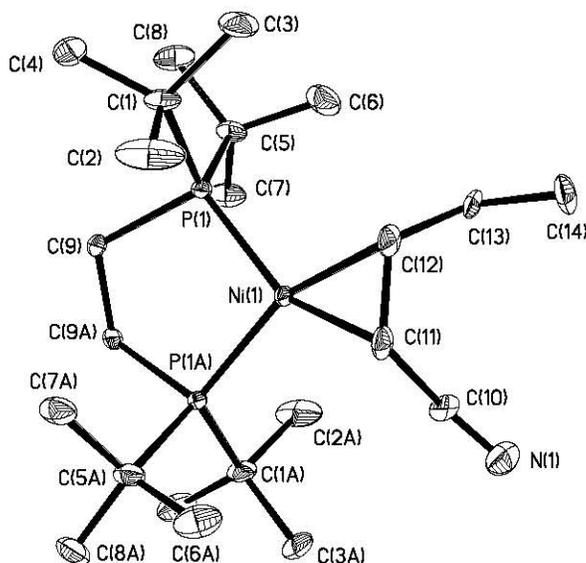


Fig. 10. Estructura molecular del complejo **7'** al 50% de probabilidad. Distancias de enlace seleccionadas en Å: Ni-P(1)(2.179 (18)), Ni-P(1A)(2.195(18)), C(11)-C(12) (1.441(9)), C(10)-N(1)(1.170(3)), Ni-C(11)(1.968(6)), Ni-C(12) (1.954(6)). Ángulos seleccionados en grados: P(1)-Ni(1)-P(1A) (92.5(4)), C(11)-Ni(1)-C(12) (43.1(3)).

#### 4.2.6 Estructura de Rayos-X de $[\text{Ni}(\text{dcype})(\text{CN})_2]$ (**9**).

A partir de las aguas madres de la reacción de isomerización de 2M3BN con  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  en tolueno- $d_8$ , se obtuvieron unos cubos cristalinos de color amarillo del complejo **9**, adecuados para estudios de difracción de rayos-X de cristal único (el producto de esta reacción fue confirmado por una reacción independiente entre  $[\text{Ni}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$  con NaCN. La estructura molecular es presentada en la Fig. 11 y los datos cristalográficos se encuentran en las tablas S11 a S17 (Anexo cristalográfico pág 179-191). La estructura muestra una geometría cuadrada alrededor del centro de Ni(II); las distancias y ángulos de enlace presentan similitudes con la estructura análoga de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CN})_2]$  reportada previamente.<sup>3</sup> El complejo **9** se cree que es formado en esta reacción cuando se pierde butadieno para producir el dicianocomplejo y el  $[\text{Ni}(\text{dcype})\text{H}_2]$ ; éste último, dada la eliminación reductora de  $\text{H}_2$ , hace que el fragmento  $[\text{Ni}(\text{dcype})]$  continúe reaccionando con el 2M3BN.

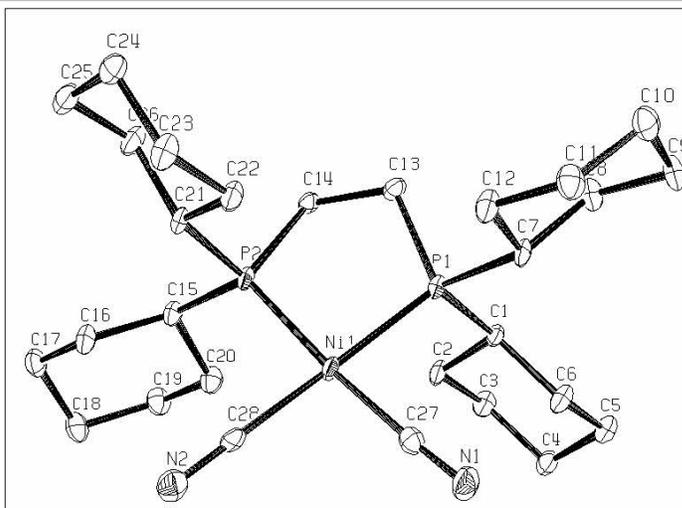


Fig. 11. Estructura molecular del complejo **9** al 50% de probabilidad. Distancias de enlace seleccionadas en Å: Ni1-C27 (1.871(4)), Ni1-C28 (1.879(4)), Ni-P1 (2.169(10)), Ni-P2 (2.166(11)), C27-N1 (1.151(5)), C28-N2 (1.144(4)). Ángulos de enlace seleccionados en grados: C27-Ni1-C28 (93.3(16)), C28-Ni1-P2(89.7(12)), C27,-Ni1-P1(88.7(11)), P1-Ni-P2(88.4(4)).

#### 4.3 Isomerización catalítica de 2M3BN.

Dado que el complejo  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  puede isomerizar 2M3BN a 3PN bajo condiciones estequiométricas, se estudió la isomerización del mismo sustrato usando proporciones catalíticas de  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\mu\text{-H})_2]$ . Los resultados usando un exceso de 110 equivalentes del sustrato 2M3BN se presentan en la Tabla 1.

Tabla1. Isomerización de 2M3BN usando complejos de Ni(0).

Precursor	t (hrs)	Conversión (%)	Rend. de 3PN(%)	Rend. de 4PN(%)	Rend. de E-2M2BN (%)	Otros Nitrilos** (%)
$[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$	1	68	0	0	57	11
$[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\mu\text{-H})_2]$	1	100	0	0	85	15
$[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]^{*11}$	192	100	39	22	36	3
$[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-4PN})]^{11}$	24	77	66	2	2	7

Sustrato:precursor=110:1. T=25°C, La conversión de 2M3BN y los rendimientos fueron obtenidos por CG-MS y confirmados por RMN  $^1\text{H}$ . \* Esta reacción fue evaluada usando una relación sustrato:precursor de 2:1 y THF como disolvente (1 mL). \*\* Principalmente Z-2M2BN y pequeñas cantidades de cis-2PN

11. Flores Gaspar, A. *Estudio de las reacciones de isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo con complejos del tipo [(P-P)Ni(η<sup>2</sup>-nitrilo)]*. Tesis de Licenciatura, UNAM. 2006.

En contraste con los resultados observados en las reacciones estequiométricas con el fragmento [Ni(dcype)] y el uso del complejo [Ni(dcype)( $\eta^2$ -C,C-4PN)] tanto en condiciones estequiométricas (100% conv. y 39% de 3PN y 22% de 4PN) como catalíticas (77% conv. y 66% de 3PN),<sup>11</sup> la isomerización catalítica de 2M3BN usando [Ni(dcype)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> como precursor, mostró que la selectividad hacia el nitrilo lineal 3PN disminuyó de manera drástica, ya que se produce preferentemente el isómero ramificado *E*-2M2BN. El uso del complejo [Ni(dtbpe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> que contiene una difosfina más voluminosa, dió lugar a un sistema catalítico más activo, pero de igual manera, se obtuvo como producto *E*-2M2BN. Por lo tanto, en ambos casos, a nivel catalítico, la ruptura de enlaces C-H es favorecida sobre la ruptura C-CN.

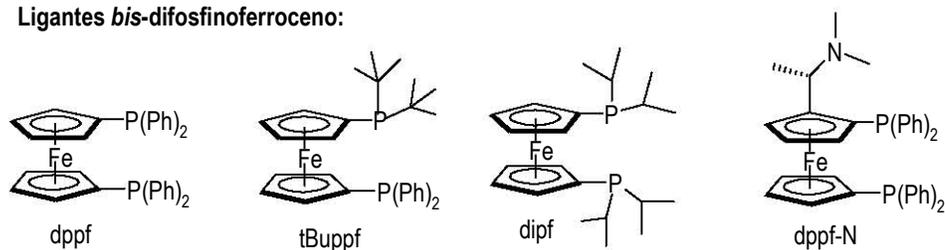
Considerando los resultados anteriores se concluye que los complejos que contienen ligantes difosfina donadores- $\sigma$  solamente isomerizan el 2M3BN a 3PN bajo condiciones estequiométricas y al usar condiciones catalíticas, se producen las cianoolefinas ramificadas conjugadas 2M2BN

#### **4.4 Isomerización catalítica de 2M3BN usando [Ni(COD)<sub>2</sub>] como precursor catalítico.**

De acuerdo a lo anterior, también se probaron diferentes ligantes bi y tridentados donadores- $\sigma$ /aceptores- $\pi$  los cuales presentaban diferencias electrónicas y estéricas tanto en los grupos puente que unen los átomos donadores, como en los átomos donadores, con la finalidad de favorecer la selectividad hacia la cianoolefina lineal. También en algunos de estos ligantes, presentaban un átomo donador el cual pudiera presentar cierta hemilabilidad de tal manera que también se favoreciera la linealidad de los productos de la reacción de isomerización. En todos los casos, se empleó como fuente de Ni(0) el complejo [Ni(COD)<sub>2</sub>], y la reacción de isomerización fue estudiada tanto en ausencia como en presencia de ácidos de Lewis. Todos los ligantes empleados se presentan en la Fig. 12.

De todos los sistemas probados, solamente los complejos de Ni(0) con ligantes *bis*-difosfinoferroceno, o aquellos que contienen la trifosfina TRIPHOS 2 ó la difosfina *rac*-BINAP produjeron resultados de interés en la isomerización catalítica de 2M3BN a la cianoolefina lineal 3PN a 100°C. Con todos estos ligantes ilustrados se realizaron estudios en disolución, así como determinaciones estructurales por difracción de rayos X de los compuestos alilo formados, en los casos en que se obtuvieron cristales adecuados.

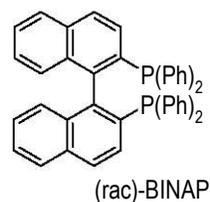
## Ligantes bis-difosfinoferroceno:



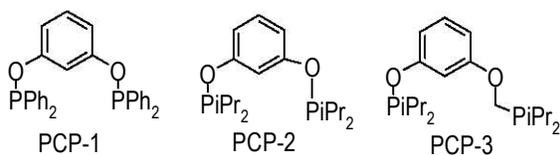
## Ligantes trifosfina:



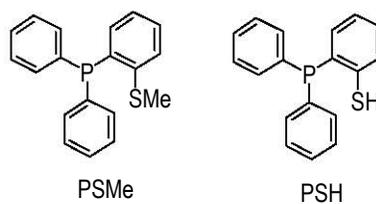
## Ligantes difosfina:



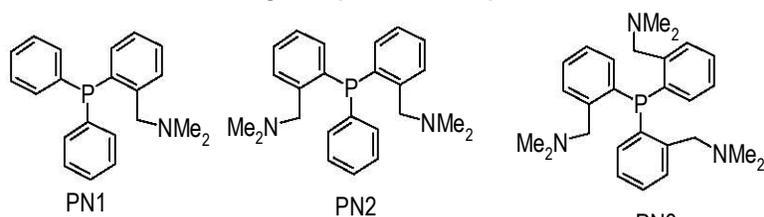
## Ligantes tipo pinza:



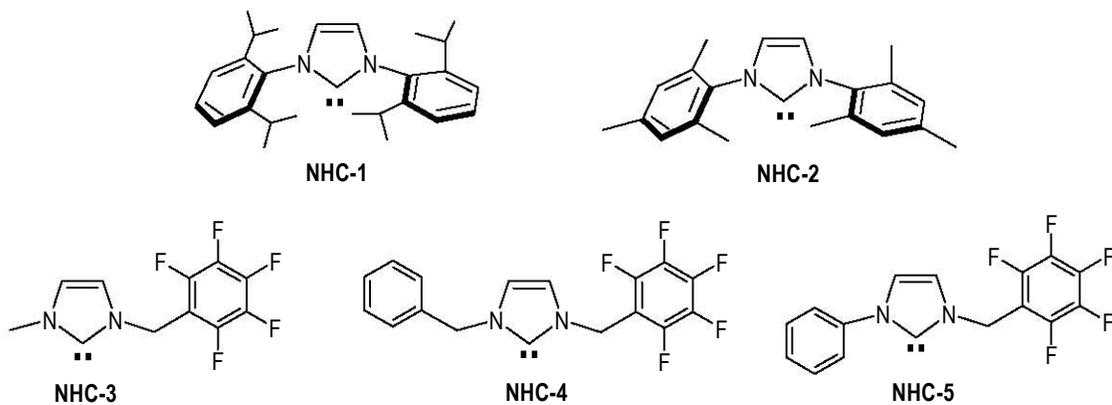
## Ligantes bidentados tipo PS:



## Ligantes polidentados tipo PN:



## Ligantes carbeno N-heterocíclicos:

Fig. 12 Ligantes empleados en la isomerización de 2M3BN usando  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  como precursor.

Los sistemas probados de Ni conteniendo ligantes difosfinito tipo pinza, y en particular el ligante PN1, isomerizaron el 2M3BN a los isómeros *E*- y *Z*-2M2BN. Los ligantes PN2 y PN3, así como los ligantes azufrados PSMe y PSH produjeron una inmediata descomposición de los sistemas catalíticos, dada la presencia de níquel metálico en el seno de la reacción.

El uso de complejos de Ni con los ligantes carbeno N-heterocíclicos, los cuales se esperaba produjeran buenos resultados hacia la olefina lineal, dada sus propiedades electrónicas donadoras- $\sigma$ /aceptoras- $\pi$ , sin embargo, en el caso de los ligantes NHC-1 y NHC-2, el 2M3BN fue isomerizado a 2M2BN, comportándose fundamentalmente como ligantes donadores- $\sigma$ . Al usarse condiciones estequiométricas, se observó la ruptura del enlace C-CN, al igual que ocurrió con las difosfinas alquílicas. Con los ligantes NHC fluorados también se observó inmediata descomposición de las especies catalíticas a níquel elemental.

Los resultados más importantes fueron los obtenidos con los ligantes bis-difosfinoferroceno usando  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  como precursor catalítico, los cuales se presentan a continuación. Caso especial fueron los resultados obtenidos con la trifosfina TRIPHOS, la cual en presencia de  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  isomeriza el 2M3BN a *Z*-2M2BN, pero también lleva a cabo una reacción de activación P-C, conducente a la desactivación del sistema catalítico. Dichos resultados se presentan en una sección aparte.

Los resultados antes mencionados se discuten en las siguientes secciones:

#### 4.4.1 Isomerización de 2M3BN empleando compuestos de Ni(0) y ligantes bis-difosfinoferroceno.

La isomerización de 2M3BN usando  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  como precursor catalítico y ligantes bis-difosfinoferroceno (Fig. 7) tanto en ausencia como en presencia de ácidos de Lewis,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{BET}_3$ , fue explorada a  $100^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 2-4.

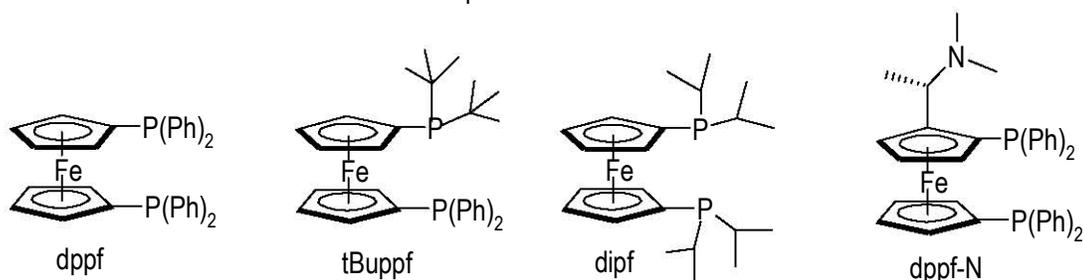
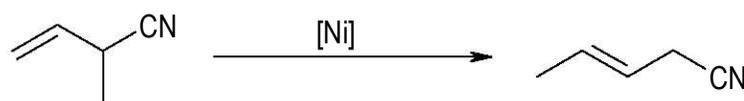


Fig. 7. Ligantes difosfinoferroceno empleados en la isomerización de 2M3BN.

Tabla 2. Isomerización de 2M3BN y ligantes *bis*-difosfino ferroceno.

Entrada	Sistema [Ni]	t(hrs)	Conversión (%)	Rend. de 3-PN (%)	Otros nitrilos*(%)
1	Ni-dppf	1	79	67	12
2	Ni-dppf	2	93	76	17
3	Ni-dppf	2.5	100	83	16
4	Ni-tBuppf	2.5	7	6	1
5	Ni-tBuppf	15	98	76	22
6	Ni-dipf	2.5	0	-	-
7	Ni-dipf	120	39	8	31
8	Ni-dppf-N	2.5	0	-	-
9	Ni-dppf-N	36	95	70	25

Proporción sustrato:[Ni(COD)<sub>2</sub>]:Ligante =110:1:1. T=100°C. La conversión de 2M3BN y los rendimientos fueron obtenidos por CG-MS y confirmados por RMN <sup>1</sup>H. \*Principalmente *E*-2M2BN y pequeñas cantidades de *cis*-2PN y *Z*-2M2BN.

El sistema catalítico más activo encontrado fue el formado entre [Ni(COD)<sub>2</sub>] y el ligante dppf, dando lugar a una conversión del 79% y un 67% de rendimiento de 3PN en una hora (Entrada 1, Tabla 2). Después de 2.5 horas, todo el sustrato fue convertido, con un rendimiento del 83% de 3PN (Entrada 3, Tabla 2). Este resultado es ligeramente mejor al reportado por el grupo de Sabo-Etienne usando PPh<sub>3</sub> bajo condiciones similares (96% de conversión, 3h, 81% de 3PN),<sup>1</sup> el cual se repitió, dando en nuestras manos y aparatos de reacción tan sólo 58% de rendimiento en forma sistemática. El sistema Ni-dppf también mejora en términos de actividad y selectividad el sistema catalítico reportado por Vogt empleando como ligante la difosfina DPEphos;<sup>12</sup> en dicho trabajo solamente se describe que la reacción fue seguida hasta un 75% de conversión, pero el valor preciso del rendimiento obtenido de la cianoolefina lineal no es reportado, ni tampoco se informa de la formación de productos adicionales. Al repetir los experimentos, bajo las mismas condiciones, la reacción fue seguida hasta lograr un 90% de conversión, lo cual se logra en un tiempo de 16 horas, con un rendimiento de 82% de 3PN y un 8% de otros nitrilos (3:1, *cis*-2-pentenitrilo:*Z*-2-metil-2-butenitrilo).

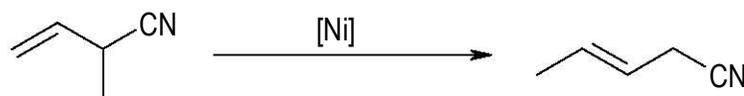
Al modificar las propiedades electrónicas de los átomos de fósforo, se observó una disminución en la actividad catalítica cuando se pasó de un ligante donador-σ / aceptor-π, como dppf, a un donador-σ más fuerte, como lo es el ligante tBuppf (Entradas 4 y 5, Tabla 2). El efecto fue todavía más dramático en el caso del ligante dipf, el cual contiene sustituyentes alquilo en ambos átomos de fósforo (Entradas 6 y 7, Tabla 2). El hecho de que uno de los anillos de ciclopentadienilo se encuentre sustituido con un grupo electrodonador,

12. Wilting, J., Müller, C., Hewat, A. C., Ellis, D. D., Tooke, D. M., Spek, A. L., Vogt, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 13.

como en el ligante dppf-N (donador- $\sigma$  / aceptor- $\pi$ ) provocó también una disminución en la actividad del sistema, comparado con el ligante dppf carente de dicha sustitución. De manera general, la selectividad de los sistemas conduce a dar bajos rendimientos de 3PN cuando un sustituyente donador- $\sigma$  se encuentra presente en el ligante. En el caso del ligante tBuppf, el cual contiene susituyentes alquilo y arilo en los átomos de fósforo, el rendimiento y selectividad hacia el producto lineal fueron ligeramente afectados, comparados con el sistema con dppf.

Cuando se empleó  $ZnCl_2$  como cocatalizador, la actividad de estos sistemas catalíticos fue afectada (Tabla 3). En el caso de cuando se usa el sistema Ni-dppf, la conversión total se alcanzó hasta después de 5 horas de reacción (Entradas 1 y 2, Tabla 3). Nuevamente, como se mencionó con anterioridad, los ligantes que contienen sustituyentes alquilo en ambos átomos de fósforo dieron bajas actividades (logrando conversión total hasta después de 144h, entradas 5 y 6, Tabla 3); el sistema Ni-dppf-N fue el menos afectado, sin embargo, se produjeron los isómeros indeseables como productos mayoritarios (100% conv., 15h, Entrada 7, Tabla 3). Al alcanzar el equilibrio, la selectividad del sistema Ni-tBuppf fue superior a la alcanzada por el sistema Ni-dppf, con un 70% de 3PN (Entrada 4, Tabla 3), mientras solo se obtuvo un 54% con éste último sistema (Entrada 2, Tabla 3).

**Tabla 3. Isomerización de 2M3BN y ligantes bis-difosfino ferroceno y  $ZnCl_2$  como cocatalizador.**

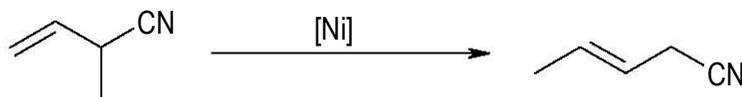


Entrada	Sistema [Ni]	t(hrs)	Conversión (%)	Rend. de 3-PN (%)	Otros nitrilos*(%)
1	Ni-dppf	1	0	-	-
2	Ni-dppf	5	100	54	46
3	Ni-tBuppf	15	8	3	5
4	Ni-tBuppf	144	100	70	30
5	Ni-dipf	15	18	0	18
6	Ni-dipf	144	100	14	86
7	Ni-dppf-N	15	100	9	91

Proporción sustrato:[Ni(COD)<sub>2</sub>]:Ligante:ácido de Lewis=110:1:1:1. T=100°C. La conversión de 2M3BN y los rendimientos fueron obtenidos por CG-MS y confirmados por RMN <sup>1</sup>H. \*Principalmente E-2M2BN y pequeñas cantidades de cis-2PN y Z-2M2BN.

El uso de  $\text{BEt}_3$  como co-catalizador en las reacciones catalíticas de isomerización de 2M3BN produjo en el sistema Ni-dppf que la actividad disminuyera de manera aun más drástica en comparación a cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de ácidos de Lewis o se emplea  $\text{ZnCl}_2$ , logrando únicamente un 10% de conversión después de 120 horas de reacción (Entrada 2, Tabla 4). Sin embargo, en el caso de los otros sistemas catalíticos (Entradas 3-8), produjo mejoras en la actividad, donde el mejor resultado fue logrado con el sistema Ni-dppf-N (entradas 7 y 8, Tabla 4), esto es, la presencia de un grupo electrodonador unido al anillo de ciclopentadienilo en un ligante donador- $\sigma$  / aceptor- $\pi$  favorece la actividad cuando se usa  $\text{BEt}_3$ . En el caso del sistema Ni-tBuppf se produjo un incremento en la selectividad hacia el producto lineal, logrando un 80% de rendimiento (Entrada 4, Tabla 4), en comparación a las obtenidas en ausencia de ácidos de Lewis o con el uso de  $\text{ZnCl}_2$ . Cuando solamente se encuentran sustituyentes  $\sigma$ -donadores unidos a ambos átomos donadores, la selectividad favoreció la formación de Z-2M2BN y sólo un 5% del producto lineal fue obtenido.

**Tabla 4. Isomerización de 2M3BN y ligantes bis-difosfino ferroceno y  $\text{BEt}_3$  como cocatalizador.**



Entrada	Sistema [Ni]	t(hrs)	Conversión (%)	Rend. de 3-PN (%)	Otros nitrilos*(%)
1	Ni-dppf	15	0	-	-
2	Ni-dppf	120	10	7	3
3	Ni-tBuppf	15	26	22	4
4	Ni-tBuppf	36	100	80	20
5	Ni-dipf	15	15	2	13
6	Ni-dipf	40	100	5	95
7	Ni-dppf-N	15	91	71	20
8	Ni-dppf-N	15	97	72	25

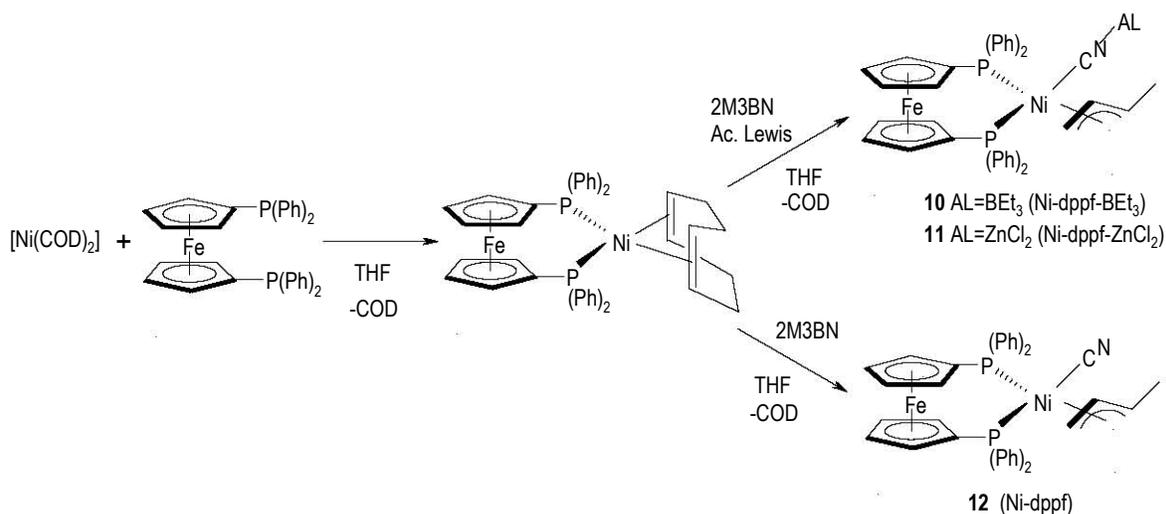
Proporción sustrato:[Ni(COD)<sub>2</sub>]:Ligante:ácido de Lewis=110:1:1:1. T=100°C. La conversión de 2M3BN y los rendimientos fueron obtenidos por CG-MS y confirmados por RMN <sup>1</sup>H. \*Principalmente E-2M2BN y pequeñas cantidades de cis-2PN y Z-2M2BN.

#### 4.5 Estudios realizados con los complejos con ligantes bis-difosfinoferroceno derivados de la activación del enlace C-CN en 2M3BN.

Debido a su importancia en catálisis, se sintetizaron y caracterizaron los complejos organometálicos intermediarios en la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN con los ligantes bis-difosfinoferroceno; la caracterización de las especies se realizó en disolución por RMN heteronuclear y en el caso de dos de ellos, por difracción de rayos-X de monocristal. Por simplicidad, primero se discutirán los resultados encontrados con los complejos alilo formados con el ligante dppf, para posteriormente abordar los resultados obtenidos con los demás complejos.

#### 4.5.1. Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante dppf.

Los complejos se prepararon mediante la reacción de  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  con un equivalente de dppf en disolución de THF, produciendo un cambio de color instantáneo de amarillo a naranja. El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $d_8$  reveló la presencia de un singulete en 33.0 ppm asignado al complejo  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{dppf})]$ . La adición de una disolución equimolar de 2M3BN y el correspondiente ácido de Lewis ( $\text{BEt}_3$  o  $\text{ZnCl}_2$ ) o un equivalente de 2M3BN, da lugar a la formación de los complejos alilo **Ni-dppf- $\text{BEt}_3$** , **10**, **Ni-dppf- $\text{ZnCl}_2$** , **11** y **Ni-dppf**, **12** (Esquema 6).



El espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **10** en THF- $d_8$  muestra a temperatura ambiente una señal muy ancha centrada en  $\delta$  20.9, indicativa de un proceso de intercambio, que al enfriar la muestra a  $-60^\circ\text{C}$  decoalesce para dar dos dobletes centrados en  $\delta$  34.4 y 10.5 ( $^2J_{\text{P-P}} = 32.9\text{Hz}$ ) (Fig. 13). La energía de activación asociada a este proceso, asignada a la rotación del grupo alilo, fue estimada en 11.0 kcal/mol<sup>13</sup> la cual es casi la mitad del valor reportado para complejos alilo catiónicos de Níquel en configuración  $d^8$ , los cuales, al presentar una geometría cuadrada, se encuentran más impedidos energéticamente para llevar a cabo dicho proceso de intercambio.<sup>14</sup>

13. El valor de  $\Delta G^\ddagger$  se calculó empleando la siguiente ecuación:  $\Delta G^\ddagger = R(10^{-3})T_c[22.96 + \ln(T_c/\Delta\nu)]$  donde R (1.98cal/mol K) es la constante de los gases,  $T_c$  es la temperatura de coalescencia en Kelvin y  $\Delta\nu$  es la diferencia de desplazamientos químicos expresados en Hz. Véase Brawn, S., Kelnowski, H.-O., Berger, S., *100 and more basic NMR experiments. A practical course*. WHC. **1996**, Weinhein, Germany.

14. Strautch, J. W., Kehr, G. and Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 249.

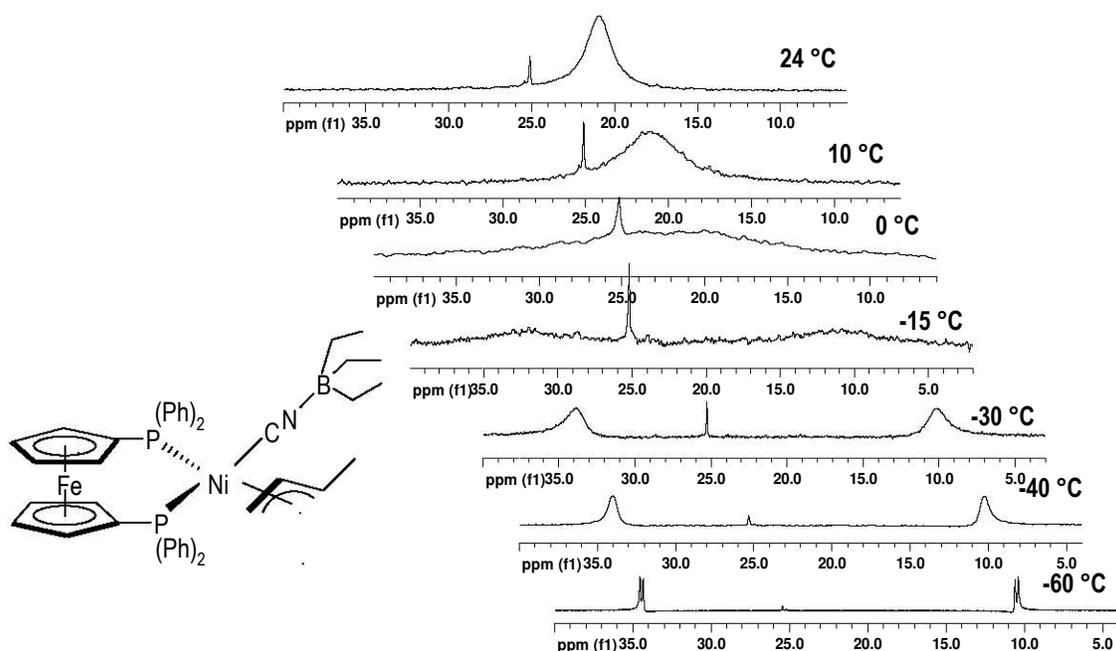


Fig. 13. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) a temperatura variable del complejo **Ni-dppf-BEt<sub>3</sub>**, **10**.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo **Ni-dppf-BEt<sub>3</sub>** (Apéndice Fig A17, pág. 119). muestra una señal para cada grupo protonado del ligante alilo a temperatura ambiente:  $\delta$  4.83 (pq, CH central), 2.90 (m, CHMe), 2.98(m, CHH), 1.51 (m, CHH), y 1.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=5.1\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>). La unión del BEt<sub>3</sub> al fragmento CN fue confirmada por desplazamiento a campo alto de las señales de los grupos etilo a  $\delta$  0.63 (BCH<sub>2</sub>) and 0.09 (CH<sub>3</sub>).<sup>15</sup> El espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para **Ni-dppf-BEt<sub>3</sub>** (Apéndice Fig A19, pág. 120) muestran las señales relevantes las cuales fueron asignadas como se describe a continuación: el ligante alilo aparece en  $\delta$  98.4 (CH central), 86.6 (CHMe), 52.2 (CH<sub>2</sub>) y 15.7 (CH<sub>3</sub>); el ligante CN da una señal en 142.2 ppm y los carbonos de los grupos etilo del BEt<sub>3</sub> producen resonancias en  $\delta$  20.8 (CH<sub>2</sub>) y 11.2 (CH<sub>3</sub>).

Se obtuvieron cristales adecuados para determinación de rayos-X del complejo **10**, a partir de la mezcla de reacción catalítica usando BEt<sub>3</sub>, los cuales fueron obtenidos tras enfriar la mezcla a  $-35^\circ\text{C}$  dentro de la caja seca. La estructura molecular del complejo **Ni-dppf-BEt<sub>3</sub>** se muestra en la Fig.14, y los datos cristalográficos se encuentran en las tablas S17 a S21, (Anexo cristalográfico, pág 192-203). La estructura muestra al isómero *syn* del complejo alilo y presenta una geometría pseudotetraédrica alrededor del centro de Ni(II), como se observa para la estructura reportada de  $[\text{Ni}(\text{DPEphos})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN-ZnCl}_2\text{-EtOH})]$ ,<sup>12</sup> en

15. El BEt<sub>3</sub> libre en THF- $d_8$  da resonancias en 1.02 ppm (CH<sub>2</sub>) y 0.95 (CH<sub>3</sub>) ppm, respectivamente.

contraste con lo reportado para  $[\text{Ni}(\text{dppb})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$ ,<sup>1</sup>  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-alilo})(\text{CN-BPh}_3)]$ ,<sup>8</sup> y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-alilo})(\text{CN})]$ ,<sup>16</sup> descritas como pirámides de base cuadrada alrededor del centro metálico, con el ligante CN ocupando la posición apical. Las distancias de enlace en el complejo **10** están de acuerdo a las encontradas en estructuras muy similares. Un hecho notable de la estructura, es que no se observa un efecto sustancial en las distancias o ángulos de enlace debido a la coordinación del ácido de Lewis al fragmento CN, lo que ayudaría a explicar la baja actividad del este complejo en catálisis. La distancia C-N sin ácidos de Lewis es 1.17 Å en  $[\text{Ni}(\text{dppb})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$ <sup>1</sup> y 1.146 Å en  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-alilo})(\text{CN})]$ ,<sup>16</sup> mientras que en el complejo **Ni-dppf-BEt<sub>3</sub>** es 1.144 Å. Esta distancia es también similar a la reportada para  $[\text{Ni}(\text{DPEphos})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN-ZnCl}_2 \cdot \text{EtOH})]$  (1.15 Å)<sup>12</sup> y  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-alilo})(\text{CN-BPh}_3)]$  (1.1517 Å).<sup>8</sup> Tampoco se encontró diferencia alguna en la distancia Ni-CN, siendo ésta de  $1.894 \pm 0.001$  Å en **10** y en las estructuras de los complejos  $[\text{Ni}(\text{dppb})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$ <sup>1</sup> y  $[\text{Ni}(\text{DPEphos})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN-ZnCl}_2 \cdot \text{EtOH})]$ .<sup>12</sup>

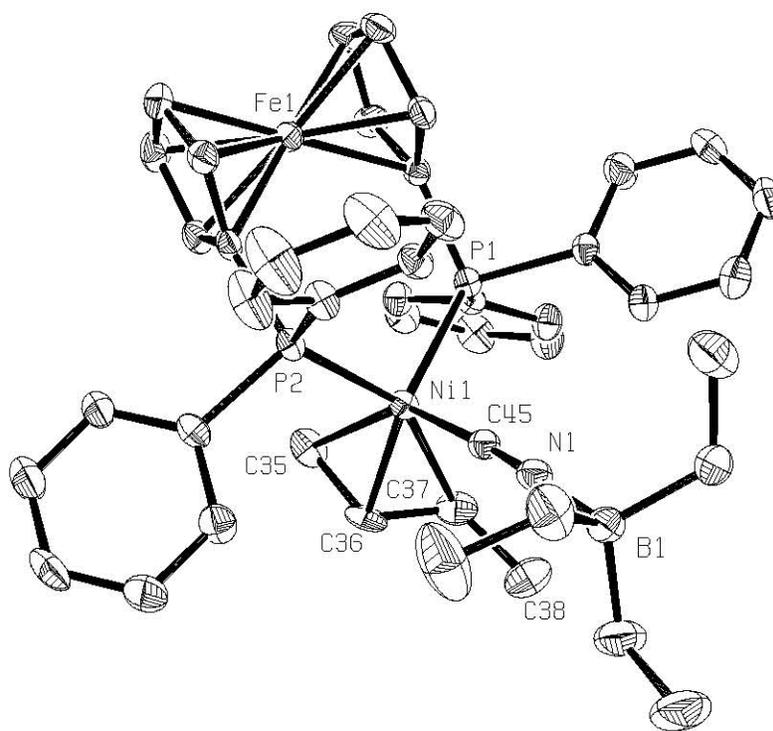


Fig. 14. Estructura molecular del complejo **10** al 30% de probabilidad. Distancias de enlace seleccionadas en Å: Ni-P1(2.331(14)), Ni-P2 (2.214(14)), Ni-C45(1.898(5)), Ni-C35(2.075(4)), Ni-C36(2.007(5)), Ni-C37(2.150(5)), C35-C36(1.409(7)), C36-C37(1.387(8)), C37-C38(1.517(8)). Ángulos seleccionados en grados: P1-Ni-P2(105.2(5)), P1-Ni-C45(109.5(14)), P2-Ni-C45(96.0(14)).

16. Brunkan, N. M., Jones, W. D., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, 77.

En el caso del complejo **Ni-dppf-ZnCl<sub>2</sub>**, **11**, el espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente muestra dos señales anchas traslapadas centradas aproximadamente en 24.6 y 23 ppm, indicativas de un procesos de intercambio, también dos dobletes finos en 24.5 y 23.1 ppm (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 19.5Hz) (Fig. 15). Al enfriar la muestra a 0°C, las señales anchas traslapadas comienzan a afinarse, dando lugar a dos señales en δ 25.4 y 22.5. En el intercambio lento, a -60°C, resultan dos dobletes en δ 25.7 y 22.3 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 20.1Hz, 70%), además de los dos dobletes observados originalmente a temperatura ambiente (δ 24.5 y 23.1, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 19.5Hz, 30%) que no presentan cambio alguno. Los dos dobletes involucrados en el proceso dinámico, pueden asignarse al isómero *syn* del complejo alilo, basado en la estructura de rayos-X del complejo **Ni-dppf-BEt<sub>3</sub>**, el cual presenta rotación al aumentar la temperatura. Los dobletes que no presentan cambios, pueden ser asignados a a la especie catiónica [Ni(dppf)(σ-alil-Me)]<sup>+</sup> la cual en principio puede ser menos fluxional al ser un complejo d<sup>8</sup> cuadrado, teniendo el cianuro fuera de la esfera de coordinación debido a la remoción por el ácido de Lewis.<sup>8</sup>

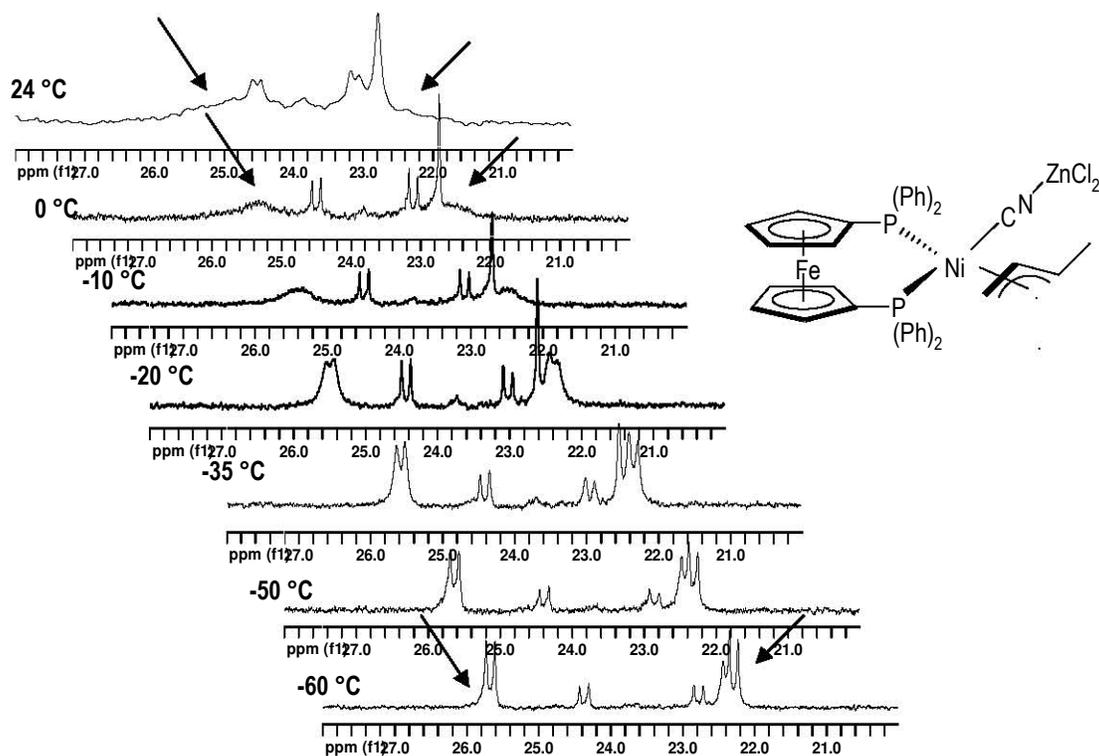
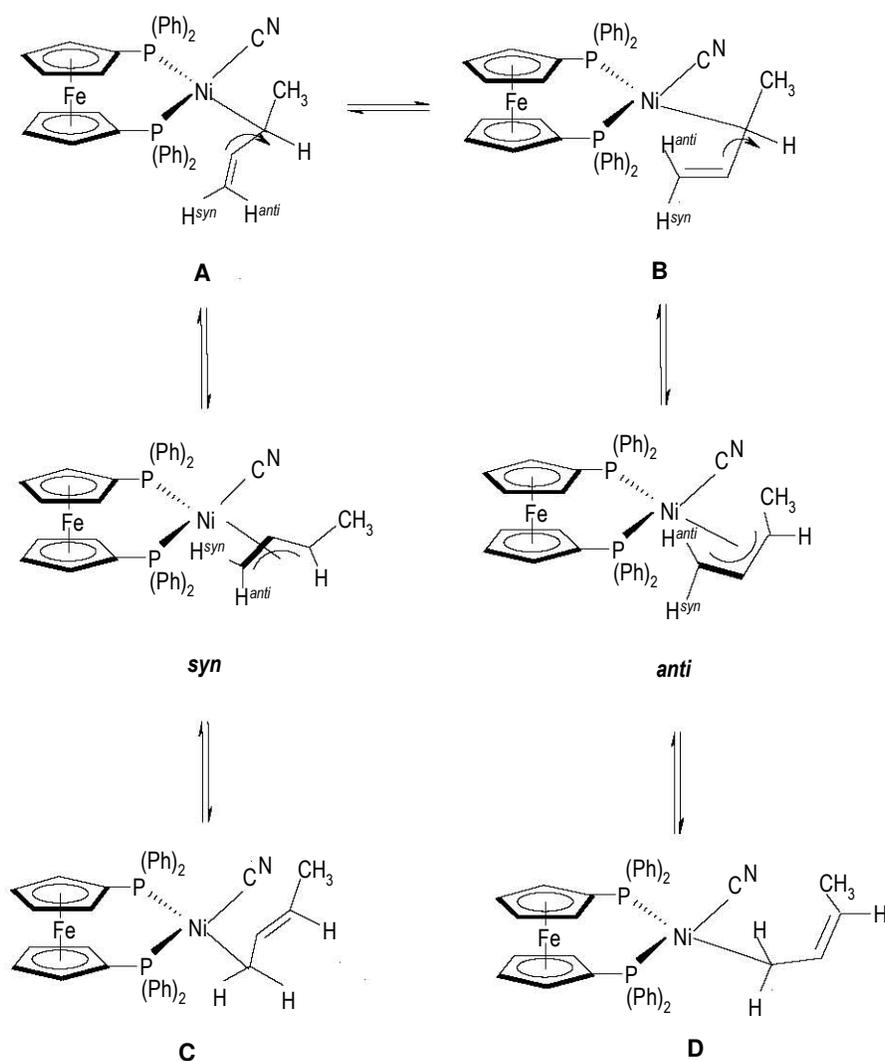


Fig. 15. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a temperatura variable del complejo **Ni-dppf-ZnCl<sub>2</sub>**, **11**. La señal en 22.8 ppm es una impureza.

De acuerdo con la descripción anterior, el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo **Ni-dppf-ZnCl<sub>2</sub>** (Apéndice Fig. A22, pág. 122) a temperatura ambiente, muestra dos conjuntos de señales para cada protón alílico, con resonancias localizadas en  $\delta$  5.81 y 5.55 (m, CH central), 3.35 y 3.05 (m, CHMe), 2.63 y 2.55 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=14.1\text{Hz}$ , CHH), 1.63 y 1.61 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=13.3\text{Hz}$ , CHH), y 1.72 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=6.6\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>) y 1.4 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=7.2\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>). En contraste, el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente (Apéndice Fig. A23, pág. 122) muestra sólo una resonancia para cada carbono alílico en  $\delta$  88.4 (CH central), 69.6 (CHMe), 51.5 (CH<sub>2</sub>) y 20.5 (CH<sub>3</sub>); la resonancia para el CN se localiza en 144 ppm.

La falta de actividad catalítica de los complejos **10** y **11** en la isomerización de 2M3BN, es consistente con la habilidad del  $\text{BEt}_3$  y  $\text{ZnCl}_2$  para estabilizar los complejos alilo tras la coordinación al fragmento CN. Esta coordinación resulta sumamente estable e inhibe el regreso del cianuro al fragmento alilo para la formación de 3PN.

Por otro lado, el complejo **12**, **Ni-dppf** presenta en el espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $d_8$  a temperatura ambiente, varias señales en el intervalo de  $\delta$  20-6-11.3, las cuales no cambiaron al enfriar la muestra a  $-60^\circ\text{C}$  (Apéndice Fig. A27, pág. 125). Un comportamiento similar fue observado por RMN  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente. El experimento COSY ayudo a proponer la existencia de los conformeros *anti* y *syn* para los complejos ciano alilo en una relación 1:1 (Apéndice Fig. A26, pág. 124), formados por el mecanismo de isomerización  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi^5$  (Esquema 7) Sin embargo, no se descarta la co-formación de las especies A, B, C o D en el mismo proceso de isomerización.

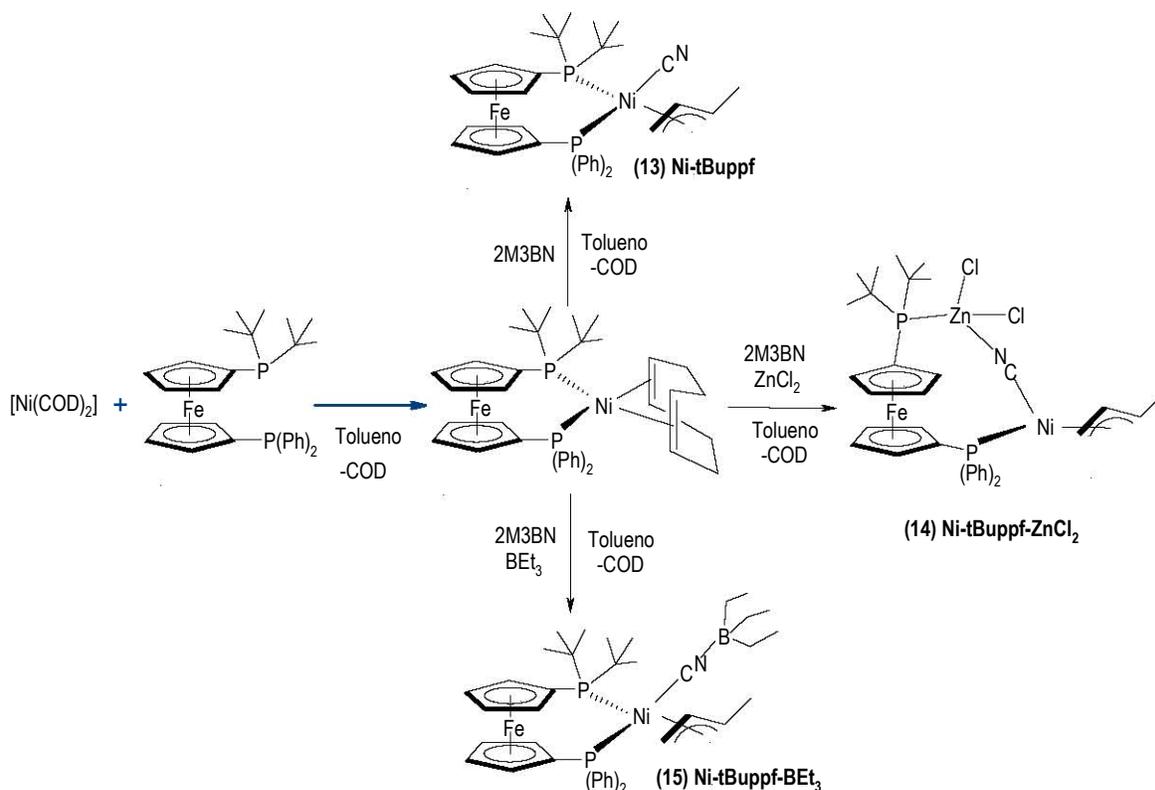


Esquema 7

De acuerdo con la existencia de al menos dos especies en disolución, se observan dos resonancias para cada tipo de protón alílico ubicadas en  $\delta$  4.82 y 4.71 (*CH* central), 4.19 y 4.15 (*CHMe*), 2.77 y 2.66 (*CHH*), 1.77 y 1.68 ( $CH_3$ ), y 1.55 y 1.44 (*CHH*) (Apéndice Fig.25, pág. 124), lo cual fue corroborado mediante espectroscopia de RMN  $^{13}C\{^1H\}$ , donde dos señales para cada carbono del ligante alilo fueron detectadas ( $\delta$  112.7 y 111.7 (*CH* central), 85.3 y 82.7 (*CHMe*), 48.9 y 47.3 ( $CH_2$ ), y 18.7 y 17.8 ( $CH_3$ )). El ligante CN dio una señal ancha en 145.6 ppm (Apéndice Fig. A28, pág. 124).

#### 4.5.2. Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante tBuppf.

La reacción de  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  con un equivalente de la difosfina tBuppf en disolución de tolueno resultó en un inmediato cambio de color de amarillo a café-verdoso, para dar lugar a la formación del compuesto quelato  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{tBuppf})]$ . La adición de un equivalente de 2M3BN o una disolución equimolar de 2M3BN/ácido de Lewis ( $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{BEt}_3$ ) en tolueno, da lugar a la formación de los complejos **Ni-tBuppf**, **13**, **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>**, **14** y **Ni-tBuppf-BEt<sub>3</sub>**, **15** (Esquema 8). Los complejos fueron caracterizados por RMN heteronuclear y en el caso del complejo **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>**, **14** por difracción de rayos-X de monocristal. Los resultados se describen a continuación.



Esquema 8

En el espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **Ni-tBuppf** (**13**) a temperatura ambiente, se observan dos señales anchas, una centrada en  $\delta$  28.7 y otra muy ancha centrada en  $\delta$  -2.0 (Fig 16). A  $-50^\circ\text{C}$ , la señal en  $-2.0$  ppm no es observada, y a  $-80^\circ\text{C}$  se observa en el espectro una señal ancha en  $\delta$  -16.5, desplazamiento químico muy cercano al del fragmento fosfina aromática en el ligante tBuppf libre ( $-20.5$  ppm para el fragmento  $\text{PPh}_2$  y  $23.0$  ppm para el fragmento  $\text{P}^i\text{Bu}_2$ ). La señal más intensa, a  $-80^\circ\text{C}$  da lugar a un multiplete. Este comportamiento en disolución es asignado a la presencia de al menos cuatro especies en disolución:

el primer par corresponde a dos complejos alilos (*syn* y *anti*) en los cuales, ambos fósforos se encuentran coordinados al centro de Ni (parte central, Esquema 9), los cuales son tentativamente asignados a la señal intensa centrada en 28.7 ppm del espectro a 25°C. El segundo par de especies pueden ser asignados a los complejos alilo (*syn* y *anti*) en equilibrio, y en los cuales, solamente el fragmento fosfina con sustituyentes alquilo está coordinado al níquel y el fragmento fosfino aromático permanece libre (extremos, Esquema 9); lo anterior se asigna a la señal ancha centrada en -2.0 ppm observada a temperatura ambiente y desplazada a -16 ppm al disminuir la temperatura a -80°C.

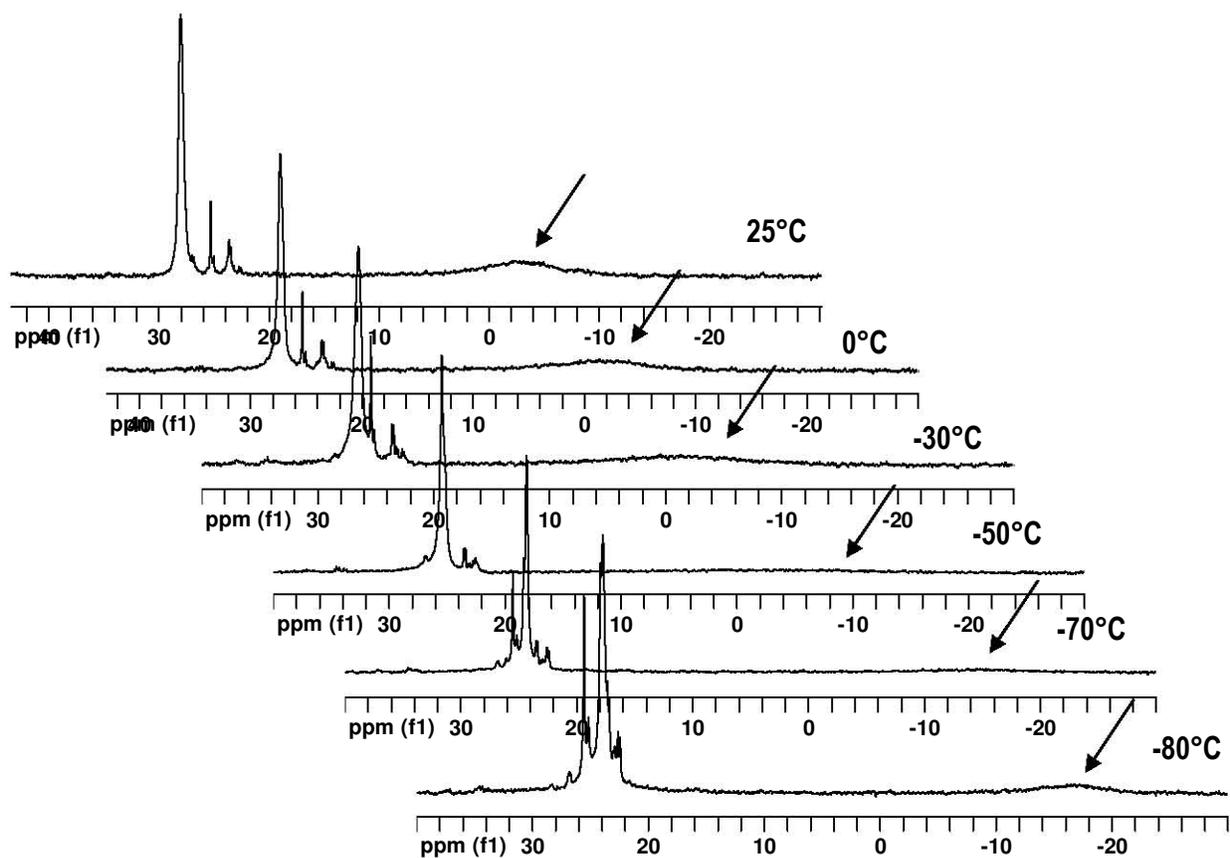
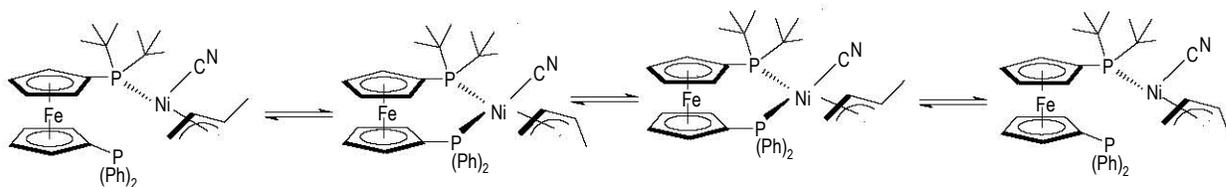


Fig 16. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) a temperatura variable del complejo Ni-tBuppf.



Esquema 9

Considerando los desplazamientos químicos del ligante tBuppf libre antes citados, se propone que la difosfina puede presentar un comportamiento hemilábil en disolución, lo cual representa un paso importante durante la reacción catalítica de isomerización de 2M3BN al nitrilo lineal 3PN, debido a que en el caso del ligante tBuppf, se obtiene un 98% de conversión y una selectividad de 76% hacia el nitrilo lineal. Más evidencia estructural que sustenta el comportamiento hemilabil fue obtenida a partir del complejo **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>** (*vide infra*).

El espectro de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR del complejo **Ni-tBuppf** (Apéndice Fig. A 31, pág. 128) muestra dos señales para cada carbono de ligante alilo, localizados en  $\delta$  114.1 y 109.6 (CH central), 101.3 y 87.2 (CHMe), 56.5 y 36.9 (CH<sub>2</sub>), y 20.4 y 18.9 (CH<sub>3</sub>). El ligante CN da una sola señal ancha en  $\delta$  139.3. En contraste el espectro de RMN <sup>1</sup>H en THF-*d*<sub>8</sub>, (Apéndice Fig. A28, pág. 127) muestra una sola señal para cada protón alílico:  $\delta$  5.11 (CH central), 3.73 (CHMe), 1.73 (CH<sub>3</sub>), 1.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=11.7 Hz, CHH) y 1.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=11.7 Hz, CHH).

En el caso del complejo **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>** se lograron obtener cristales adecuados para determinación estructural por difracción de rayos-X, mediante un sistema de difusión hexano/tolueno. La estructura molecular de **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>** se muestra en la Fig. 17, y los datos cristalográficos se encuentran en las tablas S22 a S26, (Anexo cristalográfico, pág. 204-215).

La estructura muestra que sólo el fragmento fosfina con sustituyentes arilo se encuentra coordinada al níquel, mientras que el fragmento fosfina con sustituyentes alquilo está coordinado al Zn, que a su vez, está enlazado con el átomo de nitrógeno del CN que une el carbono con el Níquel, formando un macrociclo heterotrimetalico. Un hecho trascendental es que esta es la primera estructura en la cual se utiliza un ácido de Lewis en la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN, en donde la difosfina se encuentra coordinada al Ni y también al ácido de Lewis donde el CN, actúa como un puente entre el Ni y el Zn, a diferencia de las demás estructuras de rayos-X anteriormente reportadas en sistemas análogos<sup>12</sup> o presentados en el presente trabajo de tesis (Fig 14). Esta estructura es evidencia de la hemilabilidad del ligante P-donador, como se propuso anteriormente, comportándose como un ligante monodentado o bidentado durante la reacción catalítica de isomerización del 2M3BN hacia 3PN, permitiendo durante la misma, la entrada y salida de moléculas del sustrato, producto y disolvente de la esfera de coordinación del níquel, contribuyendo a la selectividad del sistema catalítico, ya que en este caso, se obtiene un rendimiento del 70% del nitrilo lineal con total conversión del sustrato.

La estructura obtenida corresponde al conformero *syn* del complejo alilo; la geometría alrededor del centro de Ni en **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>** es cuadrada, mientras que en el átomo de Zn es tetraédrica. No se puede hacer una comparación directa con otras estructuras, en particular debido al desorden mostrado en el fragmento alilo, el cual fue refinado en dos posiciones, en una relación 56.1(11)% a 43.9(11)%. El resto de las distancias y ángulos de enlace son, en general, similares a aquellas observadas en el complejo cuadrado de níquel [Ni(dippe)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> cercanamente relacionado,<sup>8</sup> sin embargo, la mayoría de las distancias Ni-C en el fragmento alilo en el complejo **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>** (Ni-C32 (2.012(8)), Ni-C33 (2.013(9)), Ni-C34 (2.073(9)) son ligeramente más cortas que en los complejos [Ni(dppb)( $\eta^3$ -1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (2.064(6), 1.970(6), 2.130(6)),<sup>1</sup> [Ni(DPEphos)( $\eta^3$ -1-Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-ZnCl<sub>2</sub>-EtOH)] (2.067(3), 2.000(3), 2.148(3))<sup>12</sup> y [Ni(dppf)( $\eta^3$ -1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-BEt<sub>3</sub>)] (**10**) (2.075(4), 2.007(5), 2.150(5)).

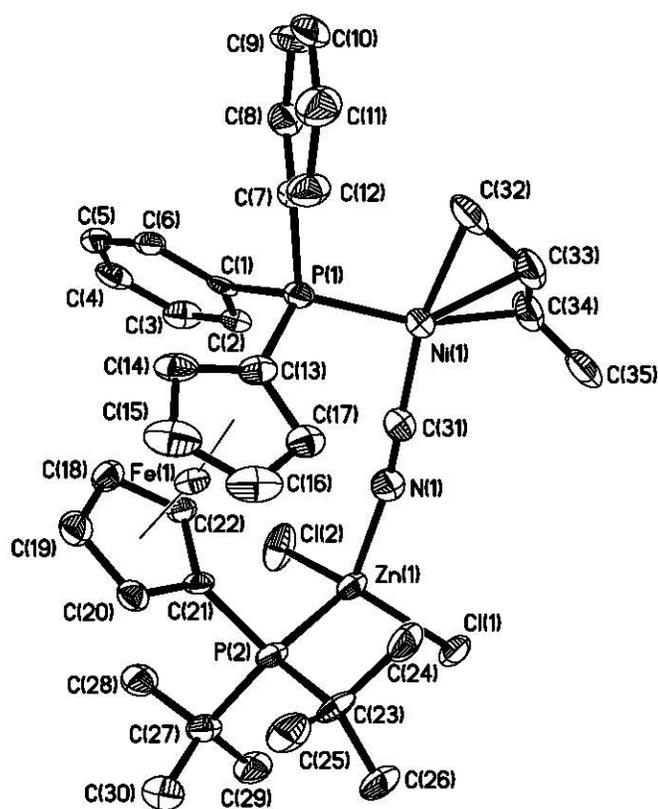


Fig. 17. Estructura molecular del complejo **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>** al 50% de probabilidad. El disolvente de cristalización ha sido omitido por claridad. Distancias de enlace seleccionadas en Å: Ni-P1(2.179(19)), Zn-P2(2.452(2)), Ni-C32(2.012(8)), Ni-C33(2.013(9)), Ni-C34(2.073(9)), Ni-C31(1.859(8)), C32-C33(1.360(2)), C33-C34(1.418(14)), C34-C35(1.419(14)), N-C31(1.157(8)). Ángulos seleccionados en grados: P1-Ni-C32(93.6(3)), P1-Ni-C31(99.5(2)), C31-Ni-C34(94.5(4)), P2-Zn-N(105.07(17)), N-Cl1(108.24(17)), N-Zn-Cl2(104.(18)).

Lo anterior también fue corroborado por los estudios de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura variable (Fig. 18). A  $25^\circ\text{C}$  se observan dos señales anchas centradas en 21.1 y 14.8 ppm y al disminuir la temperatura a  $-30^\circ\text{C}$  la primera se resuelve para producir dos singuletes centrados en 21.2 y 20.8 ppm y cuatro señales pequeñas en 23.6, 22.3, 20.5 y 20.2 ppm, siendo el  $\Delta G^\ddagger = 14.4 \text{ kcal/mol}$ ,<sup>13</sup> el cual se asigna a la isomerización *syn-anti* del fragmento alilo, la cual es muy similar a la determinada en otros complejos alilo cuadrados.<sup>8</sup> A  $-50^\circ\text{C}$ , la segunda señal decae produciendo dos singuletes centrados en 13.7 y 13.6 ppm y una señal pequeña centrada en 13.4 ppm. No se detectaron más cambios en la multiplicidad a  $-80^\circ\text{C}$ .

De acuerdo a esta evidencia, la señal en 21.1 ppm a temperatura ambiente, se asigna al fragmento fosfino aromático coordinado al níquel en **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>**, y las señales en 21.2 y 20.8 ppm a  $-30^\circ\text{C}$  están asociadas a los isómeros *syn* y *anti* del fragmento alilo, en una relación 70:30 aproximadamente y las resonancias pequeñas en 23.6, 22.3, 20.5 y 20.2 a las otras especies involucradas en el proceso de isomerización vía el mecanismo  $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$ .<sup>5</sup> La señal centrada en 14.8 ppm, también a temperatura ambiente, se asignó al fragmento fosfino alquílico coordinado al Zn, que a baja temperatura dificilmente provoca diferencias entre los isómeros *syn* y *anti* del alilo.

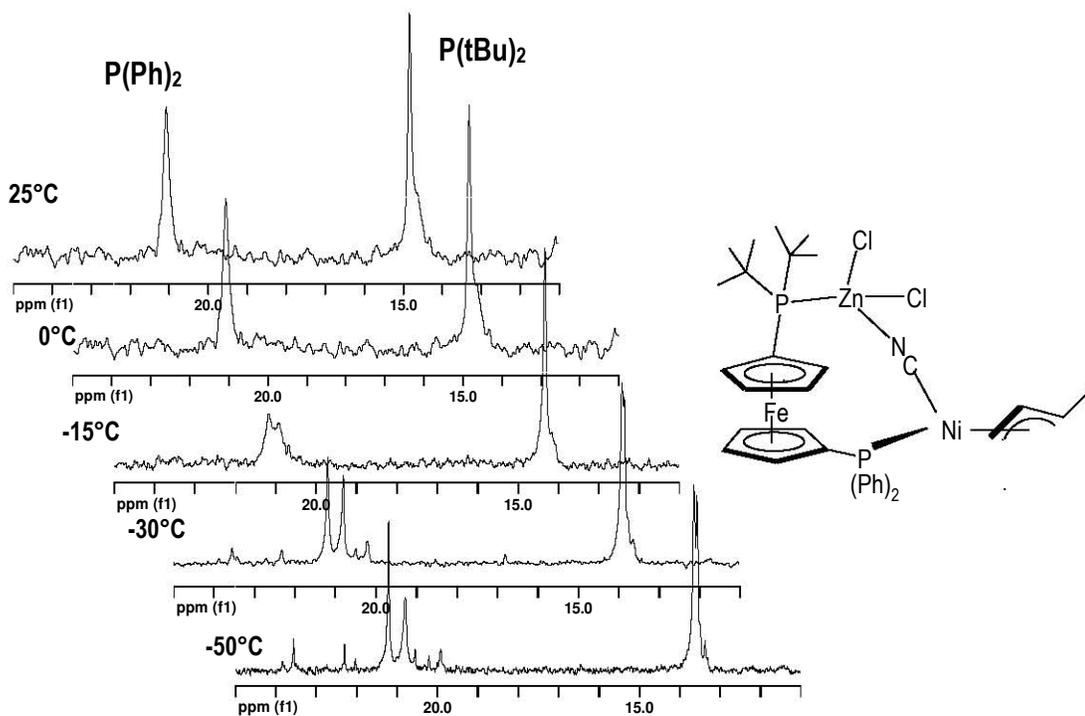
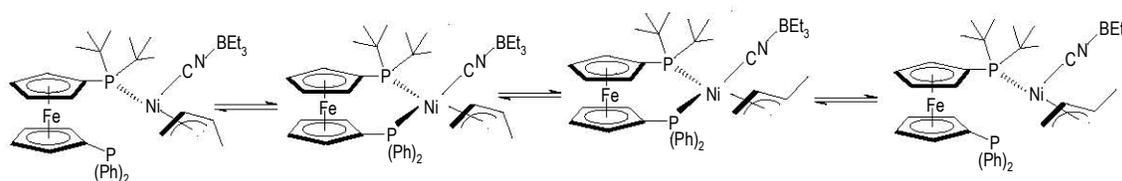


Fig 18. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) a temperatura variable del complejo **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>**.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  para **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>** a temperatura ambiente (Apéndice Fig. A32, pág 129), muestra una sola señal ancha para cada protón en el fragmento alilo:  $\delta$  5.38 (CH central), 3.19 (CHMe), 2.0 (CH<sub>2</sub>) y 1.22 (CH<sub>3</sub>). El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Apéndice Fig. A33, pág. 129) confirmó la identidad del ligante alilo en **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>**, con sus respectivas señales anchas encontradas en  $\delta$  116.7 (CH central), 91.1 (CHMe), 61.6 (CH<sub>2</sub>), y 18.8 (CH<sub>3</sub>) y el ligante CN en  $\delta$  151.

Finalmente, en el caso del complejo **Ni-tBuppf-BE<sub>3</sub>**, en el espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente, presenta una señal ancha centrada en  $\delta$  30.4 y dos dobletes localizados en  $\delta$  63.4 y 24.4 con  $^2J_{P-P} = 31.7$  Hz. (Fig. 19). A -50°C la señal ancha comienza a resolverse, y a -80°C se convierte en un multiplete. También a esa temperatura, se observa la presencia de una señal ancha centrada en -18.5 ppm. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera: a temperatura ambiente, sólo se detecta la presencia de especies alílicas en las cuales el ligante tBuppf se comporta como un ligante bidentado, pero al disminuir la temperatura, también se detecta la presencia de especies alílicas en las cuales el ligante presenta hemilabilidad, quedando solamente el fragmento fosfino con sustituyentes alquílicos coordinado al centro de Níquel y el fragmento fosfino aromático descoordinado, de igual manera en que se observó en la misma reacción en ausencia de ácidos de Lewis, sólo que en este caso, se encuentra una molécula de BE<sub>3</sub> coordinada al nitrógeno del ligante CN (veáse Esquema. 10).



Esquema 10

El comportamiento dinámico observado fue asociado a la presencia de al menos cuatro especies en disolución: dos complejos alilos (*syn* y *anti*) en los cuales, ambos fósforos se encuentran coordinados al centro de Ni (parte central, Esquema 10), los cuales son tentativamente asignados a la señal ancha centrada en 30.4 ppm en el espectro a 25°C. El segundo par de especies puede ser asignado a dos complejos alilo (*syn* y *anti*) en equilibrio, y en los cuales, solamente el fragmento fosfino con sustituyentes alquilo está coordinado al níquel y el fragmento fosfino aromático permanece libre (extremos, Esquema 10). Los dobletes con  $^2J_{P-P} = 31.7$  Hz pueden estar relacionados con las especies involucradas en la isomerización *syn-anti* de los alilos. Al igual que en el caso de los complejos **Ni-tBuppf** y **Ni-tBuppf-ZnCl<sub>2</sub>**,

posiblemente el hecho de que el ligante tBuppf presente hemilabilidad, favorece la selectividad de la reacción catalítica de isomerización de 2M3BN hacia 3PN, obteniéndose un 100% de conversión y un rendimiento del 80% de la cianoolefina lineal.

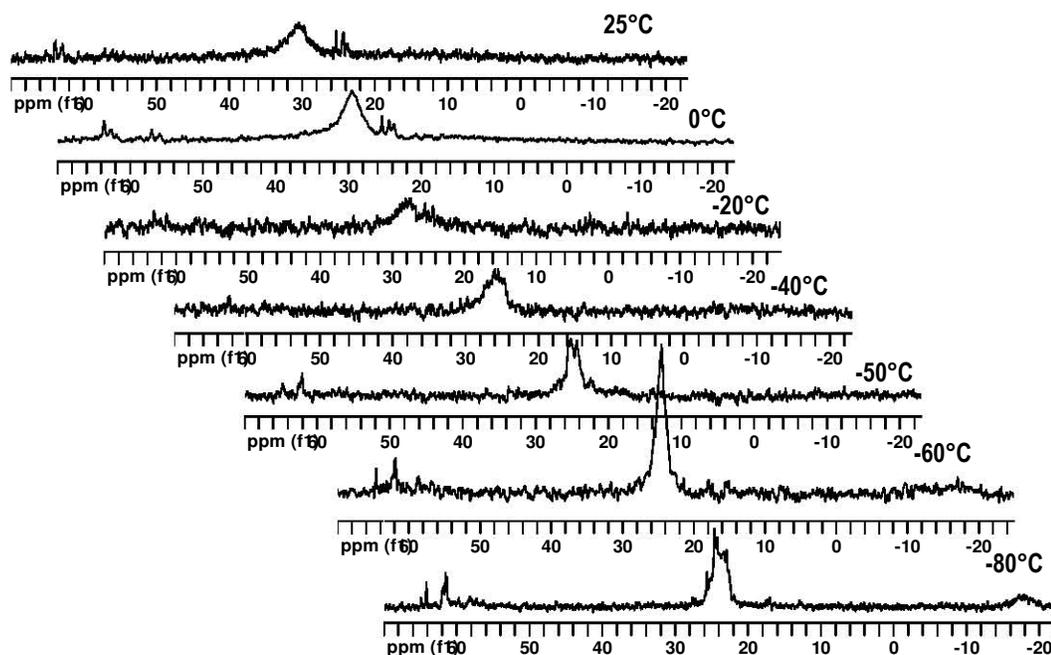
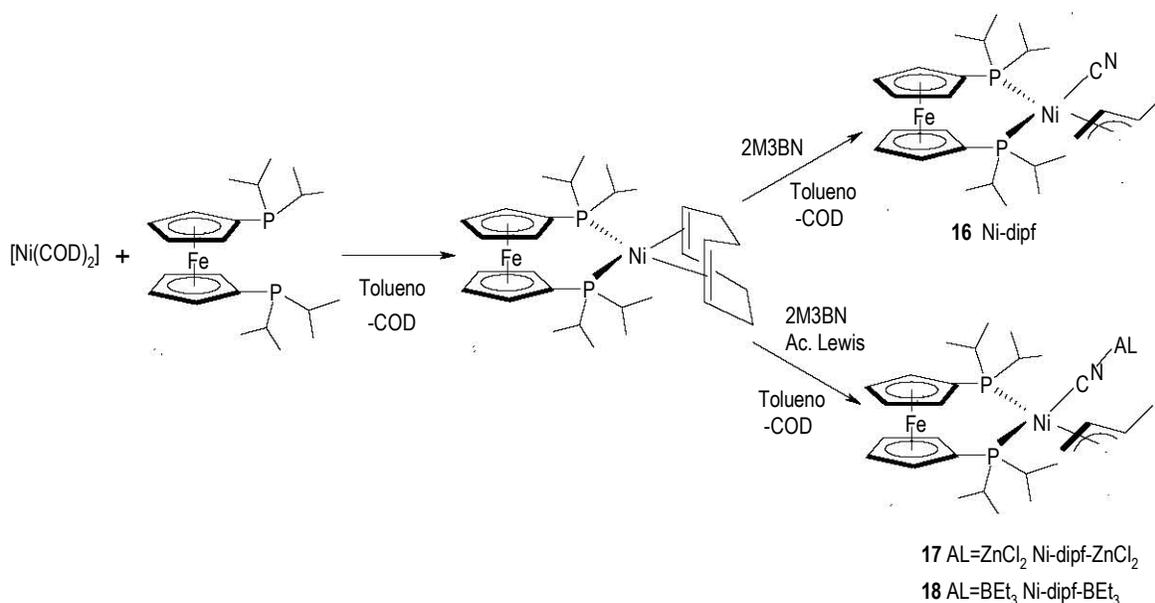


Fig 19. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) a temperatura variable del complejo **Ni-tBuppf-BEt<sub>3</sub>**.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo **Ni-tBuppf-BEt<sub>3</sub>** (Apéndice Fig. A35, pág 131) muestra una sola señal para cada protón alílico a temperatura ambiente, localizadas en  $\delta$  5.15 (m, CH central), 2.19 (m, CHMe), 1.50 (s, br, CH<sub>3</sub>), 1.42 (m, CHH), 1.38 (m, CHH). El enlace del BEt<sub>3</sub> al fragmento CN fue confirmado por el desplazamiento a campo alto de los señales de los grupos etilo a  $\delta$  0.70 (BCH<sub>2</sub>) y 0.11 (CH<sub>3</sub>).<sup>15</sup> El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice Fig. A37, pág 132) reveló las siguientes señales relevantes para **Ni-tBuppf-BEt<sub>3</sub>** localizadas en  $\delta$  114.5 (CH central), 89.5 (CHMe), 58.4 (CH<sub>2</sub>) y 18.9 (CH<sub>3</sub>). La resonancia del ligante CN unido a BEt<sub>3</sub> fue observada en 144 ppm, y en el caso de los etilos del ácido de Lewis, los carbonos dan señales en  $\delta$  16.0 (CH<sub>2</sub>) y 11.2 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.5.3. Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante dipf.

Al igual que los complejos con el ligante tBuppf, los compuestos organometálicos que contienen la difosfina dipf, fueron preparados ex profeso al adicionar a una disolución de  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ , un equivalente de la difosfina, ambos en disolución de tolueno, para después de 15 minutos de agitación a temperatura ambiente dar lugar a la especie  $[\text{Ni}(\text{dipf})(\text{COD})]$ . Finalmente, la adición de un equivalente de 2M3BN, o en su caso, una disolución equimolar de 2M3BN y el correspondiente ácido de Lewis ( $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{BEt}_3$ ) da lugar a la formación de los complejos **Ni-dipf**, **Ni-dipf-ZnCl<sub>2</sub>** y **Ni-dipf-BE<sub>3</sub>** (Esquema 11). Tras llevar a sequedad las mezclas reacción, cada una fue redisuelta en THF-*d*<sub>8</sub> y estudiada RMN heteronuclear.



Esquema 11.

El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla del complejo **Ni-dipf** muestra a temperatura ambiente, una señal ancha centrada en 13.4 ppm y un grupo de señales entre 35. y 29 ppm (Fig. 20), de las cuales cinco especies de Ni (II) pudieron ser detectadas, produciendo cada una un doble de dobles: la primera (**a**) en  $\delta$  34.9 y 30.5 ( $^2J_{\text{P-P}}= 17$  Hz), la segunda (**b**) en  $\delta$  32.9 y 31.9 ( $^2J_{\text{P-P}}= 19.5$  Hz), la tercera (**c**) en  $\delta$  33.5 y 32.7 ( $^2J_{\text{P-P}}= 24.4$  Hz), la cuarta (**d**) en  $\delta$  32.1 y 31.1 ( $^2J_{\text{P-P}}= 17$  Hz) y la quinta (**e**) en  $\delta$  30.5 y 29.1 ( $^2J_{\text{P-P}}= 22$  Hz). A  $-60^\circ\text{C}$  tres dobletes más pudieron ser detectados a  $\delta$  32.5 ( $^2J_{\text{P-P}}= 24.3$  Hz) y 27.8 ( $^2J_{\text{P-P}}= 24.3$  Hz) (**f**) y 36.6 ( $^2J_{\text{P-P}}= 31.7$  Hz) (**g**), para el cual no se ubica una señal con la misma constante de acoplamiento, debido a que probablemente se encuentre traslapada en alguna otra señal. Este comportamiento en disolución se asignó a la presencia de los complejos  $\pi$ -alilo y  $\sigma$ -alilo involucrados en la isomerización *syn-anti* del ligante alílico

análogos a los presentados en el Esquema 8 con el ligante dppf. A  $-85^{\circ}\text{C}$  la señal ancha centrada en 13.4 ppm a temperatura ambiente, se resuelve, produciendo dos dobletes centrados en 16.3 y 3.8 ppm con  ${}^2J_{P,P}=75.7$  Hz; el valor de la constante es característico de una especie de Ni(0), la cual fue asignada al complejo  $[\text{Ni}(\text{dipf})(\eta^2\text{-C,C,-trans-3PN})]$ ; la presencia de esta especie también fue corroborada a través del experimento de RMN  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la misma mezcla de reacción (Fig. 21, *vide infra*), el cual presenta dos señales claves centradas en  $\delta$  47.5 (d,  ${}^1J_{C-P}=21.1$  Hz) y 38.0 (d,  ${}^1J_{C-P}=18.4$  Hz) relacionados con la coordinación de la olefina al centro de Ni(0) por el enlace C=C (*vide infra*). El valor determinado de  $\Delta G^{\ddagger}$  de este proceso asignado a la rotación de la olefina  $\eta^2$  coordinada, fue de 12.4 kcal/mol.<sup>13</sup>

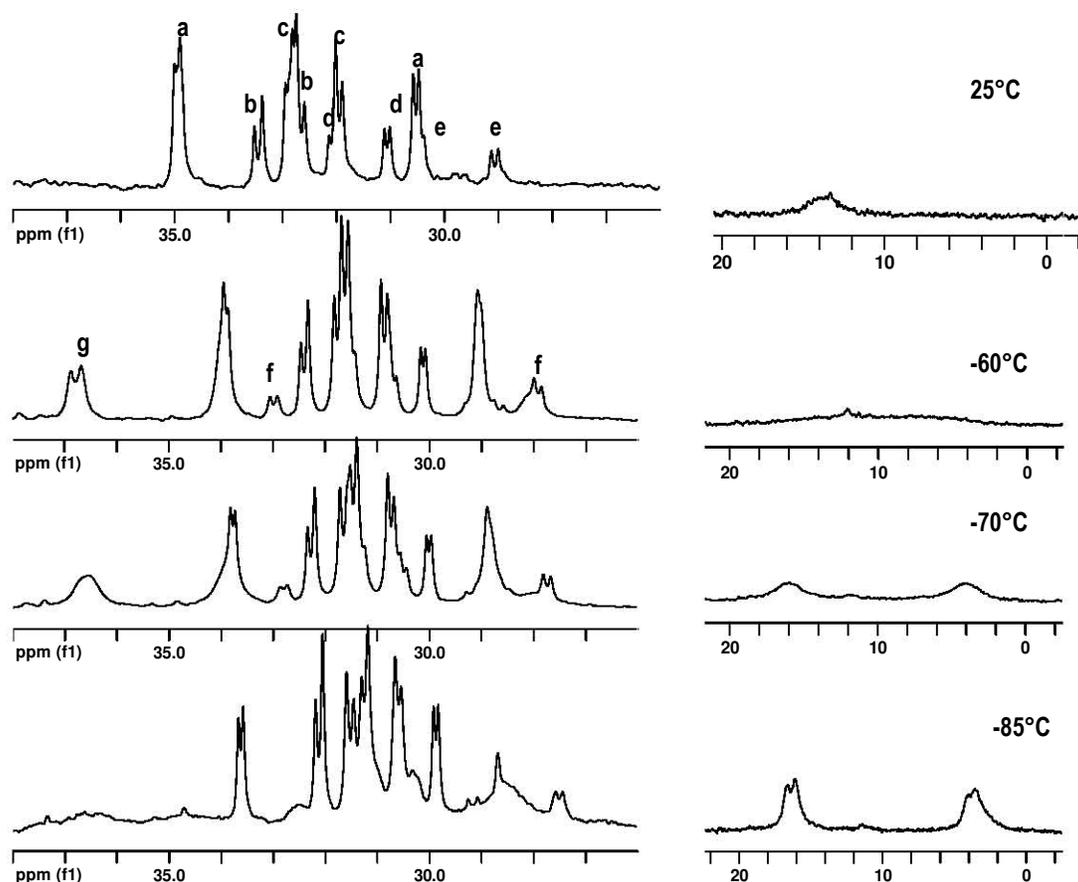


Fig 20. RMN  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) a temperatura variable del complejo Ni-dipf.

Mediante los experimentos de RMN  ${}^1\text{H}$  (Apéndice Fig. A39, pág 134) y  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Fig. 21) se corroboró la presencia del complejo ciano alilo **16**. En el experimento de resonancia protónica en THF- $d_8$ , se observaron las señales asignables al fragmento 1-Me-alilo en  $\delta$  5.03 (m, CH central), 3.74 (s, br, CHMe), 3.21 (d,  ${}^2J_{H-H}=12.8$  Hz, CHH), y 2.99 (d,  ${}^2J_{H-H}=8.1$  Hz, CHH). La señal para el grupo metilo se oculta entre las resonancias de metilos de los sustituyentes isopropilo del ligante difosfina, mientras que en el espectro de

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en el mismo disolvente, las señales del fragmento alilo aparecen en  $\delta$  99.7(CH central), 86.6(CHMe), 33.2(CH<sub>2</sub>) y 18.1(CH<sub>3</sub>). También se observaron dos dobletes adicionales centrados en  $\delta$  47.5 con  $^1J_{\text{C-P}}=21.1$  Hz y 38.0 con  $^1J_{\text{C-P}}=18.4$  Hz. Adicionalmente, en este mismo experimento, se detectaron las señales del enlace C=C en el *trans*-3PN libre en 131.9 y 120.6 ppm, el cual se forma *in situ*. De acuerdo a estas evidencias espectroscópicas, los dobletes observados en  $\delta$  47.5 y 38.0 fueron asignados a la presencia del complejo  $[\text{Ni}(\text{dipf})(\eta^2\text{-C,C-}i\text{trans-3PN})]$ . Los desplazamientos químicos de estos dos carbonos se encuentran aproximadamente en los mismos valores a los encontrados para el complejo **2**,  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-}i\text{trans-3PN})]$ . La señal del ligante -CN en el complejo fue localizada en  $\delta$  149.0 en el mismo espectro, y la resonancia del fragmento -CN en 3PN  $\eta^2\text{-C,C}$  coordinado, en  $\delta$  125.2.

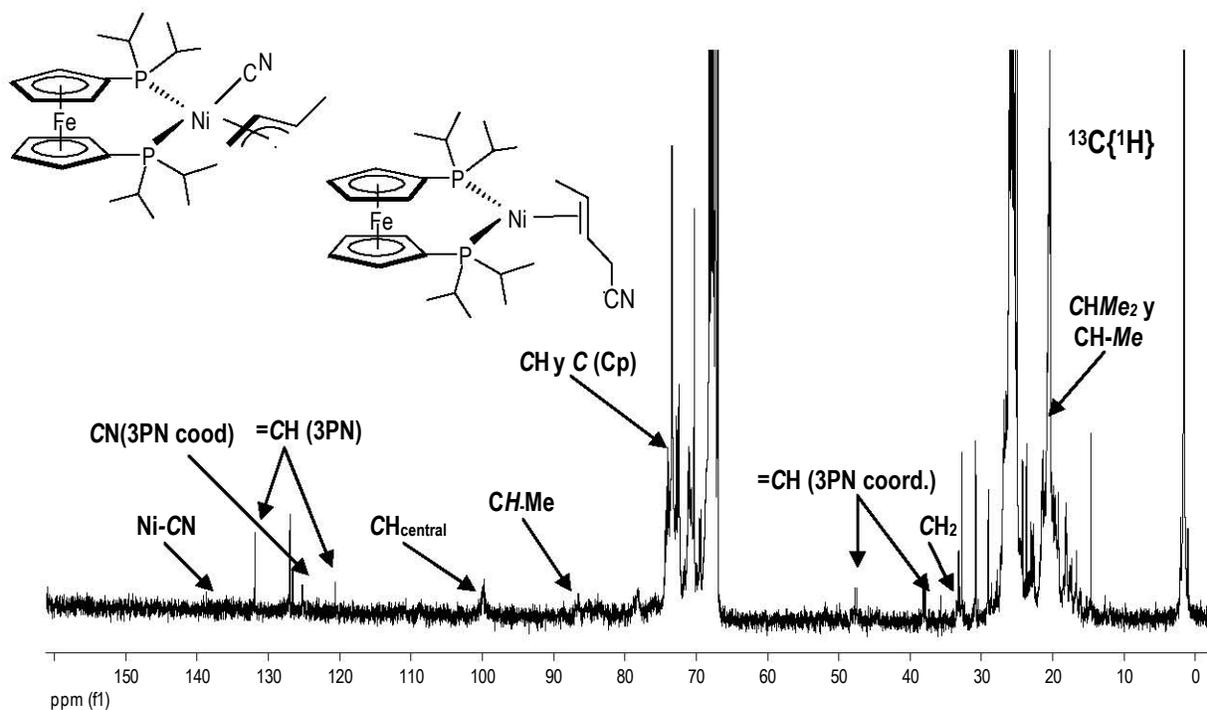
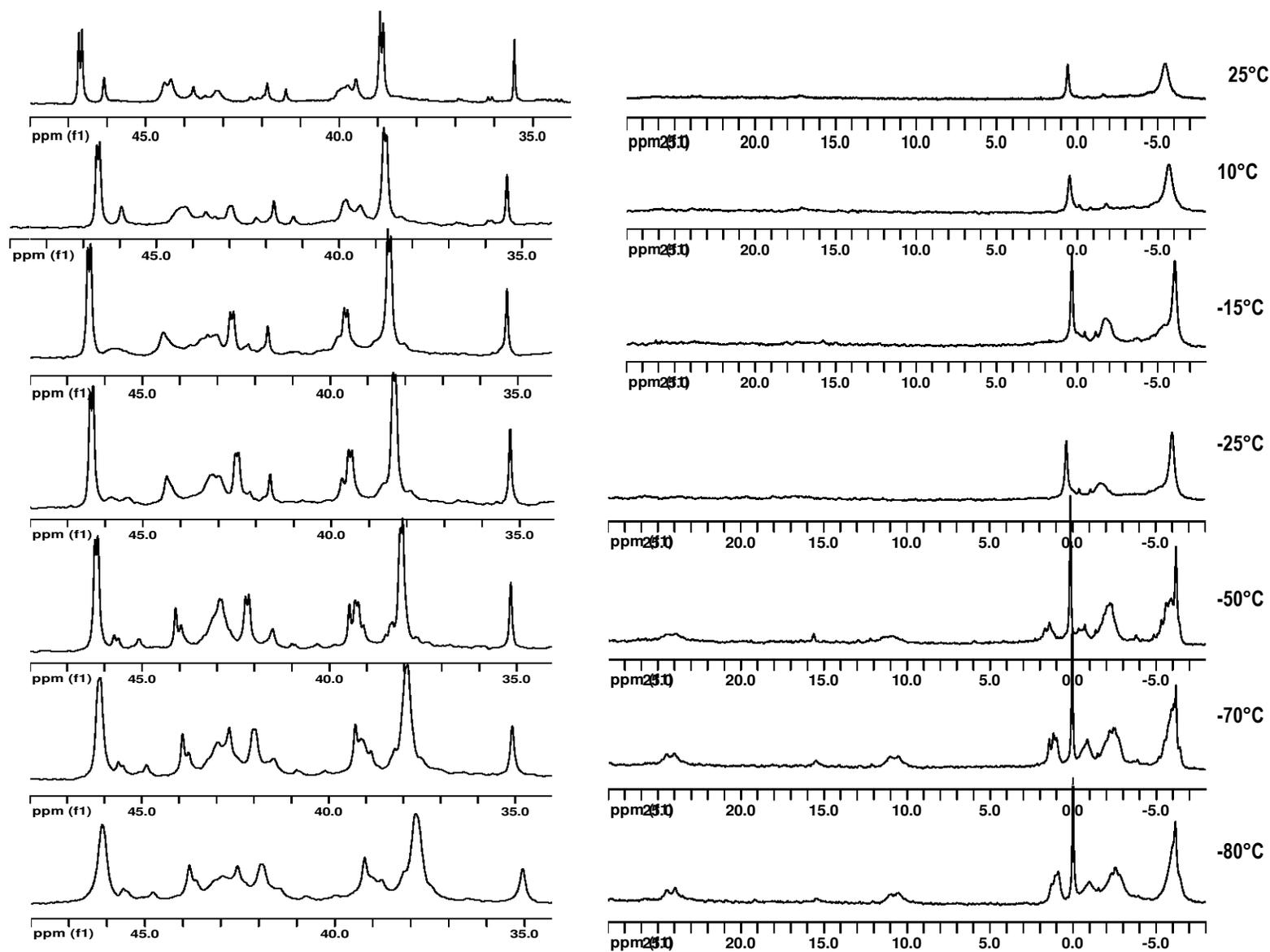


Fig. 21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF-*d*<sub>8</sub>) de la mezcla de Ni-dipf que muestra la presencia de los complejos ciano alilo  $[\text{Ni}(\text{dipf})(\eta^3\text{-1-Me-alilo})(\text{CN})$  **16** y  $[\text{Ni}(\text{dipf})(\eta^2\text{-C,C-3PN})]$

Para la mezcla de reacción del complejo **Ni-dipf-ZnCl<sub>2</sub>**, se observa en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Fig. 22) a temperatura ambiente la presencia de una señal muy ancha alrededor de 20 ppm, así como otra señal definida, también ancha en -5 ppm. Adicionalmente, se detectó un grupo de señales entre 46.8 y 35.5 ppm, de donde sobresalen dos dobletes finos centrados en  $\delta$  46.7 y 38.9 con  $^2J_{\text{P-P}}=14.5$  Hz, que, dado el valor de la constante de acoplamiento, se relacionan con la presencia de un complejo de Ni(II). El singulete en  $\delta$  0.6 corresponde a la fosfina libre. Al enfriar la muestra a -70°C, la señal ancha localizada a campo alto en  $\delta$  -5.43 evolucionó a un multiplete y otros tres multipletes anchos centrados en 1.83, -0.87, -2.44 ppm. A -80°C, la

Fig 22. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-d}_8$ ) a temperatura variable del complejo  $\text{Ni-dipf-ZnCl}_2$ ,

la señal ancha inicialmente observada en  $\delta$  20, decoalese, dando lugar a dos dobles centrados en  $\delta$  24.1 y 10.8 con  ${}^2J_{P,P} = 79.4$  Hz, presumiblemente debido a un complejo  $\eta^2$ -olefina, de manera análoga a lo observado en el complejo **16**, y considerando los datos espectroscópicos antes descritos, se asigna al complejo  $[\text{Ni}(\text{dipf})(\eta^2\text{-C,C,-E-2M2BN})]$ . En el grupo de señales entre 46.8 y 35.5 ppm, al disminuir la temperatura a  $-15^\circ\text{C}$  aparecen otros dos dobles finos en  $\delta$  46.8 y 35.5 con  $J_{P,P} = 14.6$  Hz, asignables a una especie de Ni(II). De acuerdo a estos hechos, las señales anchas observadas entre  $\delta$  2.0 y  $-8.0$  son asignados a las especies involucradas en la isomerización *syn-anti* del complejo **17** ( $\sigma$ - y  $\pi$ -alilos) y al conjunto de señales de donde sobresalen los dobletes observados desde temperatura ambiente hasta  $-70^\circ\text{C}$  (46.7 and 38.9 ppm,  ${}^2J_{P,P} = 14.5$  Hz), así como los dobletes observados a  $-15^\circ\text{C}$  (46.8 y 35.5,  ${}^2J_{P,P} = 14.6$  Hz), fueron asignados a la especie catiónica cuadrada en configuración  $d^8$   $[\text{Ni}(\text{dipf})(\eta^3\text{-1-Me-alilo})]^+$ , la cual puede normalmente no presentan fluxionalidad, de manera análoga a lo propuesto en compuestos similares<sup>8</sup> y el complejo **11**. El complejo olefínico es asignado a la especie  $[\text{Ni}(\text{dipf})(\eta^2\text{-C,C,-E-2M2BN})]$ , dado que esta cianoolefina es la que se produce mayoritariamente en catálisis. Los espectros de RMN  ${}^1\text{H}$  y  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  de **Ni-dipf-ZnCl<sub>2</sub>** (Apéndice Figs. A41 y A43, respectivamente, pág 136 y 137) revelan solo la presencia del complejo  $\pi$ -alilo: en  ${}^1\text{H}$  las señales que evidencian la presencia del fragmento alilo aparecen en  $\delta$  5.2 (pq, CH central), 3.9 (m, CHMe), y 1.73 (bd, CH<sub>3</sub>), mientras que la señal del CH<sub>2</sub> terminal aparece traslapada con las señales de los sustituyentes isopropilo del ligante difosfina en este complejo; en  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  las señales asignables a este mismo fragmento aparecen en  $\delta$  114.6 (CH central), 81.8 (CHMe), 55.9 (CH<sub>2</sub>), y 18.2 (CH<sub>3</sub>), mientras que la señal del ligante CN se ubica en 132.1 ppm.

Por último, **Ni-dipf-BEt<sub>3</sub>**, a temperatura ambiente, en el espectro de RMN  ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$  (Fig. 23) solamente se observa la presencia de una señal ancha centrada en 14.4 ppm, la cual se resuelve a  $-80^\circ\text{C}$ , dando lugar a dos dobletes centrados en  $\delta$  19.9 y 6.6 con  ${}^2J_{P,P} = 86.6$  Hz característicos de una especie de Ni(0) asignada a la especie  $[\text{Ni}(\text{dipf})(\eta^2\text{-C,C,-E-2M2BN, CN-BEt}_3)]$  (*vide infra*). El valor obtenido de  $\Delta G^\ddagger = 12.3$  kcal/mol<sup>13</sup> fue asociado a la rotación de la olefina  $\eta^2$  coordinada al átomo de Ni. También, a esa misma temperatura, se observa la presencia de dos señales anchas alrededor de 12 ppm asignadas a la presencia del complejo alilo.

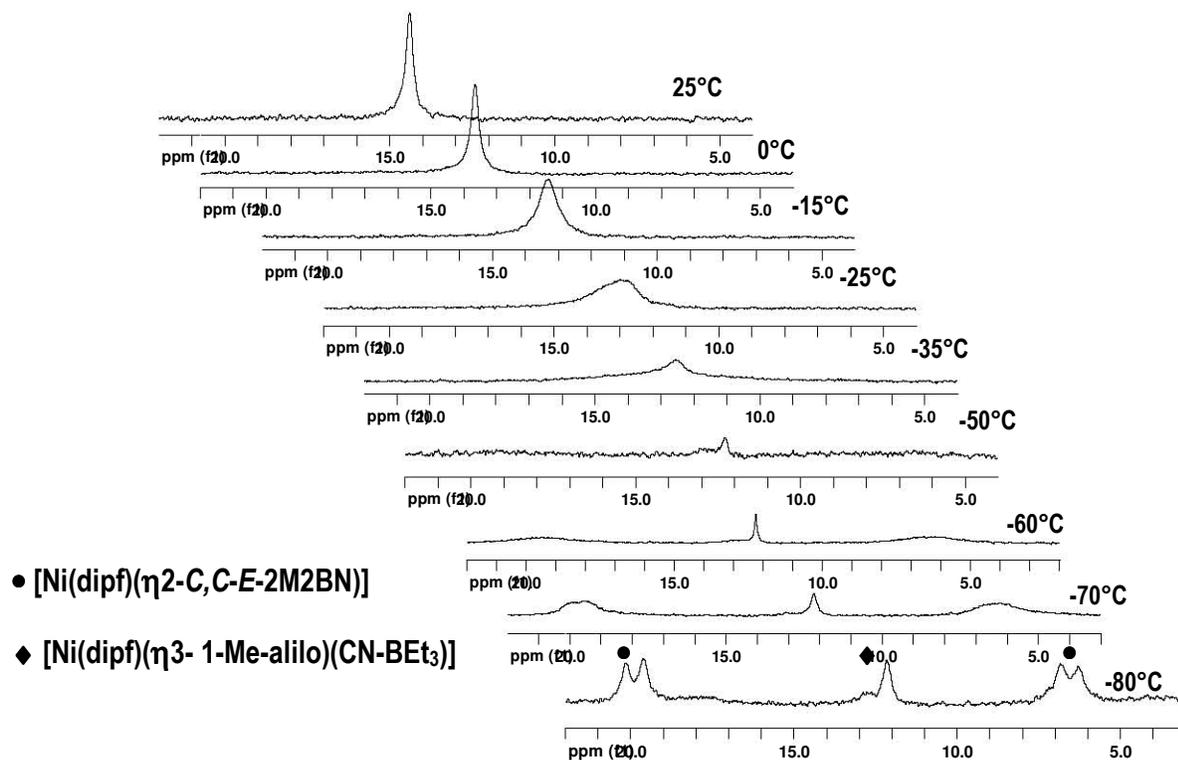


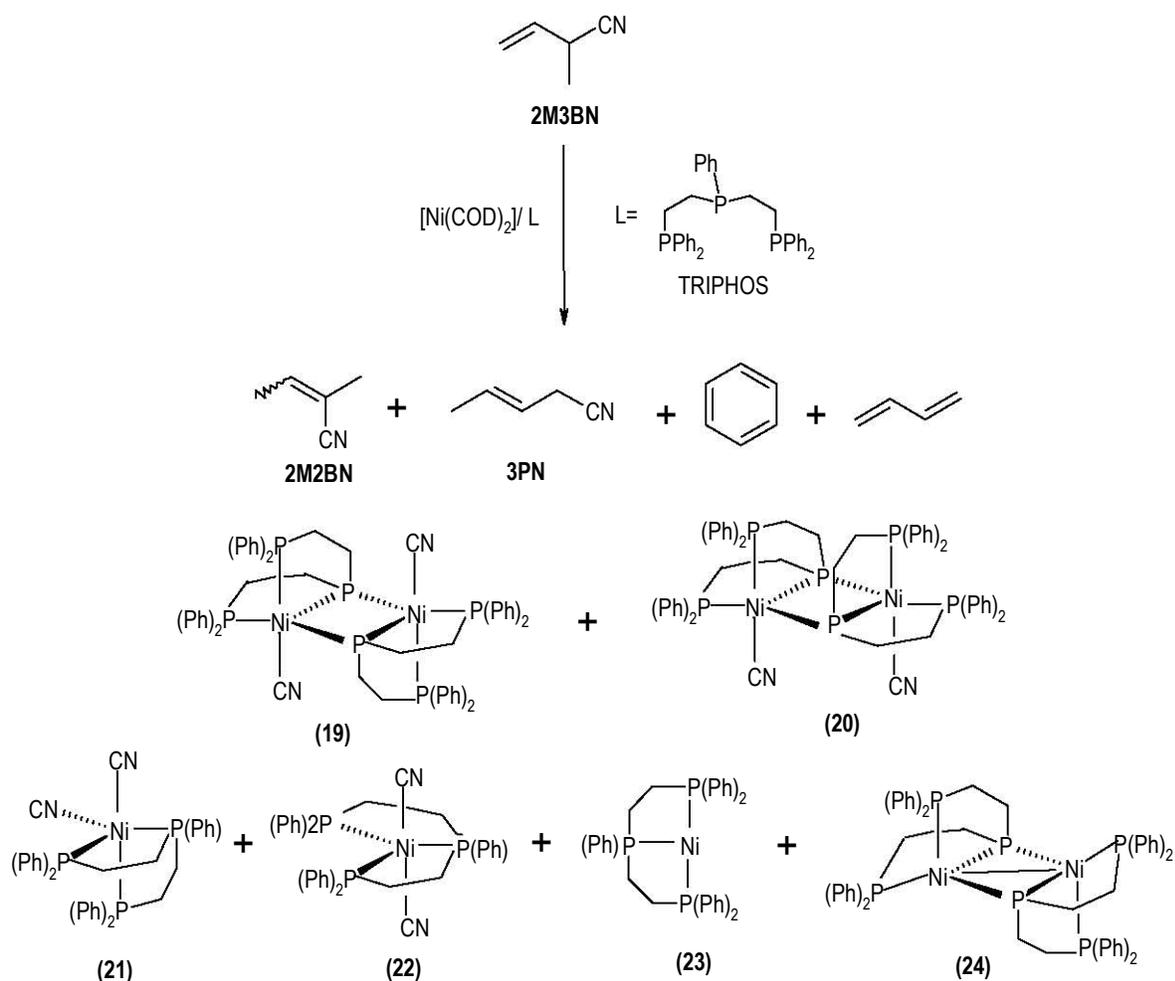
Fig 23. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) a temperatura variable de la mezcla de reacción de Ni-dipf-BEt<sub>3</sub>,

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Apéndice Fig. A45 pág 139) muestra evidencia de la presencia del complejo ciano alilo **18**, dada la aparición de las resonancias típicas de un fragmento metil-alilo en  $\delta$  5.25 (m, CH central), 4.00 (m, CHMe), 1.72 (s, br, CH<sub>3</sub>), 1.69 (m, CHH); la señal del otro protón del CH<sub>2</sub> terminal se encuentra oscurecida por las resonancias de los grupos *isopropilo* presentes en el ligante difosfina. La presencia del BEt<sub>3</sub> coordinado al Nitrógeno del ligante CN fue corroborada por sus resonancias en  $\delta$  0.76 (m, CH<sub>2</sub> central), 0.10 (m, CH<sub>3</sub>). De igual manera, la presencia del ligante alilo coordinado al centro de Ni(II) fue corroborada en el experimento de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice Fig. A47 pág 140), al observar sus señales en  $\delta$  105.4 (CH central), 88.3 (CHMe), 43.6 (CH<sub>2</sub>) y 19.6 (CH<sub>3</sub>); los etilos del BEt<sub>3</sub> producen resonancias centradas en 16.0 (CH<sub>2</sub>) y 11.2 (CH<sub>3</sub>) ppm, mientras que el ligante CN ligand, aparece en 132 ppm. Como se mencionó anteriormente, mediante los experimentos de RMN  $^{31}\text{P}$  (Fig. 23) se detectó la presencia de una especie de Ni (0), con señales en  $\delta$  19.9 y 6.6 ( $^2J_{P-P} = 86.6$  Hz) a -80°C, la cual fue asignada a la especie [Ni(dipf)( $\eta^2$ -C,C,-E-2M2BN, CN-BEt<sub>3</sub>)] y se asignó a esta especie, dado que en la reacción catalítica empleando este sistema, se obtiene como producto mayoritario E-2M2BN. Algunas de las señales asociadas a este complejo que no se encuentran traslapadas con las resonancias de los ligantes alilo y difosfina fueron localizadas en  $\delta$  14.6 para el grupo metilo *gem* al -CN y en 17.3 para el otro metilo *trans* al -CN en el E-2M2BN  $\eta^2$ -coordinado.

#### 4.6 Activación de enlaces C-CN en 2M3BN y P-C en el ligante TRIPHOS.

Al llevar a cabo la reacción de isomerización de 2M3BN usando  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  como precursor y como ligante auxiliar la trifosfina TRIPHOS, se observó activación del enlace P-C en el ligante, dando lugar a la formación de complejos de Ni con ligantes puente fosforo, los resultados encontrados se presentan a continuación.

En el caso de la reacción de isomerización de 2M3BN empleando  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y el ligante TRIPHOS se encontró que bajo condiciones catalíticas, empleando un exceso de 110 equivalentes del sustrato a  $100^\circ\text{C}$ , produce, después de 24 horas, 100% de conversión del sustrato, dando como productos principales E- y Z-2M2BN (31 y 57%, respectivamente), una pequeña cantidad de 3PN (5%) (Esquema 12).



Esquema 12

De las aguas madres de la reacción catalítica se obtienen unos cristales de color rojo estables al aire en un 12.8% de rendimiento. Los cristales mostraron en IR una señal en  $2107.8\text{ cm}^{-1}$  (Apéndice Fig. A50, pág. 141) la cual corresponde a la presencia de un grupo CN terminal. Los cristales fueron adecuados para determinación de estructura por difracción de rayos-X, dando lugar a la estructura del complejo **19**, mostrado en la Fig. 24, y los datos cristalográficos se encuentran en las tablas S27 a S30 (pág 216-222, Anexo cristalográfico).

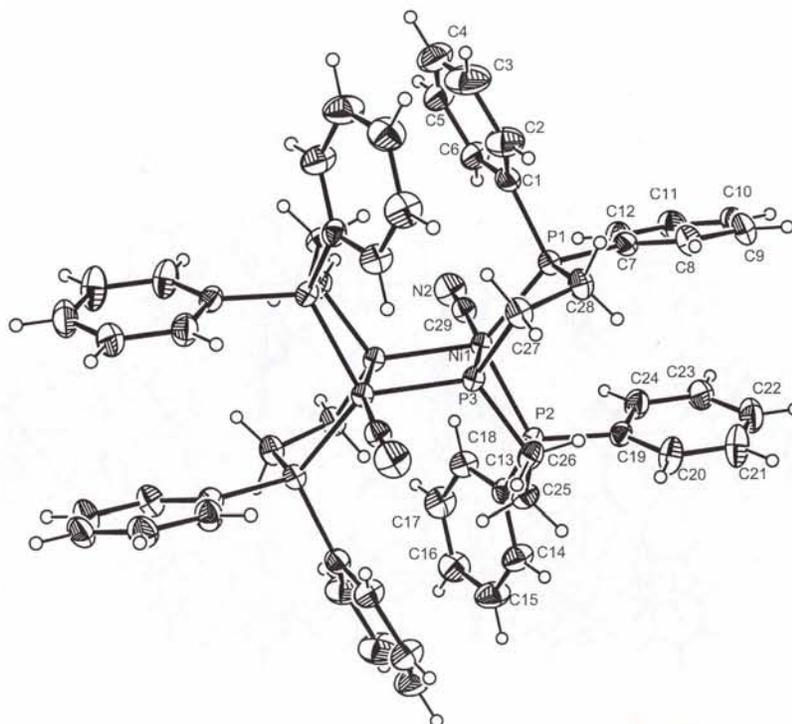


Fig. 24. Estructura molecular del complejo **19** al 50% de probabilidad. Distancias de enlace seleccionadas en Å: Ni1-P1(2.206(7)), Ni1-P2(2.245(6)), Ni1-P3(2.202(6)), Ni2-P3(2.199(6)), Ni1-C29(1.885(2)), C29-N2(1.154(3)). Ángulos seleccionados en grados: P1-Ni-C29(97.3(8)), P2-Ni-C29(102.2(8)), P3-Ni-C29(164.6(8)), P1-Ni-P2(88.6(2)), P2-Ni-P3(114.1 (2)).

En la estructura del complejo **19** se observa que el ligante TRIPHOS ha sufrido la ruptura del enlace P-C, perdiendo el grupo fenilo enlazado al fósforo central del ligante tridentado, formando un complejo dinuclear de Ni con puentes fosforo. También, la estructura muestra evidencia de la escisión del enlace C-CN en el 2M3BN, dada la presencia de los dos ligantes CN coordinados al centro metálico. Cada centro de Ni(II) presenta una geometría bipirámida trigonal, donde las posiciones apicales están ocupadas por un CN y un grupo fosfina (P3), mientras que las posiciones ecuatoriales, dos de ellas están ocupadas por los fragmentos  $\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  y la tercera, por un fragmento fosfina (P2). Las distancias de enlace en el puente fosforo

en el complejo **19**, 2.2018(6) y 2.1987(6) Å, son más largas que en  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ni}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PMe}_2)(\eta^5\text{-Cp})\text{W}(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$ , 2.114(2) Å.<sup>17</sup>

Cuando la mezcla de reacción fue analizada por CG-MS, se detectó la presencia de diversos nitrilos y benceno al final de la reacción (Esquema 12), mientras que por espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  (Fig. 25) presenta las señales del complejo **19**, las cuales fueron asignadas como sigue: un doble de dobles en 58 ppm con  $^2J_{\text{P-P}} = 48.3$  y 40.7 Hz, para el puente fosfido, y dos dobletes en 53.7 ppm con  $^2J_{\text{P-P}} = 40.7$  Hz y 48.3 ppm con  $^2J_{\text{P-P}} = 42$  Hz para los ligantes fosfina enlazados al níquel. También, en dicho espectro (Fig 25) se detectaron tres señales similares a las descritas anteriormente en un mayor proporción en 51.2 ppm (dd) con  $^2J_{\text{P-P}} = 48.1$  y 32.0 Hz, 44.0 ppm (d) con  $^2J_{\text{P-P}} = 48.1$  Hz y 23.3 ppm con  $^2J_{\text{P-P}} = 32.0$  Hz, las cuales fueron asignadas a un isómero del complejo **19**, que contiene los ligantes CN en posiciones mutuamente *cis* en el complejo dinuclear **20** (Esquema 12).

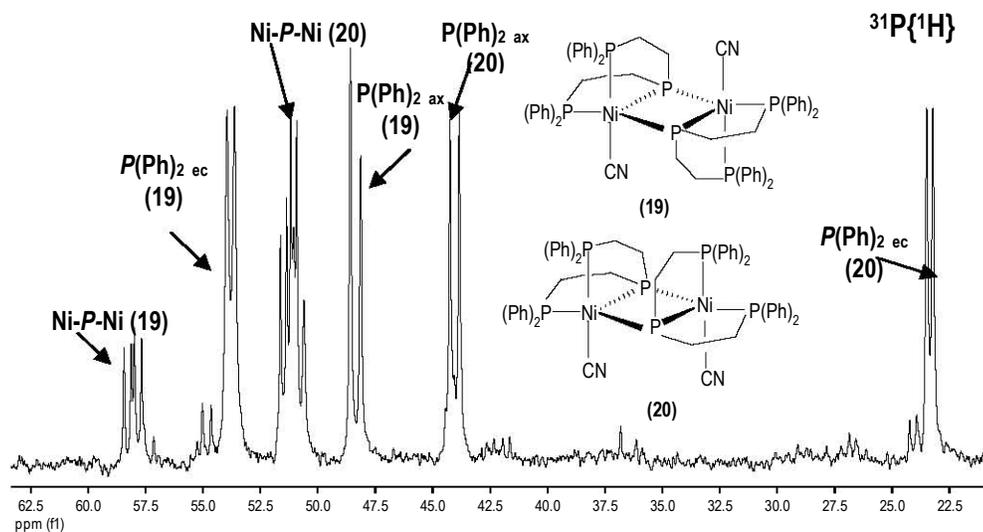


Fig. 25. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de los complejos **19** y **20**

La evaporación y posterior adición de THF al residuo, causó la precipitación de un sólido rojo estable al aire, el cual fue filtrado y secado al vacío (32.5% rend). En el espectro de IR, (Apéndice Fig. A55 pág 144) el sólido presenta dos bandas en 2199.5 y 2095.7  $\text{cm}^{-1}$  para las vibraciones del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$ . El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  (Apéndice Fig. A51 pág 142) revela la presencia de dos especies en una relación 7:1, siendo el compuesto en mayor proporción el que produce un doblete en 37.9 con  $^2J_{\text{P-P}} = 29.3$  Hz y un triplete ancho en 98.4 ppm con  $^2J_{\text{P-P}} = 29.3$  Hz, mientras que la segunda especie da un doblete en 39.5 ppm con

17. Nakajima, T., Shimizu, I., Kobayashi, K., Koshino, H., Wakatsuki, Y., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6440.

$^2J_{P,P} = 30.1$  Hz y un triplete ancho en 103.5 ppm con  $^2J_{P,P} = 30.1$  Hz y de acuerdo a valor de las constantes de acoplamiento, corresponden a complejos de Ni(II). El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Apéndice Fig. A52 pág 142) muestra un multiplete entre 6.97 y 7.9 ppm (25H) para los protones aromáticos del ligante TRIPHOS y un multiplete centrado en 2.36 ppm (8H) que corresponde a los grupos metileno del mismo ligante. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice Fig. A53 pág 143) se observaron dos multipletes en 28.0 y 29.4 ppm asignados a los carbonos metilénicos para el complejo más abundante y en 25.8 y 33.4 ppm para la especie minoritaria. Los carbonos aromáticos aparecen entre 128.7 y 134.7 ppm. La resonancia del ligante CN es oscurecida con las señales aromáticas; sin embargo, como se mencionó anteriormente, por espectroscopia de infrarrojo, se comprobó la presencia de este fragmento dada la señal centrada en  $2108\text{ cm}^{-1}$ . Con esta evidencia, se propone que estos complejos corresponden a los complejos *cis*- y *trans*-  $[\text{Ni}(\text{TRIPHOS})(\text{CN})_2]$ , **21** y **22**, respectivamente (Esquema 12).

Se obtuvieron cristales adecuados para estudios de difracción de rayos-X del complejo **21** usando un sistema de difusión de THF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La estructura molecular del complejo **21** se presenta en la Fig. 25, y los datos cristalográficos se encuentran en las tablas S31 a S36 (Anexo cristalográfico pág 223-228). La geometría alrededor del centro de Ni(II) es bipiramidal triangular, donde los ligantes CN ocupan una posición axial y una ecuatorial. Las distancias de enlace P-Ni son de 2.1932(4), 2.2149(14) y 2.2425(13) Å, las cuales son similares a las encontradas en el complejo catiónico  $[\text{Ni}(\text{TRIPHOS})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)]^+$ : 2.2463(13), 2.2475(13) y 2.2501(12) Å.<sup>18</sup> Las distancias de enlace Ni-CN en **21** son similares a las encontradas en los compuestos  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\text{CN})_2]^3$  y  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\text{CN})_2]$ .

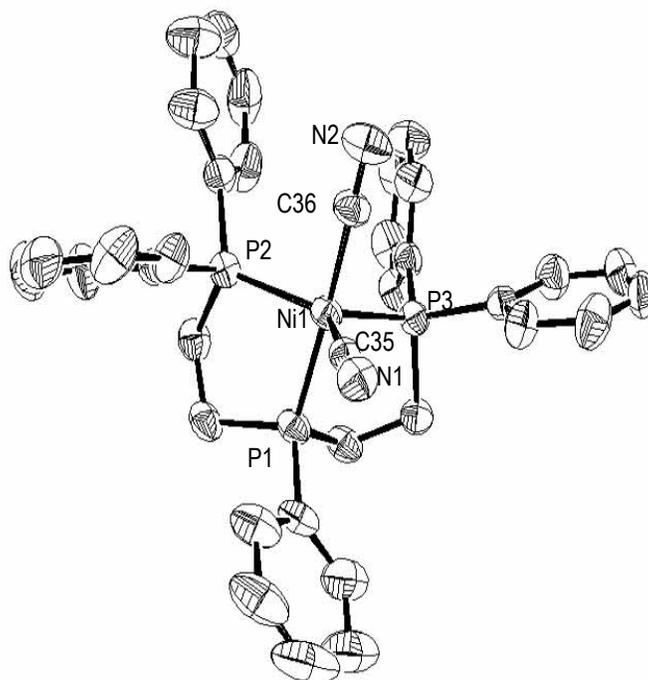


Fig. 25. Estructura molecular del complejo **21** al 50% de probabilidad. Distancias de enlace seleccionadas en Å: Ni1-P1(2.193(14)), Ni1-P2(2.215(14)), Ni1-P3(2.243(13)), Ni1-C35(1.947(5)), Ni1-C36(1.894(5)). Ángulos de enlace seleccionados en grados: P1-Ni1-P2(123.9(14)), P2-Ni1-P3(120.0(5)), P3-Ni1-P1(87.5(5)), P1-Ni1-C35(94.1(13)), P1-Ni1-C36(176.5(16)), P2-Ni1-C35(116.0(14)), P2-Ni1-C36(91.2(16)).

Después de separar los compuestos **21** y **22**, el filtrado de THF fue cromatografiado en columna de sílica gel desactivada con etanol, de lo cual, se aislaron dos compuestos más: [Ni(TRIPHOS)] **23** y [Ni<sub>2</sub>(μ-P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **24**. El espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la fracción menos polar (Apéndice Fig. A56 pág 145), corresponde al complejo **23**, (ilustrado en el Esquema 12) y muestra un doblete centrado en δ 45.9 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 48.5 Hz) y un triplete en δ 108.3 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 48.5 Hz). El espectro de RMN <sup>1</sup>H de la especie **23** (Apéndice Fig. A57 pág 145) presenta multipletes centrados en δ 4.41, 3.00, 2.63, 2.31, 2.11 y 1.77 (8H) asignados a los grupos metileno del ligante trifosfina, y un multiplete entre 6.9 y 8.6 ppm (25H) que corresponde a los grupos fenilo. Finalmente, en el espectro de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Apéndice Fig. A58 pág 146), solamente muestra multipletes centrados en δ 24.3 y 28.3, correspondientes a los carbonos metilénicos y los carbonos aromáticos producen resonancias entre 125 y 134.7 ppm. No se detectó ni por RMN ni por IR la presencia de grupos Ni-CN, sugiriendo la presencia de una vacante de coordinación en el complejo **23**.

La fracción más polar contenía al compuesto **24**, la cual por RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Apéndice, Fig. A59 pág 147) muestra la presencia de un doblete centrado en δ 28.5 (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 51.7 Hz) y un triplete centrado en δ 37.8

( $^2J_{P-P} = 51.7$  Hz). Estos desplazamientos químicos son consistentes con la presencia de ligandos puente, de manera análoga al caso del compuesto **19**, en consecuencia se propone la formulación  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)_2]$ . El espectro de RMN  $^1\text{H}$  para esta especie (Apéndice, Fig. A50 pág 147), muestra dos señales anchas centradas en  $\delta$  2.30 y 2.07 (8H) para los grupos metileno, y un multiplete centrado en  $\delta$  7.54 para los protones aromáticos, mientras que el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice, Fig. A60 pág 147) muestra que las resonancias de los metileno aparecen como dobles de dobles en  $\delta$  22.4 ( $dd$ ,  $^1J_{C-P} = 66.5$  y  $^2J_{C-P} = 4.0$  Hz) y  $\delta$  21.5 ( $dd$ ,  $^1J_{C-P} = 70.2$  y  $^2J_{C-P} = 4.3$  Hz), Los carbonos aromáticos aparecen entre 129.1 y 133.9 ppm, Nuevamente, no se observa por RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  o infrarrojo la presencia de grupos Ni-CN, por lo cual la estructura carece de ellos, como se propone en el Esquema 12.

La reacción también fue estudiada bajo condiciones estequiométricas, usando THF como disolvente a  $100^\circ\text{C}$ . Por CG-MS se detectó la formación de *E*- y *Z*-2M2BN, junto con pequeñas cantidades de 3PN y benceno, exactamente como en el caso de la reacción catalítica. La reacción también fue monitoreada por RMN  $^1\text{H}$ , confirmando de esta manera, la presencia de 1,3-butadieno (Fig. 26), y por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se corroboró la formación de los complejos **20**, **23** y **24**.

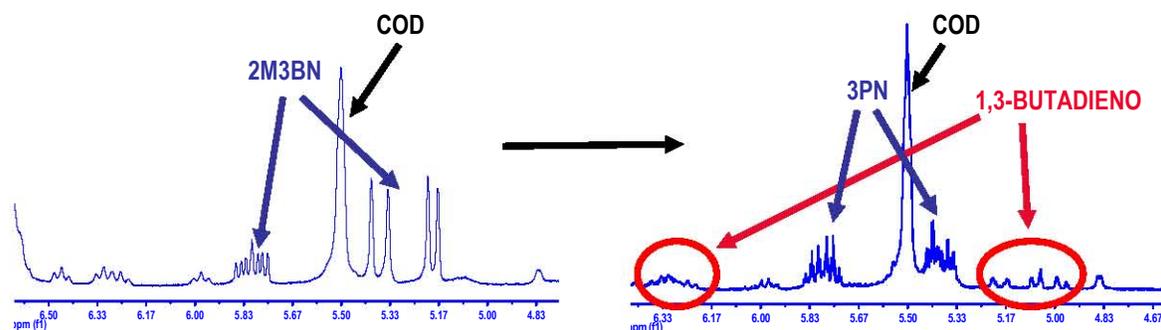
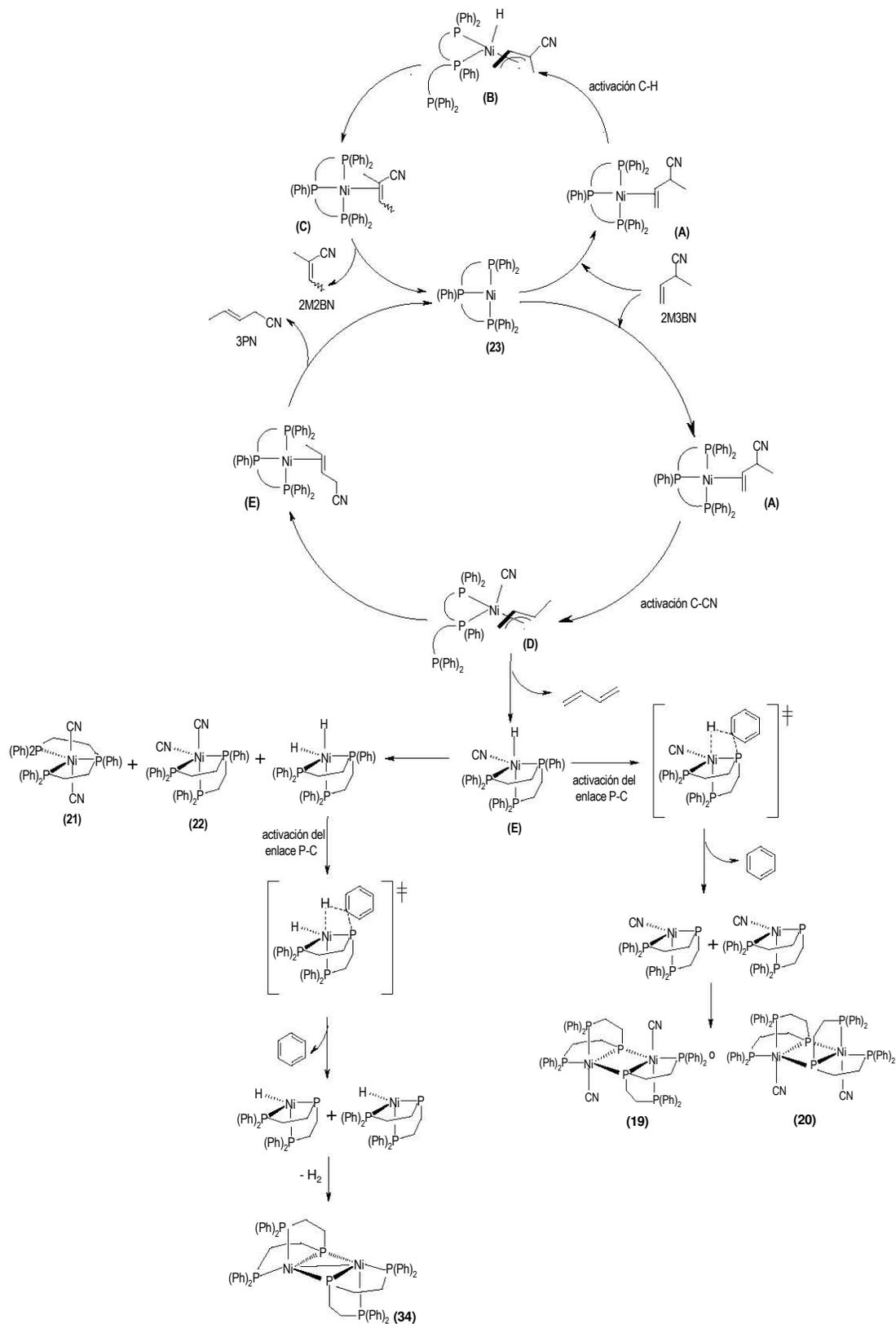


Fig. 26. Monitoreo por RMN  $^1\text{H}$  de la reacción de isomerización de 2M3BN y formación de butadieno

Se realizó una reacción de isomerización de 2M2BN en condiciones catalíticas empleando como precursor al complejo *cis*- $[\text{Ni}(\text{TRIPHOS})(\text{CN})_2]$  **21** con la finalidad de establecer su participación en la reacción de activación del enlace C-P, la cual está relacionada con la formación de benceno, sin embargo, solamente se detectó la presencia de las cianoolefinas *E*- y *Z*-2M2BN al término de la reacción, y como resultado de ello se propone un posible mecanismo de reacción que considera las observaciones aquí presentadas y que se presenta en el Esquema 13: La transformación de 2M3BN a 2M2BN ocurre de manera inicial por la formación de la especie  $[\text{Ni}(\text{TRIPHOS})(\eta^2\text{-C,C-2M3BN})]$  (**A**), via la coordinación del enlace C=C del sustrato al complejo **33**  $[\text{Ni}(\text{TRIPHOS})]$ , seguido por la formación de un complejo hidruro-alilo de Ni(II) (**B**), el cual, lleva a

#### 4. Resultados y discusión.

cabo una reacción de eliminación reductora, isomerizando al complejo olefina  $\eta^2$ -coordinada (**C**). Adicionalmente, el complejo (**A**) puede participar en una reacción de ruptura/formación del enlace C-CN, de la cual el 2M3BN es isomerizado a la cianoolefina lineal 3PN, via la formación del complejo ciano-alilo (**D**). En este punto, una reacción de  $\beta$ -eliminación puede ocurrir, para producir 1,3 butadieno, dando lugar a la formación del complejo ciano-hidruro de Ni(II) (**E**). Éste último, probablemente se encuentra involucrado en la ruptura del enlace P-C en el ligante trifosfina, formando benceno. Esta reacción puede ocurrir por dos rutas que involucran la transferencia de hidruro. La primera, dando lugar a la formación de los ciano compuestos con puentes fosforo **19** y **20**, y la segunda, que da lugar al compuestos **24**, junto con los complejos diciano **21** y **22**.



Esquema 13. Propuesta mecánica para la activación de enlaces P-C y C-CN

#### 4.7 Otros sistemas de Ni evaluados en la isomerización de 2M3BN.

Dentro de esta sección se presentan los resultados encontrados en la isomerización de 2M3BN, en los cuales la selectividad hacia el nitrilo lineal 3PN fue menor. En el caso de la utilización de los complejos con los ligantes TRIPHOS-2 y (*rac*)-BINAP los sistemas catalíticos presentan una actividad menor a lo encontrado con los ligantes *bis*-difosfinoferroceno, mientras que en el caso de la utilización de complejos de níquel que contienen como ligantes auxiliares carbenos N-heterocíclicos, los sistemas presentaron actividades altas, pero nulas selectividades hacia la cianoolefina lineal 3PN.

Los resultados encontrados con estos sistemas, así como de los estudios en disolución de algunas de las especies formadas con dichos ligantes se discuten a continuación.

##### 4.7.1 Isomerización de 2M3BN empleando compuestos de Ni(0) y ligantes trifosfina o ligantes quirales racémicos.

Se estudió la aplicación de ligantes trifosfina como el ligante TRIPHOS 2, la difosfina (*rac*)-BINAP (Fig. 27) en la reacción de isomerización catalítica de 2M3BN tanto en ausencia como presencia de ácidos de Lewis. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

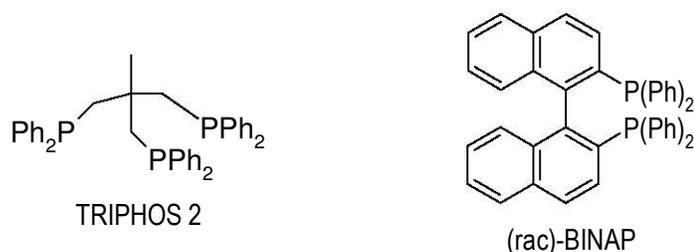
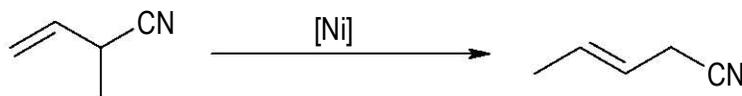


Fig. 27. Ligantes fosfina empleados en la isomerización de 2M3BN.

El sistema catalítico Ni-TRIPHOS 2 fue el más activo en estos dos casos (Entradas 1 y 2, Tabla 5), produciendo en una hora 49% de conversión y un rendimiento moderado de 3PN, 35%. Después de tres horas, la reacción alcanza el equilibrio, con un 91% de conversión y un rendimiento total de 3PN del 61%. En el caso de usar *rac*-BINAP como ligante auxiliar, resultados similares de conversión y rendimiento de la cianoolefina lineal 3PN fueron obtenidos hasta después de 120 horas (92% y 62%, respectivamente, Entrada 4, Tabla 5), y en este caso, se observó la presencia de un precipitado amarillo durante y al final de las reacción, el cual fue identificado como  $[\text{Ni}(\text{rac-BINAP})(\text{CN})_2]$  (*vide infra*), el cual está relacionado con la desactivación del catalizador, como se mencionó anteriormente.

Tabla 5. Isomerización de 2M3BN empleando TRIPHOS 2 y rac-BINAP como ligantes auxiliares en ausencia y presencia de ácidos de Lewis ( $ZnCl_2$  y  $BEt_3$ ).



Entrada	Sistema [Ni]	t(h)	Conversión (%)	Rend. de 3-PN(%)	Otros nitrilos(%)*
1	Ni-TRIPHOS 2 <sup>a</sup>	1	49	35	14
2	Ni-TRIPHOS 2 <sup>a</sup>	3	91	61	30
3	Ni-BINAP <sup>a</sup>	1	0	-	-
4	Ni-/BINAP <sup>a</sup>	120	92	62	30
5	Ni-TRIPHOS 2- $ZnCl_2$ <sup>b</sup>	1	0	-	-
6	Ni-TRIPHOS 2- $ZnCl_2$ <sup>b</sup>	120	53	40	13
7	Ni-BINAP- $ZnCl_2$ <sup>b</sup>	1	-	-	-
8	Ni-BINAP- $ZnCl_2$ <sup>b</sup>	144	75	65	10
9	Ni-TRIPHOS 2- $BEt_3$ <sup>b</sup>	1	0	-	-
10	Ni-TRIPHOS 2- $BEt_3$ <sup>b</sup>	120	100	81	19
11	Ni-BINAP- $BEt_3$ <sup>b</sup>	1	0	-	-
12	Ni-BINAP- $BEt_3$ <sup>b</sup>	40	92	86	6

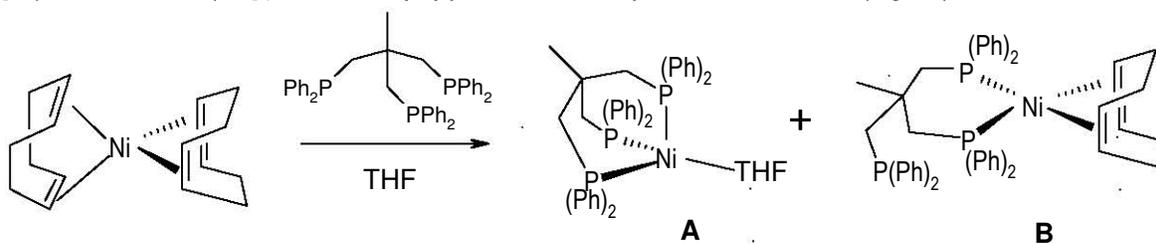
a) Sustrato:[Ni(COD)<sub>2</sub>]:Ligante=110:1:1. b) Sustrato:[Ni(COD)<sub>2</sub>]: Ligante: ácido de Lewis = 110:1:1:1. T=100°C. La conversión de 2M3BN y los rendimientos fueron obtenidos por CG-MS y confirmados por RMN <sup>1</sup>H. \*Principalmente E-2M2BN y pequeñas cantidades de *cis*-2PN y Z-2M2BN.

De la misma manera que ocurrió con los sistemas catalíticos obtenidos usando los ligantes *bis*-difosferroceno y ácidos de Lewis, el uso de  $ZnCl_2$  y  $BEt_3$  produjo una disminución en la actividad catalítica de los complejos. Cuando se empleó en la reacción catalítica el sistema Ni-TRIPHOS 2- $ZnCl_2$ , después de 120 horas, sólo el 53% del sustrato había sido convertido, con un rendimiento del 40% de 3PN (Entrada 6), mientras que el uso del sistema Ni-BINAP- $ZnCl_2$  se obtuvo un 75% de conversión con 65% de 3PN. Finalmente, el uso de  $BEt_3$  como cocatalizador, también produjo un decremento en la actividad de ambos sistemas catalíticos. En el caso de usar el ligante TRIPHOS 2, se logra conversión total del sustrato en 120 horas (Entrada 10, Tabla 5) y 92% de conversión en un tiempo de 40 horas en el caso de usar el sistema Ni-BINAP- $BEt_3$  (Entrada 12, Tabla 5). Sin embargo, en ambos casos, se observó un incremento en la selectividad hacia el nitrilo lineal de 81% cuando de empleo la trifosfina (Entrada 10, Tabla 5) y 86% se obtuvo con el ligante racémico (Entrada 12, Tabla 5).

#### 4.7.2. Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante TRIPHOS 2.

La reacción de  $[Ni(COD)_2]$  con un equivalente del ligante trifosfina empleando THF como disolvente, produce un cambio de color instantáneo. El espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en tolueno-*d*<sub>8</sub> revela la presencia de dos

especies mayoritarias en disolución, asignadas como sigue: un singulete en  $\delta$  17.8 que corresponde al complejo **A**  $[\text{Ni}(\text{TRIPHOS } 2)(\text{THF})]$  (Esquema 20), una señal ancha localizada en  $\delta$  -28.0, asignada al complejo **B**  $[\text{Ni}(\text{P-P-TRIPHOS } 2)(\text{COD})]$ , donde, de los tres fragmentos fosfina presentes en el ligante, sólo dos de ellos están coordinados al centro de Ni(0). Dicho comportamiento ha sido observado en el complejo  $[\text{Ni}(\text{P-P-TRIPHOS } 2)\text{Cl}_2]$  por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y difracción de rayos-X de monocristal. (Fig. 28)<sup>18</sup>



Esquema 20

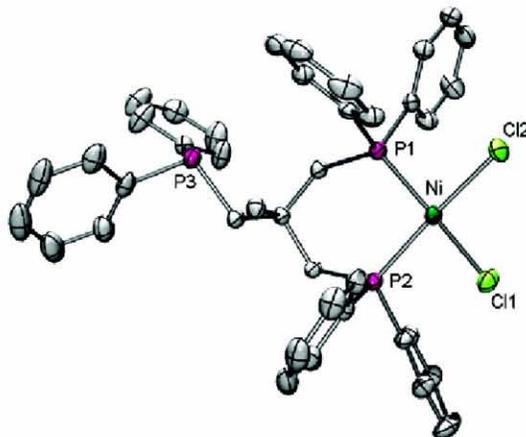
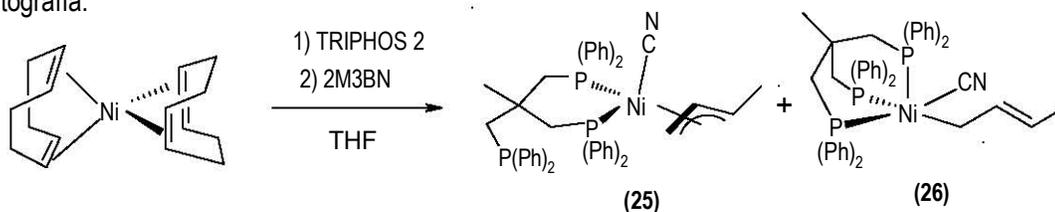


Fig. 28. Diagrama ORTEP del complejo  $[\text{Ni}(\text{P,P-TRIPHOS-2})(\text{Cl})_2]$  mostrando el 50% de probabilidad de los elipsoides.<sup>18</sup>

La adición de un equivalente de 2M3BN a la reacción *in situ* de  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{TRIPHOS } 2$  en THF (15 min de agitación), produce después de 30 minutos de reacción se obtengan los compuestos **25** y **26** (Esquema 21), los cuales son obtenidos como una mezcla que no pudo ser separada por solubilidad y/o cromatografía.



Esquema 21

18. Kandiah, M., Mc Grady, G. S., Decken, A., Sirsch, P., *Inor. Chem.*, **2005**, 44, 8650.

En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla (Fig. 29), se observa que la especie mayoritaria, 90% por RMN, produce un doblete en  $\delta$  7.2 ( $^2J_{P,P}=15.3$  Hz) y dos dobletes en  $\delta$  31.9 y 32.1 ( $^2J_{P,P}=15.3$  Hz), lo cual es característico de una especie de Ni(II). También a alto campo, se observa una señal ancha en menor proporción, localizada en  $\delta$  -24.8. Esta resonancia fue asignada a la especie  $[\text{Ni}(P,P\text{-TRIPHOS } 2)(\eta^3\text{-1-Me-alilo})(\text{CN})]$ , (complejo **25** en Esquema 14) en la cual, uno de los tres fragmentos fosfino presentes permanece libre, similar al complejo  $[\text{Ni}(P,P\text{-TRIPHOS})\text{Cl}_2]$ .<sup>18</sup> Mas evidencia de la formación de esta especie se presenta más adelante. También se observaron dos pseudotripletos en 9.3 y 15.9 ppm, y dado la presencia del complejo  $\eta^3$ -alilo, estas resonancias pueden ser debidas al proceso de isomerización *syn-anti* de este ligante de manera análoga a como se muestra en el Esquema 7.

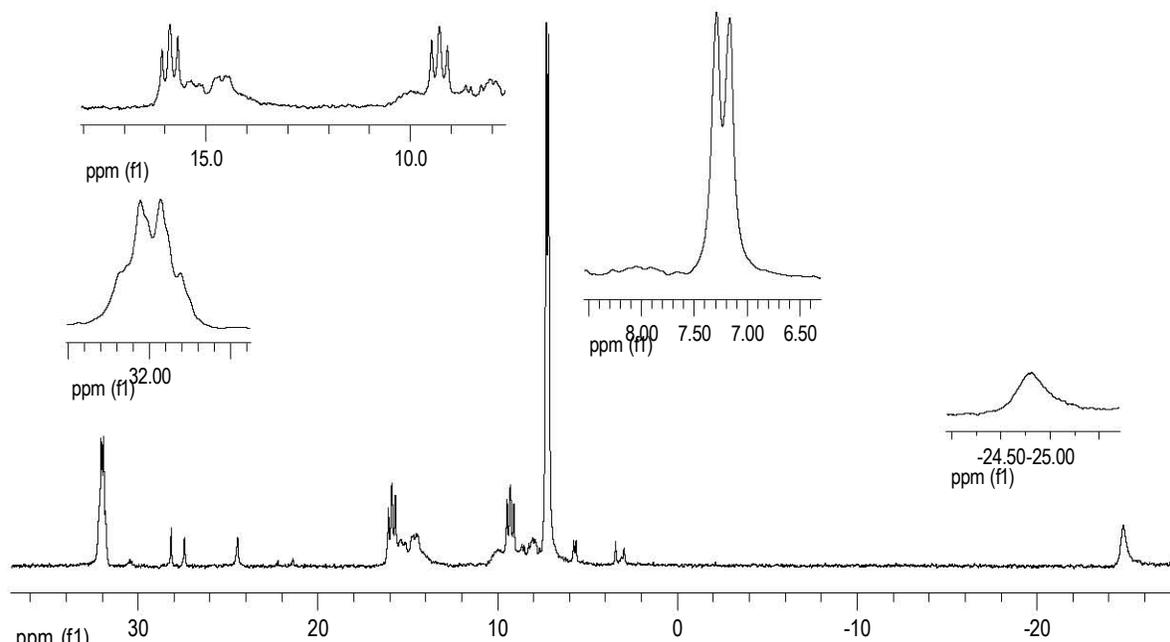
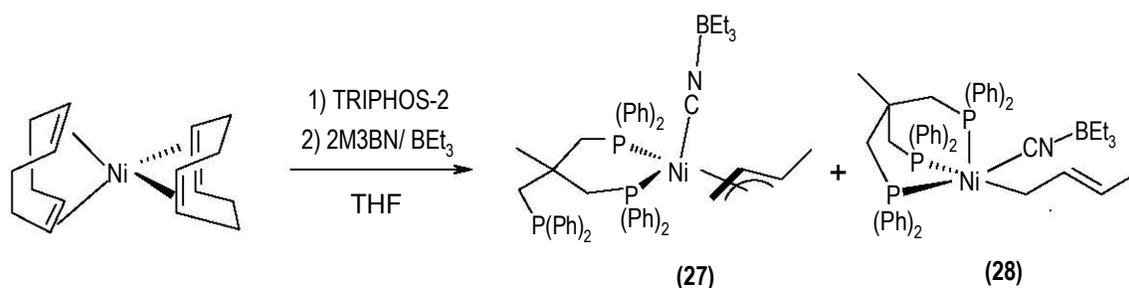


Fig. 29. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) de la mezcla de **19** y **20**

De acuerdo a una serie de experimentos de RMN en 1D y 2D (Apéndice, Figs. A62, A63, A64, A65 y A66 pág 149-151) el compuesto de Ni(II), corresponde al complejo  $[\text{Ni}(\text{TRIPHOS})(\eta^1\text{-Me-alilo})(\text{CN})]$  (**26** en Esquema 21). En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Apéndice Fig. A62 pág 149), la resonancia del fragmento  $\text{CH}_2\text{-Ni}$  aparece como una señal ancha en  $\delta$  2.75 y el metilo del fragmento alilo aparece como una señal ancha en  $\delta$  1.29; el grupo  $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Ni}$  da una resonancia en  $\delta$  5.51, mientras que la señal del otro protón olefínico se ubica en la misma zona de las señales aromáticas del ligante. Los grupos metileno de la trifosfina producen resonancias anchas en  $\delta$  1.53, 1.96, 2.33 y 2.58 y el grupo metilo del mismo ligante, da una señal en  $\delta$  1.29, traslapada con la resonancia del metilo en el ligante alilo.

El espectro correspondiente de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice Fig. A64 pág 150) muestra las señales del ligante  $\sigma$ -alilo aparecen en  $\delta$  129.3, ( $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Ni}$ ), 57.5 ( $\text{CH}_2-\text{Ni}$ ), y 14.6 (Me); la señal del otro carbono olefínico es obscurecido por las resonancias de los carbonos aromáticos del ligante trifosfina, el cual presenta señales anchas en  $\delta$  43.2 y 44.2 para los grupos  $\text{CH}_2-\text{P}$ , el carbono cuaternario aparece en  $\delta$  33.4 y el grupo metilo en  $\delta$  38.4.

Cuando una disolución equimolar de 2M3BN/ $\text{BEt}_3$  fue añadida a la reacción *in situ* de  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{TRIPHOS 2}$  en THF (15 min de agitación), se obtiene de manera inmediata una disolución de color rojo, la cual contiene a los complejos **27** y **28** (Esquema 22), los cuales no pudieron ser separados por solubilidad o cromatografía.



Esquema 22

Por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF}-d_8$  de la mezcla de reacción (Fig. 30), se observaron señales similares a las observadas en la reacción libre de  $\text{BEt}_3$ , sólo que en este caso, la presencia del ácido de Lewis enlazado al ligante CN, estabiliza al complejo  $\eta^3$ -alilo, haciéndolo aparecer en mayor proporción que el complejo  $\sigma$ -alilo (relación, 70/30, respectivamente). Esta reactividad está aparentemente relacionada con los resultados catalíticos. Esto es, el complejo  $\eta^3$ -alilo **25** durante la reacción catalítica debe ser más reactivo hacia la eliminación reductiva que el complejo  $\eta^1$ -alilo **26**, cuando la reacción es llevada a cabo en ausencia de ácidos de Lewis, produciendo que el sistema catalítico sea más activo, pero dada la presencia del complejo **26** en una mayor concentración hace que el sistema catalítico sea menos selectivo hacia la cianoolefina lineal. Al emplear  $\text{BEt}_3$  como cocatalizador, éste se enlaza el fragmento CN del sustrato, favoreciendo la adición oxidativa del enlace C-CN. Asimismo, el ácido de Lewis estabiliza la especie  $\eta^3$ -alilo **27**, provocando una disminución en la actividad catalítica, pero favoreciendo la selectividad hacia producto lineal 3PN.

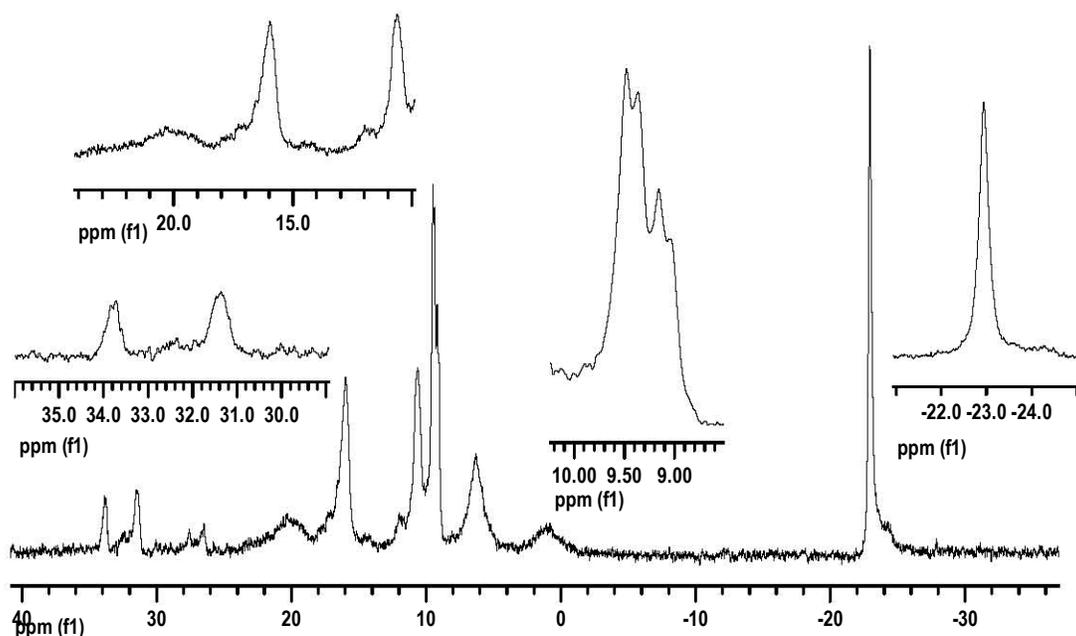


Fig. 30. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) de la mezcla de **27** y **28**

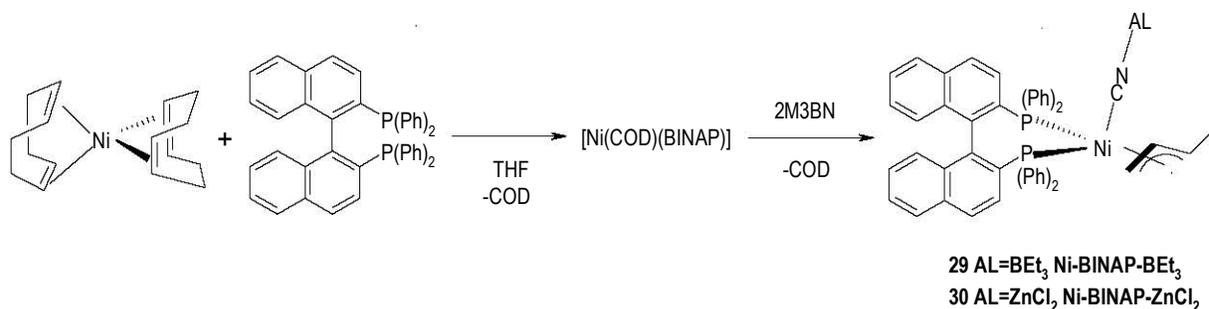
El complejo  $\pi$ -alilo **27** produce en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Fig. 30) una señal ancha centrada en  $\delta$  -24.8, y el compuesto  $\sigma$ -alilo **28** produce un doblete en  $\delta$  7.3 ( $^2J_{P-P}=15.3$  Hz), y los dobletes observados cuando la reacción se encuentra libre de ácidos de Lewis, son ahora observados como una señal ancha centrada en  $\delta$  31.9; los pseudotripletos observados en ausencia de  $\text{BEt}_3$ , ahora son observados como señales anchas desplazadas a  $\delta$  14.1 y 8.7. También se observa la presencia de un segundo grupo de señales, similares a las observadas para los complejos **26** y **28**, localizadas en  $\delta$  7.6 (d,  $^2J_{P-P}=16.2$  Hz) y una señal ancha en  $\delta$  29.6, las cuales fueron asignadas al complejo catiónico  $[\text{Ni}(\text{TRIPHOS } 2)(\eta^1\text{-1 metilalilo})]^+$  teniendo como contraión el ligante  $\text{CN-BEt}_3$  fuera de la esfera de coordinación del Ni, debido a la remoción por el  $\text{BEt}_3$ .<sup>8</sup> Otras tres señales anchas fueron observadas en  $\delta$  -1.21, 4.57 y 18.2, las cuales pueden estar relacionadas a la isomerización *syn-anti* del complejo **27**.

Diversos experimentos de RMN en 1D y 2D fueron útiles para caracterizar al complejo **27** (Apéndice, Figs. A68, A69, A70, A71 y A72, pág 152-154). En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Apéndice Fig. A68 pág 152), el ligante alilo produce señales anchas las cuales fueron asignadas de la siguiente manera:  $\delta$  5.88 (CH central), 4.33 (CHMe), 3.86 (CHH), 2.77 (CHH) y 0.98(CH<sub>3</sub>). La unión del  $\text{BEt}_3$  al ligante CN fue confirmada por el desplazamiento a alto campo de las señales de los etilos a  $\delta$  0.89 (BCH<sub>2</sub>) y 0.42 (CH<sub>3</sub>).<sup>15</sup> Por RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

(Apéndice Fig. A70 pág 153), el complejo alilo **21** produce resonancias en  $\delta$  99.8 (CH central), 82.2 (CHMe), 54.8 (CH<sub>2</sub>) y 19.6(CH<sub>3</sub>), mientras que los grupos etilo del BEt<sub>3</sub> dan señal en  $\delta$  15.7 (BCH<sub>2</sub>) y 10.8 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.7.3. Síntesis y caracterización de los complejos alilo con el ligante *rac*-BINAP.

La síntesis de los complejos de Ni con la difosfina racémica BINAP como ligante auxiliar, solamente fue exitosa al emplear los ácidos de Lewis ZnCl<sub>2</sub> y BEt<sub>3</sub>, para dar lugar a los complejos **29 Ni-BINAP-ZnCl<sub>2</sub>** y **30 Ni-BINAP-BE<sub>3</sub>** (Esquema 23), añadiendo un mezcla equimolar de 2M3BN/ácido de Lewis (ZnCl<sub>2</sub> o BEt<sub>3</sub>) a la reacción *in situ* de [Ni(COD)(BINAP)] usando THF como disolvente (2 horas de agitación).



El complejo **Ni-BINAP-BE<sub>3</sub>** por RMN, el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en tolueno-*d*<sub>8</sub> (Fig.31) muestra dos señales anchas localizadas en  $\delta$  -1.5 y 35.8, indicativas de un comportamiento fluxional promovido por el ligante alilo. Estas resonancias son producidas por los dos diastereoisómeros formados debido a la naturaleza del ligante racémico, un complejo que contiene el enantiómero *R* de la difosfina, y otro que contiene el enantiómero *S* de la difosfina.

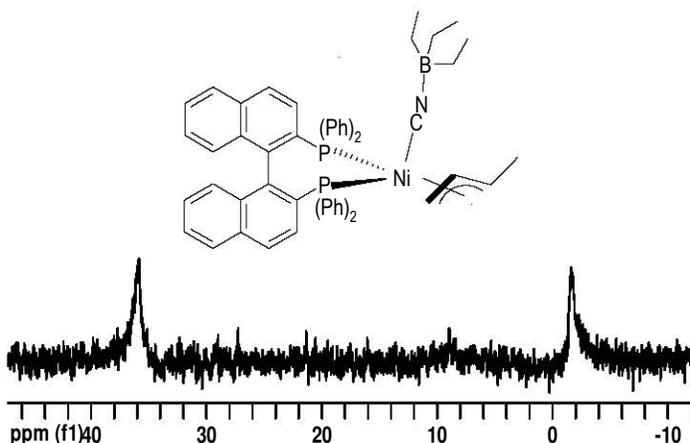


Fig. 31 Espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (tolueno-*d*<sub>8</sub>) del complejo **Ni-BINAP-BE<sub>3</sub>**.

En el espectro de  $^1\text{H}$  en tolueno- $d_8$  (Apéndice Fig. A75 pág 155) las señales del fragmento alilo, se asignaron de la siguiente manera:  $\delta$  5.25 (*CH* central), 3.16 (*CHMe*), 2.53 (*CHH*), y 2.20 (*CHH* y *CH*<sub>3</sub>). Al igual que en los casos anteriores, la presencia del  $\text{BEt}_3$  enlazado al CN fue corroborada por las resonancias de los grupos etilo en  $\delta$  1.43 (*BCH*<sub>2</sub>) y 1.29 (*CH*<sub>3</sub>), mientras que en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice Fig. A76 pág 155), se observa una sola señal para los carbonos arílicos en  $\delta$  100.8 (*CH* central), 76.2 (*CHMe*), 55.4 (*CH*<sub>2</sub>) y 16.4(*CH*<sub>3</sub>), y los grupos etilo producen resonancias en  $\delta$  16.1 (*BCH*<sub>2</sub>) y 11.5 (*CH*<sub>3</sub>).

Finalmente, al caracterizar por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  el complejo **Ni-BINAP-ZnCl<sub>2</sub>** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Fig. 32), el compuesto produce una señal ancha localizada en  $\delta$  25.9 y dos señales anchas en  $\delta$  40.4 y 1.02 (Fig. 22). También, debido a la naturaleza del ligante racémico, dos diastereoisómeros son formados, uno con el enantiómero *R* de la fosfina, y otro con el enantiómero *S*. A través de este mismo experimento se observa que uno de los diastereoisómeros presenta un comportamiento fluxional más lento en disolución que el otro, mostrando una parcial decoalescencia en una de las especies, la que produce las señales en 40.4 y 1.02 ppm. El ensanchamiento de las señales se debe probablemente a la rotación del ligante alilo.

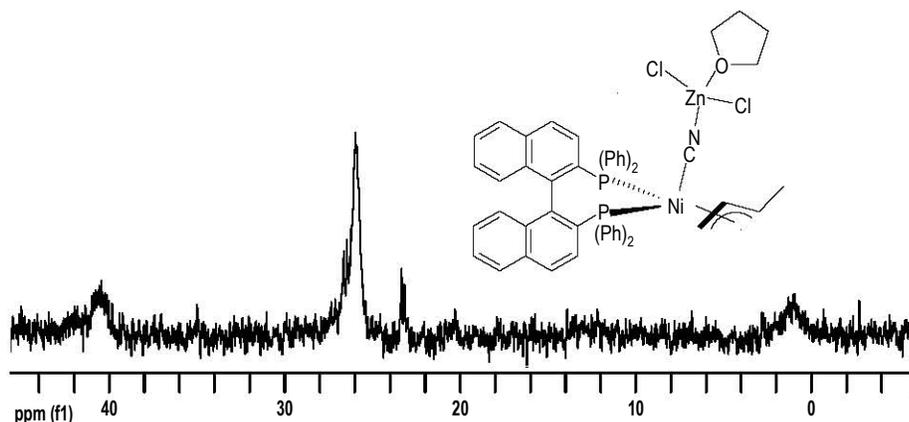


Fig. 32 Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del complejo **Ni-BINAP-ZnCl<sub>2</sub>**.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Apéndice Fig. A78 pág 157) muestra una sola señal para cada protón alílico, las cuales fueron asignadas como sigue:  $\delta$  5.60 (*CH* central), 3.14 (*CHMe*), 3.60 (*CHH*), 3.35 (*CHH*) y 0.88(*CH*<sub>3</sub>). También se encontraron señales asignadas al THF se encuentra presente en el complejo, probablemente coordinado al Zn, completando su esfera de coordinación, produciendo señales en  $\delta$  3.80 y 1.9, *CH*<sub>2</sub>O y *CH*<sub>2</sub>, respectivamente. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice Fig. A79 pág 157), se observa la

presencia de dos resonancias para cada carbono del fragmento alilo para uno de los complejos aparecen en  $\delta$  117.4 (CH central), 88.3 (CHMe), 74.0 (CH<sub>2</sub>) y 17.0(CH<sub>3</sub>), mientras que el segundo isómero produce resonancias en  $\delta$  112.5 (CH central), 95.7 (CHMe), 63 (CH<sub>2</sub>) y 16.4(CH<sub>3</sub>). El ligante CN solo produce una señal en 139.7 ppm y el ligante THF aparece en  $\delta$  68.8 (CH<sub>2</sub>O) y 25.9 (CH<sub>2</sub>).

#### 4.8 Isomerización de 2M3BN empleando compuestos de Ni(0) con ligantes carbeno N-heterocíclicos (NHC).

Desde 1991, cuando el primer carbeno N-heterocíclico cristalino fue reportado por Arduengo y colaboradores,<sup>19</sup> estos compuestos han sido ampliamente utilizados como ligantes auxiliares en complejos de metales de transición y catálisis,<sup>20</sup> siendo los sistemas NHC-Ru<sup>21</sup> y NHC-Pd<sup>22</sup> los cuales han sido exitosamente utilizados en procesos de polimerización por metátesis olefínica y reacciones de acoplamiento cruzado, respectivamente. Los ligantes NHC pueden estabilizar complejos en bajos y altos estados de oxidación<sup>20b, 23</sup> actuando como fuertes donadores- $\sigma$ , y también pueden actuar como aceptores- $\pi$  (Fig. 33),<sup>22</sup> como ha sido demostrado por estudios computacionales y experimentales.<sup>24, 25</sup> Debido al hecho de que los ligantes NHC y los ligantes fosforados tienen similares propiedades electrónicas, los primeros pueden “mimetizar” a los segundos, e incluso formar enlaces considerablemente más fuertes, lo cual abre la posibilidad al diseño de nuevos ligantes, y con ellos, nuevos sistemas catalíticos. Es por esto, que este tipo de ligantes también fueron probados en la isomerización catalítica de 2M3BN. Los ligantes estudiados en las reacciones de isomerización se presentan en la Fig. 34 y los resultados se presentan en la Tabla 6.

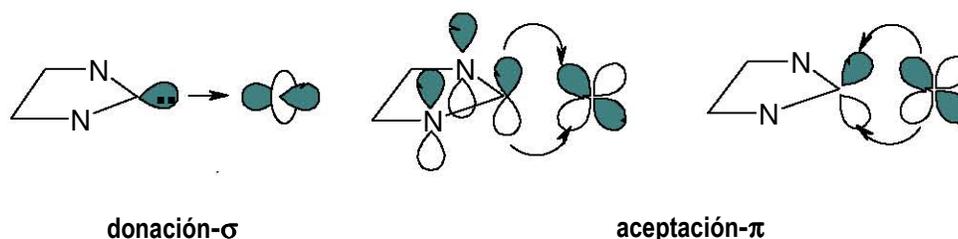


Fig. 33 Interacciones metal-ligante en complejos con ligantes carbeno N-heterocíclicos.<sup>22</sup>

19. Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.

20. a) Crudden, C. M., Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2247. b) Herrmann, W. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 1290.

21.a) Buchmeiser, H. *Chem Rev.*, **2000**, 100, 1595. b) Bieawski, C. W., Grubbs, R. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2903.

22. Kantcheu, E. A. B., O'Brien, C.J., Organ, M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 47, 2768.

23. Herrmann, W.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1290.

24. Hu, H., Castro-Rodríguez, Olsen, K., Meyer, K., *Organometallics*, **2004**, 23, 755.

<sup>25</sup> Abernethy, C.D., Codd, G. M., Spicer, M. D., Taylor, M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1128.

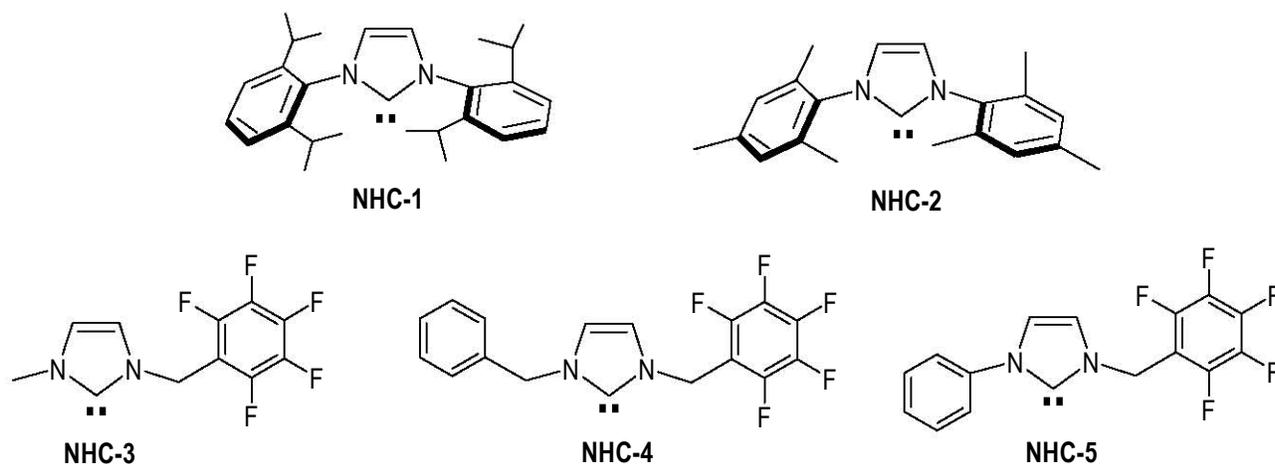


Fig. 34. Ligantes usados en la isomerización de 2M3BN.

Tabla 6. Isomerización catalítica de 2M3BN usando ligantes NHC.

Entrada	Sistema [Ni]/NHC	T(°C)	t (min)	Disolv.	Conv. (%)	E-2M2BN (%)	Z-2M2BN (%)	cis-2PN (%)
13	[Ni]/NHC-1	amb.	15	hexanos	100	14	80	6
14	[Ni]/NHC-2	amb.	15	hexanos	100	80	16	4
15 <sup>c</sup>	[Ni]/2 NHC-1	amb.	15	-	100	50	48	2
16 <sup>c</sup>	[Ni]/2 NHC-2	amb.	15	-	100	76	23	1
17	[Ni]/NHC-1	amb.	15	THF	100	69	28	3
18	[Ni]/NHC-2	amb.	15	hexanos	100	58	38	3
3 <sup>a</sup>	[Ni]/NHC-3	amb.	15	-	47	25	0	22
4 <sup>a</sup>	[Ni]/NHC-4	amb.	15	-	0	-	-	-
5 <sup>a</sup>	[Ni]/NHC-4	amb.	180	-	38	22	0	16
6 <sup>a</sup>	[Ni]/NHC-5	amb.	15	-	0	-	-	-
7 <sup>b</sup>	[Ni]/NHC-1/BEt <sub>3</sub>	amb.	15	-	47	28	15	4
8 <sup>b</sup>	[Ni]/NHC-2/BEt <sub>3</sub>	amb.	15	-	58	40	14	4
9 <sup>b</sup>	[Ni]/NHC-1/ZnCl <sub>2</sub>	amb.	15	-	100	51	44	6
10 <sup>b</sup>	[Ni]/NHC-2/ZnCl <sub>2</sub>	amb.	15	-	100	71	27	3
11	[Ni]/NHC-1	amb.	15	THF	100	69	28	3
12	[Ni]/NHC-2	amb.	15	THF	100	70	27	3

#### 4. Resultados y discusión.

Substrato:Ligante:[Ni]=110:1:1. [Ni]=Ni(COD)<sub>2</sub>. El % de conversión de 2M3BN y rendimientos fueron obtenidos por CG-MS y confirmados por RMN <sup>1</sup>H. (a) Descomposición del sistema catalítico y la presencia de Ni metálico fue observado al final de la reacción. (b) Substrato:Ligante:[Ni]:ácido de Lewis=110:1:1:1. [Ni]=Ni(COD)<sub>2</sub>. (c) 2 equivalentes de ligante NHC fueron usados por centro de Níquel.

---

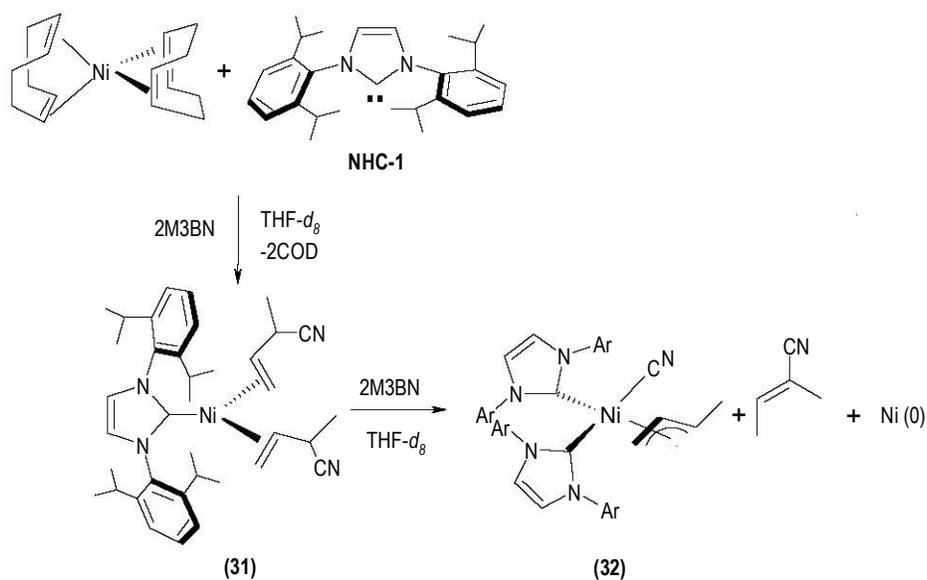
Al usar ligantes NHC N-aril sustituidos voluminosos en los átomos de nitrógeno (NHC-1 y NHC-2), en general, se obtuvieron sistemas catalíticos activos, alcanzando conversión total en solo 15 minutos de reacción a temperatura ambiente (Entradas 1-5, Tabla 6), aun al emplear THF o hexanos como disolventes (Entradas 10-13, Tabla 6), o a una temperatura de -68°C (Entradas 17 y 18, Tabla 6). La isomerización de 2M3BN a 3PN no fue favorable, y sólo se obtuvieron los productos de activación del enlace C-H, formando *E*- y *Z*-2M2BN como productos principales. También fueron obtenidas pequeñas cantidades de *cis*-2PN. Cuando los experimentos catalíticos fueron llevados a cabo en presencia de ácidos de Lewis (Entradas 7-10, Tabla 6), la selectividad también favoreció la producción de 2M2BN, y solamente en el caso de usar BEt<sub>3</sub>, se observó una disminución en la actividad catalítica.

También se usaron ligantes NHC N-alquil fluorados, con la finalidad de modificar las propiedades electrónicas de los ligantes a fin de hacerlos menos donadores-σ y mejores aceptores-π. Estos sistemas mostraron actividades moderadas, y después de 15 minutos de reacción, se observó la presencia de Níquel metálico en el seno de la reacción (Entradas 3-5, Tabla 6), lo cual implica la descomposición de los complejos. En todos los casos, la producción de 2M2BN fue siempre la favorecida. En el caso del ligante NHC-5, no se observó reacción de isomerización alguna después de 180 min.

La reacción también fue estudiada bajo condiciones estequiométricas y monitoreada por RMN <sup>1</sup>H y CG-MS. La mezcla de [Ni(COD)<sub>2</sub>], NHC-1 como ligante y 2M3BN en una relación 1:1:2 en THF-*d*<sub>8</sub> da lugar a la formación del complejo [Ni(NHC-1)(η<sup>2</sup>-C,C-2M3BN)<sub>2</sub>] (Esquema 24).<sup>26</sup> Al añadir 2 equivalentes más de 2M3BN a la mezcla de reacción, después de 30 minutos, el exceso de 2M3BN fue isomerizado a *E*-2M2BN en 24 horas de reacción a temperatura ambiente. Este hecho fue corroborado por CG-MS y RMN <sup>1</sup>H. También bajo las mismas condiciones, el complejo inicial es transformado al complejo [Ni(NHC-1)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-1-Me-alilo)(CN)] **32**, provocando también la presencia de Ni metálico al final de la reacción.

---

26. Compuestos similares han sido estudiados y completamente caracterizados por Clement, N. D., Cavell, K., J., Ooi, L., *Organometallics*, **2006**, 25, 4155.



Esquema 24.

De igual manera a la reactividad observada con el fragmento  $[\text{Ni}(0)(\text{dcype})]$ , los sistemas Ni-NHC favorecen la ruta de activación de enlaces C-CN solo en condiciones estequiométricas, dada la formación del complejo ciano alilo, pero bajo condiciones catalíticas, la reacción de activación C-H es la favorecida, dando lugar a la formación de 2M2BN como producto principal, incluso a baja temperatura. Esta reactividad puede estar relacionada con la fuerte donación  $\sigma$  y la pobre aceptación  $\pi$  de los ligantes NHC, como fue observado en los estudios previos con difosfinas alquil sustituidas y ligantes *bis*-difosfinoferroceno.

El complejo **32** produce en RMN  $^1\text{H}$  (Apéndice Fig. A81 pág 159), cuatro diferentes resonancias para los metilos de los ligantes carbeno en  $\delta$  1.59, 1.35, 1.14 y 1.11 (d,  $^3J_{\text{H-H}}=6.89\text{Hz}$ ) junto con dos resonancias asignables a los metinos en  $\delta$  3.17 y 2.86 (sept,  $^3J_{\text{H-H}}=6.89\text{Hz}$ ), corroborando la presencia de dos ligantes NHC enlazados al centro de níquel. Las señales de los grupos CH en el ligante NHC producen un multiplete

#### 4. Resultados y discusión.

localizado en  $\delta$  7.33, mientras que las señales para el ligante alilo aparecen en  $\delta$  4.23 (m, CHcentral), 2.68 (m, CH), 2.50 (dd,  $^3J_{H-H}=7.19\text{Hz}$  y  $1.79\text{Hz}$ , CHH), 1.30 (d,  $^3J_{H-H}=6.59\text{Hz}$ , CH<sub>3</sub>) y 0.89 (m, CHH). El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Apéndice Fig. A 83, pág 160) también muestra evidencia de la presencia de dos ligantes NHC, observando dos resonancias para cada carbono del heterociclo y de ligante alilo coordinado al Ni; las

---

señales para los carbonos alílicos aparecen en  $\delta$  111.9 (CHcentral), 80.3 (CH-Me), 48.6 (CH<sub>2</sub>) y 18.3 (Me), y el CN fue localizado en  $\delta$  125.9. El carbono carbénico coordinado solo produce una señal en  $\delta$  189.5. Todas las asignaciones de RMN fueron corroboradas a través de experimentos mono y bidimensionales (Apéndice, Figs. A81, A82, A83, A84, pág 159-160).

---

## ***5. CONCLUSIONES***

---

## 5. Conclusiones.

Los ligantes difosfina con sustituyentes arílicos en los átomos donadores (donadores  $\sigma$ -aceptores  $\pi$ ) llevan a cabo la ruptura del enlace C-CN en reacciones estequiométricas y catalíticas, isomerizando el 2M3BN a la cianoolefina lineal 3-pentenitrilo (3PN), mientras que los ligantes difosfina con sustituyentes alquílicos, solo llevan a cabo la escisión del enlace C-CN a nivel estequiométrico, y en condiciones catalíticas, favorecen la activación de enlaces C-H, dando como producto principal de la reacción los isómeros *E*- y *Z*-2-metil-2-butenitrilo.

De todos los ligantes estudiados, el mejor resultado en catálisis fue el obtenido con el ligante dppf (*bis*-difenilfosfinoferroceno), logrando un 100% de conversión, en 2.5 horas y 83% de rendimiento de la cianoolefina lineal 3PN.

El uso de ácidos de Lewis como cocatalizadores en la reacción de isomerización de 2M3BN tiene dos efectos:

- Estabilizar los complejos alilo producto de la activación del enlace C-CN, y por lo tanto provocando una disminución en la actividad catalítica de los sistemas, permitiendo de esta manera su aislamiento para estudio y caracterización, tanto en disolución como en estado sólido, como ocurrió con los ligantes difosfinoferroceno dppf, tBuppf y dipf.
- Favorecer la actividad y selectividad hacia la cianoolefina lineal de los sistemas catalíticos, como ocurrió con los ligantes dppf-N, *rac*-BINAP y la trifosfina TRIPHOS-2.

Por primera vez se demostró el carácter hemilábil de los ligantes P-donadores en la reacción de isomerización de 2M3BN a 3PN tanto en disolución como por estudios estructurales por difracción de rayos-X de monocristal con el ligante tBuppf, lo cual muestra un paso clave en el mecanismo de reacción.

Los ligantes difosfina  $\sigma$ -donadores dcype y dtbpe, permitieron el estudio de las especies organometálicas involucradas en la isomerización de 2M3BN a 3PN.

---

Los ligantes carbeno N-heterocíclicos se comportan como fuertes donadores- $\sigma$  y pobres aceptores- $\pi$ , dado que solamente escinden el enlace C-CN en condiciones estequiométricas, y en condiciones catalíticas favorecen la activación del enlace C-H.

Al emplear los complejos  $[\text{Ni}(0)(\text{TRIPHOS})]$  en la reacción de isomerización de 2M3BN, la cianoolefina lleva a cabo reacciones de activación C-H para producir 2M2BN, o reacciones de activación C-CN, dando lugar a la formación de 3PN. Sin embargo, esta última reacción es acompañada la ruptura de enlaces P-C en el ligante TRIPHOS, formando complejos dinucleares de Ni con puentes fosforo, benceno y butadieno, lo que eventualmente desactiva el sistema catalítico.



# ***6. PARTE EXPERIMENTAL***

---

## 6. Parte experimental.

### 6.1. Condiciones generales.

Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo usando técnicas Schlenk y caja de guantes (MBraun <1pmm de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>) bajo atmósfera de Argón (Praxair 99.998). El THF (J. T. Baker) fue secado y destilado de disoluciones púrpuras de sodio/benzofenona. El tolueno (J. T. Baker) fue secado y destilado de sodio. El hexano (J. T. Baker) fue secado y destilado de disoluciones azules de sodio/benzofenona. Los disolventes deuterados fueron adquiridos en Cambridge Isotope Laboratories y almacenados sobre malla molecular de 3Å dentro de la caja de guantes. El [Ni(COD)<sub>2</sub>] fue adquirido en Strem. La difosfina dcype fue adquirida en Strem y usada tal cual se recibió. La difosfina dtbpe fue preparada de acuerdo al procedimiento reportado previamente en la literatura.<sup>1</sup> La síntesis de los compuestos [Ni(dcype)(μ-H)<sub>2</sub>] y [Ni(dtbpe)(μ-H)<sub>2</sub>] fueron preparados de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura.<sup>2</sup> Las cianoolefinas 2M3BN (86.5% por CG-MS) y los isómeros *E*- y *Z*-2M2BN fueron adquiridos en TCI America, purgados y almacenados sobre malla molecular de 3Å dentro la caja de guantes. Las cianoolefinas *trans*-3PN y *cis*-2PN fueron adquiridos en Aldrich, purgados y almacenados sobre malla molecular de 3Å dentro la caja de guantes. El BEt<sub>3</sub> y los ligantes dppf, tBuppf, dipf, dppf-N, TRIPHOS-2, *rac*-BINAP fueron adquiridos en Aldrich y usados tal cual se recibieron. El ligante TRIPHOS fue adquirido en Strem y usado tal cual se recibió. El ZnCl<sub>2</sub> fue adquirido en J. T. Baker y secado al vacío. Los ligantes NHC-1 y NHC-2 fueron preparados de acuerdo al procedimiento reportado previamente en la literatura<sup>3</sup> a partir de las sales de imidazolio las cuales fueron adquiridas en Aldrich. Los ligantes NHC-3, NHC-4 y NHC-5 fueron preparados a partir de las sales de imidazolio las cuales fueron donadas por el Dr. David Morales Morales (IQ-UNAM). Los ligantes PCP-1, PCP-2, PCP-3, PN1, PN2, PN3, PSH y PSMe fueron donados por el Dr. David Morales Morales. Los ligantes PN1, PN2, PN3 fueron preparados previamente en nuestro laboratorio. Los espectros de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} fueron adquiridos a temperatura ambiente en un equipo Varian Unity de 300 MHz en THF-*d*<sub>6</sub>, tolueno-*d*<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o CDCl<sub>3</sub>. Los desplazamientos químicos (δ) de <sup>1</sup>H están referidos a la resonancia del protón residual en el disolvente deuterado. Los desplazamientos químicos (δ) de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} están referidos con respecto a la señal del disolvente deuterado. Los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se encuentran referidos con respecto a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> el cual se usó como referencia externa. Los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a temperatura variable fueron adquiridos en un equipo Varian Unity de 400 MHz. Todos los espectros de RMN y las reacciones catalíticas fueron llevados a cabo usando tubos con válvula de Young (0.38 cm) WILMAD. Las determinaciones de difracción de rayos-X de los

---

1. Pörschke, K. R., Pluta, C., Prof., B., Lutz, F., Krüger, C., *Naturforsch B. Anorg. Chem. Org. Chem.* **1993**, *48*, 608.

2. Vivic, D. A., Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855.

3. Arduengo III, A. J., Harlow, R. L., Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.

---

complejos **6'**, **7'**, **9**, **10** y **14** fueron realizadas en un difractor Bruker APEX CCD con radiación monocromática de Mo K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å) y los cristales fueron cubiertos con Paratone 8277 y montados sobre una fibra de vidrio y colocados inmediatamente bajo una corriente de vapor frío de nitrógeno. Las determinaciones de difracción de rayos-X de los complejos **19** y **21** fueron realizadas en un difractor Siemens P4 de cuatro ciclos a temperatura ambiente con una radiación monocromática de Mo K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å). Los análisis elementales fueron llevados a cabo por la USAI-UNAM. Las determinaciones de masas (FAB+) fueron realizadas en un equipo JEOL SX-102 A usando alcohol nitrobenzílico como matriz. De los compuestos **1-8** no pudieron ser obtenidos los espectros de masas dada su alta inestabilidad al aire y humedad. Las determinaciones de CG-MS señalaron en un equipo Vaian Saturn 3 empleando una columna capilar de 30 metros DB-5MS.

### **6.2 Isomerización catalítica de 2M3BN en ausencia de ácidos de Lewis.**

Para cuando se emplearon como precursores los dímeros [Ni(dcybe)( $\mu$ -H) $_2$ ] y [Ni(dtbpe)( $\mu$ -H) $_2$ ] se adiciona el 2M3BN (0.4 mL, 4.00 mmol) al precursor (0.036 mmol) produciendo disoluciones de color rojo. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente y analizada por CG-MS, tomando una muestra de la mezcla de reacción y disuelta en THF dentro de la caja de guantes. De manera simultánea, se tomó una segunda muestra y se disolvió en tolueno- $d_8$  para ser analizada por RMN  $^1$ H.

Cuando se emplea el complejo [Ni(COD) $_2$ ], se añade una mezcla de 2M3BN (0.4 mL, 4.00 mmol) y el ligante correspondiente (0.036 mmol) al precursor de Ni (10 mg, 0.036 mmol), observándose, en general, la formación de disoluciones rojas o naranjas. La mezcla de reacción es transferida a un tubo de RMN con válvula de Young, y el tubo es calentado a 100°C usando un baño de aceite con agitación. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se toma una muestra y se disuelve en THF dentro de la caja seca para ser analizada por CG-MS. Simultáneamente se toma una segunda muestra y se disuelve en tolueno- $d_8$  y es analizada por RMN  $^1$ H.

### **6.3 Isomerización catalítica de 2M3BN en presencia de ácidos de Lewis (ZnCl $_2$ y BEt $_3$ ).**

Se adiciona una mezcla de 2M3BN (0.4 mL, 4.00 mmol), BEt $_3$  o ZnCl $_2$  (0.036 mmol) y el ligante correspondiente (0.036 mmol) (en ese orden de mezclado) al precursor [Ni(COD) $_2$ ] (10 mg, 0.036 mmol), observándose en general la formación de disoluciones rojas o naranjas. La mezcla de reacción es transferida a un tubo de RMN con válvula de Young, y el tubo es calentado a 100°C usando un baño de aceite con agitación. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se toma una muestra y se

---

disuelve en THF dentro de la caja seca y es analizada por CG-MS. Simultáneamente se toma una segunda muestra y se disuelve en tolueno- $d_8$  y es analizada por RMN  $^1\text{H}$ .

#### **6.4 Isomerización de 2M3BN a 3PN con el fragmento $[\text{Ni}(0)(\text{dcype})]$ .**

Una disolución de la difosfina dcype (46mg, 0.109 mmol) en tolueno- $d_8$  se añade al  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  cristalino (30 mg, 0.109 mmol), produciendo una disolución de color rojo-café. La mezcla se transfirió a un tubo de RMN con válvula de Young y se añade el 2M3BN (10 $\mu\text{L}$ , 0.109mmol). La reacción fue monitoreada por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y cuantificada por CG-MS.

#### **6.5 Preparación de $[\text{Ni}(\text{dcype})(\eta^2\text{-C,C-2M3BN})]$ (1) y $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\eta^2\text{-C,C-2M3BN})]$ (1').**

A una disolución de  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  o  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\mu\text{-H})_2]$  (0.08 mmol) con agitación en 10 mL de THF, se añadieron 16 $\mu\text{L}$  (0.16 mmol) de 2M3BN. En el caso de usar  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  se observó un instantáneo cambio de color de vino a ambar, mientras que al usar  $[\text{Ni}(\text{dtbpe})(\mu\text{-H})_2]$  la disolución se torna amarillo naranja después de una noche de agitación a temperatura ambiente. En ambos casos, el disolvente es evaporado al vacío y el residuo fue secado por 3 horas, para dar sólidos de color rojo. (1, 80.9 mg, 90% y 1', 62.5 mg, 89%) 1. RMN  $^1\text{H}$  (299.7MHz):  $\delta$  0.8-2.5 (multipletes anchos). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.3MHz):  $\delta$  58.3 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=52\text{Hz}$ ), 61.9 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=52\text{Hz}$ ). 1'. RMN  $^1\text{H}$  (299.7MHz):  $\delta$  0.8-2.1 (br, m), 2.3 (m, 1H, CH=), 2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.3MHz):  $\delta$  89.5 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=64.7\text{Hz}$ ), 91.7 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=64.7\text{Hz}$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  47.7 (dd,  $^1J_{\text{C-P}}=25.7\text{Hz}$  and 2.7 Hz, CH=), 32.9 (dd,  $^1J_{\text{C-P}}=20.8$  Hz y 2.6 Hz, CH<sub>2</sub>=), 123.8 (s, CN). La cristalización de  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\text{CN})_2]$  (9) se logró de la mezcla de reacción anterior después de 2 días a temperatura ambiente. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR en 85.8 ppm (s).

#### **6.6 Preparación de $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^3\text{-1Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$ (2), $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-trans-3PN})]$ (3) y $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-cis-3PN})]$ (4).**

A una disolución de  $[\text{Ni}(\text{dcype})(\mu\text{-H})_2]$  (110 mg 0.114 mmol) en 10 mL de THF, se añadieron 22 $\mu\text{L}$  (0.224 mmol) de *trans*-3PN, observándose un cambio de color instantáneo de vino a amarillo-café y una fuerte efervescencia debida al desprendimiento de H<sub>2</sub>, el cual fue ventilado dentro de la caja. Después de 15 min, el disolvente fue removido al vacío y el residuo fue secado por 3 horas, para dar un sólido rojo. Por medio de cromatografía en columna en sílica gel, el complejo 2 fue separado de la mezcla de los complejos 3 y 4. (los complejos 3 y 4 eluyen con hexano/THF=10/1 y el complejo 2 con THF). 2. RMN  $^1\text{H}$  (299.7MHz):  $\delta$  4.93 (pq, 1H, CH central), 4.41 (m, 1H, CHMe), 3.35(m, 1H, CHH). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.4 MHz):  $\delta$  146.5(s, CN), 107.8 (pt, CH central), 83.7 (pt, CHMe), 51.2 (CH<sub>2</sub>). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  61.4 (br). 3. RMN  $^1\text{H}$  (299.7MHz):  $\delta$  0.8-2.5 (br, m),

3.37 (m, 1H, CNCH<sub>2</sub>CH=), 2.55 (m, 2H, MeCH=). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 61.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=51.7Hz), 58.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=51.7Hz). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 52.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=26.8Hz, CNCH<sub>2</sub>CH=), 35.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=15.5 Hz, MeCH=), 125.9 (s, CN). **4.** RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 62.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52.1Hz), 58.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52.1Hz). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 50.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=26.9Hz, CNCH<sub>2</sub>CH=), 35.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=15.5 Hz, MeCH=), 124.6 (s, CN).

**6.7 Preparación de [(dcype)Ni(η<sup>2</sup>-C,C-Z-2M2BN)] (5), [(dcype)Ni(η<sup>2</sup>-C,C-E-2M2BN)] (6) y [(dtbpe)Ni(η<sup>2</sup>-C,C-E-2M2BN)] (6').**

Los complejos **5** y **6** fueron preparados al añadir a una disolución de THF (10 mL) del complejo [Ni(dcype)(μ-H)]<sub>2</sub> (25 mg, 0.026 mmol), 5.1 μL de Z-2M2BN o E-2M2BN (0.052 mmol), obteniendo en ambos casos disoluciones amarillo-café de manera instantánea, y la evolución del H<sub>2</sub> que se desprende. Después de 15 min de agitación a temperatura ambiente, el disolvente fue evaporado al vacío, y el residuo secado por 3 horas, dando lugar a sólidos de color café en ambos casos. (**5** 25.7 mg, 88%, y **6** 26.8 mg, 92%). El complejo **6'** fue preparado usando el mismo procedimiento que para preparar **1'**, usando 30 mg de [Ni(dtbpe)(μ-H)]<sub>2</sub> (0.04 mmol) y 8 μL de E-2M2BN (0.08 mmol), obteniendo una disolución de color rojo-café y un sólido rojizo después de la evaporación del disolvente (31.8 mg, 87%). Cristales adecuados para difracción de rayos-X de **6'** fueron obtenidos por difusión lenta de hexano en una disolución de THF del complejo. **5** RMN <sup>1</sup>H (299.7MHz): δ 0.8-2.5 (br, m), 2.58 (m, 1H, MeCH=). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 61.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=58.3Hz), 54.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=58.3Hz). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 47.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=26.4, MeCH=), 17.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=3 Hz, Me *cis* to CN), 16.3 (bs, Me *gem* to CN) 128.6 (CN). **6** RMN <sup>1</sup>H (299.7MHz): δ 0.8-2.5 (br, m), 2.59 (m, 1H, MeCH=). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 62.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=57.9Hz), 55.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=57.9Hz). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 47.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=26.5, MeCH=), 17.9 (bs, Me *trans* to CN), 16.3 (bs, Me *gem* to CN), 128.6 (s, CN). **6'**. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 83.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=61.4Hz), 61.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=61.4Hz).

**6.8 Preparación de [Ni(dcype)(η<sup>2</sup>-C,C-cis-2PN)] (7), [Ni(dtbpe)(η<sup>2</sup>-C,C-cis-2PN)] (7') y [Ni(dcype)(η<sup>2</sup>-C,C-trans-2PN)] (8).**

El complejo **7** fue preparado usando el mismo procedimiento que para **5**, usando 30 mg de [Ni(dcype)(μ-H)]<sub>2</sub> (0.031 mmol) y 6 μL de *cis*-2PN (0.062 mmol), obteniendo una disolución amarillo-café y un sólido café después de la remoción del disolvente. (**7** 31.1 mg, 95%). El complejo **7'** fue preparado usando el mismo procedimiento que para el complejo **1'**, usando 30 mg de [Ni(dtbpe)(μ-H)]<sub>2</sub> (0.04 mmol) y 8 μL de *cis*-2PN (0.08 mmol), para producir una disolución rojo-café y un sólido rojo oscuro al evaporar el disolvente. (**7'** 34.4 mg, 94%). El complejo **8** fue preparando añadiendo un exceso de 2 equivalentes de *cis*-2PN a una disolución de **7** en THF-*d*<sub>8</sub>, y después de 12 h a temperatura ambiente se obtiene el complejo **8**. Al enfriar a

-35°C dentro de la caja seca una mezcla de reacción catalítica, se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos-X de **7'**. **7** RMN <sup>1</sup>H (299.7MHz): δ 0.8-2.35 (br, m), (m, 1H, CNCH=), 2.10 (m, 1H, EtCH=). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 61.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52.8Hz), 65.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52.8Hz). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 49.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=27.3Hz, CNCH=), 18.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=19.7 Hz, EtCH=), 124.5 (CN). **7'** RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 90.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=57.3Hz), 86.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=57.3Hz). **8** RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 65.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52 Hz), 62.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=52 Hz). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}: δ 52.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=27.3Hz, CNCH=), 19 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=15.2 Hz, EtCH=), 125.9 (CN).

**6.9 Preparación de [Ni(dppf)( $\eta^3$ -1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-Ácido de Lewis)]: AL= BEt<sub>3</sub> (Ni-dppf-BEt<sub>3</sub>, **10**) y AL= ZnCl<sub>2</sub> (Ni-dppf-ZnCl<sub>2</sub>, **11**).**

Se añade por goteo lento una disolución del ligante dppf (50 mg, 0.09 mmol) en 2 mL de THF a una disolución de [Ni(COD)<sub>2</sub>] (25mg, 0.09mmol) en 2 mL de THF con agitación constante, produciendo una disolución de color naranja, y después de 15 minutos se obtiene el complejo [Ni(COD)(dppf)]. A esta mezcla se le añade una disolución de 2M3BN (9  $\mu$ L, 0.09mmol) y el correspondiente ácido de Lewis, BEt<sub>3</sub> o ZnCl<sub>2</sub> (0.09 mmol) en 1 mL de THF. Después de 30 minutos de agitación, se obtienen en ambos casos disoluciones naranjas. El disolvente es evacuado al vacío y el residuo secado por 3 horas, produciendo **10** como un sólido rojo-naranja (63.5 mg, 89.1%) y **11** como un sólido naranja (66.4 mg, 89%). **Ni-dppf-BEt<sub>3</sub>, 10** RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz): δ 4.83 (pq, 1H, CH central), 2.90 (m, 1H, CHMe), 2.98(m, 1H, CHH), 1.51 (m, 1H, CHH), y 1.44 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=5.1Hz, CH<sub>3</sub>), 0.63 (m, 6H, BCH<sub>2</sub>) y 0.09 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz): δ 142.2(CN), 98.4 (CH central), 86.6 (CHMe), 52.2 (CH<sub>2</sub>), 15.7 (CH<sub>3</sub>), 20.8 (BCH<sub>2</sub>) y 11.2 (CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}: δ 20.9 (señal ancha). FAB+: 667 (M<sup>+</sup>-CN-BEt<sub>3</sub>). **Ni-dppf-ZnCl<sub>2</sub>, 11** RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz): δ 5.81 (m, 1H, CH central) y 5.55 (m, 1H, CH central), 3.35 (m, 1H, CHMe) y 3.05 (m, 1H, CHMe), 2.63 y 2.55 (d, 2H <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=14.1Hz, CHH), 1.63 y 1.61 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=13.3Hz, CHH), y 1.72 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=6.6Hz, CH<sub>3</sub>) y 1.4 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.2Hz, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz): δ 144 ppm (CN), 88.4 (CH central), 69.6 (CHMe), 51.5 (CH<sub>2</sub>), y 20.5 (CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (100 MHz, 25°C): δ 24.5, 23 (señal ancha), 24.5(d) y 23.1(d) (<sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>= 19.5Hz). FAB+: 667 (M<sup>+</sup>-CN-ZnCl<sub>2</sub>).

**6.10 Preparación de [Ni(dppf)( $\eta^3$ -1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (Ni-dppf, **12**).**

El complejo [Ni(COD)(dppf)] se prepara *in situ* de la manera descrita anteriormente, usando 50 mg de dppf (0.09 mmol) y 25mg de [Ni(COD)<sub>2</sub>] (0.09 mmol), y entonces se añaden 9  $\mu$ L de 2M3BN (0.09mmol); de manera inmediata la disolución se torna de color rojo. Después de 30 min de agitación a temperatura ambiente, todos los volátiles son evaporados al vacío, y el producto es secado por 3 horas para dar un sólido rojo (57.3 mg, 92%). RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz): δ 4.82 (m, 1H, CH central) y 4.71 (m, 1H, CH central), 4.19 (m, 1H, CHMe) y 4.15 (m, 1H, CHMe), 2.77(m, 2H, CHH) y 2.66 (m, 2H, CHH), 1.77 (m, 3H, CH<sub>3</sub>) y 1.68 (m, 3H,

---

CH<sub>3</sub>), y 1.55 (m, 2H, CHH) y 1.44 (m, 2H, CHH). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz): δ 145.6 (CN), 112.7 y 11.7 (CH central), 85.3 y 82.7 (CHMe), 48.9 y 47.3 (CH<sub>2</sub>), y 18.7 y 17.8 (CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (100 MHz): δ 20.6-13.3. FAB+: 667 (M<sup>+</sup>-CN).

### 6.11 Preparación de [Ni(tBuppf)(η<sup>3</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (Ni-tBuppf, 13) y [Ni(dipf)(η<sup>3</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (Ni-dipf, 16).

Se añade por goteo una disolución en tolueno (2mL) de la correspondiente difosfina (0.0725 mmol) a una disolución de [Ni(COD)<sub>2</sub>] (20mg, 0.0725mmol) en 3mL de tolueno con agitación constante, dando una disolución verde-café en el caso de la formación de [Ni(COD)(tBuppf)] y una disolución amarilla para la formación de [Ni(COD)(dipf)]. Después de 15 minutos de agitación, se añadieron 7 μL de 2M3BN (0.0725 mmol), y tras 30 minutos adicionales de agitación, se obtiene una disolución naranja de **13** y una disolución amarillo-naranja para **16**. El disolvente fue removido al vacío, y el residuo fue secado por 3 horas para dar un sólido rojo-naranja para **13** (43mg, 90%) y un aceite viscoso naranja para **16** (35mg, 87%). Para **13**, **Ni-tBuppf**: RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 7.56 (m, 10H, CH arom), 5.11 (m, 1H, CH central), 4.41 (m, 4H, Cp), 4.21 (m, 4H, Cp), 3.73 (m, 1H, CHMe), 1.73 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.49(d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub>=11.7Hz, 1H, CHH), 1.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub>=11.7Hz, 1H, CHH), 1.13 (b, 18H, C(CH<sub>3</sub>)). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 139.3 (CN), 136.7-129.1 (CH arom), 114.1 y 109.6 (CH central), 101.3 y 82.7 (CHMe), 80.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>= 28.9 Hz, C<sub>ipso</sub> Cp), 76.8-70.6 (C-H, Cp), 56.5 y 39.6 (CH<sub>2</sub>), 36.6 y 31.8 (ancha, C(CH<sub>3</sub>)), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)), 29.0 (C(CH<sub>3</sub>)), 20.4 y 18.9 (CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (161.9 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 28.7 (señal ancha), 24.5 (m), -2.0 (señal ancha). FAB+: 628 (M<sup>+</sup>-CN). Para **16**, **Ni-dipf**: RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 5.03 (m, 1H, CH central), 4.6-4.25 (m, 8H, Cp), 3.74 (s, br, 1H, CHMe), 3.21(d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub>=12.8Hz, 1H, CHH), 2.99 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub>=8.1Hz, 1H, CHH), 2.17 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 149 (CN), 99.7 (CH central), 86.6 (CHMe), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.1 (CH<sub>3</sub>) y 125.2 (CN). También se observaron resonancias en δ 47.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=21.1Hz) y 38.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=18.4Hz) para [Ni(dipf)(η<sup>2</sup>-C,C-3PN)]. RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (161.9 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 35.1-29.0, 13.4 (señal ancha). FAB+: 531 (M<sup>+</sup>-CN).

**6.12 Preparación de [Ni(P-P)( $\eta^3$ -1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-acido de Lewis)]: P-P= *t*Buppf o *dipf*, AL= ZnCl<sub>2</sub> o BEt<sub>3</sub> (**14**, Ni-*t*Buppf-ZnCl<sub>2</sub>; **17**, Ni-*dipf*-ZnCl<sub>2</sub>; **15**, Ni-*t*Buppf-BEt<sub>3</sub>; **18**, Ni-*dipf*-BEt<sub>3</sub>).**

Los complejos [Ni(COD)(P-P)] se preparan *in situ* de la manera descrita anteriormente en las secciones 6.11, usando 0.0725 mmol de la correspondiente difosfina y 20mg de [Ni(COD)<sub>2</sub>] (0.0725mmol). A esta mezcla se le añade una disolución equimolar de 2M3BN (0.09 mmol) y el correspondiente ácido de Lewis (ZnCl<sub>2</sub> o BEt<sub>3</sub>, 0.09mmol) en 1 mL de tolueno. Después de 30 minutos de agitación a temperatura ambiente, se obtiene disoluciones naranjas para **14**, **15**, y **18** y una disolución amarilla para **17**. El disolvente fue entonces removido al vacío y los residuos fueron secados por 3 horas, produciendo para **14** un sólido naranja (51.3 mg, 89%), un sólido amarillo para **17** (47 mg, 93%), un aceite viscoso rojo-naranja para **15** (46.3, 85%), y para **18** un aceite viscoso rojo (43 mg, 90%). Para **14**, Ni-*t*Buppf-ZnCl<sub>2</sub>: RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, tolueno-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  7.8 (ancha, 2H, Harom), 6.92 (ancha, 8H, Harom), 5.38 (s, ancho, 1H, CH central), 4.29(ancha, 2H, Cp), 3.80 (ancha, 6H, Cp), 3.19 (s, ancha, 1H, CHMe), 2.0(s, ancha, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43 (s, Me, tBu, 9H), 1.39 (s, Me, tBu, 9H) y 1.22 (s, ancha, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  151 ppm (CN), 140-127 (C, arom), 116.7 (CH central), 91.1 (CHMe), 77.0 (ancha, C<sub>ipso</sub>, Cp), 76.4 (ancha, C<sub>ipso</sub> Cp), 74.2-72.5(CH, Cp), 61.6 (CH<sub>2</sub>), 35.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>= 12 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.7 (ancha, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) y 18.8 (CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (161.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  21.1 (s, ancha) y 14.8 (s, ancha). FAB+: 628 (M<sup>+</sup>-CN-ZnCl<sub>2</sub>), 755(M<sup>+</sup>-Cl). Para **17**, Ni-*dipf*-ZnCl<sub>2</sub>: RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>):  $\delta$  5.2 (pq, 1H, CH central), 4.66 (m, 8H, Cp) 3.90 (m, 1H, CHMe), 2.43 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73(s, ancha, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  132.1 (CN), 114.6 (CH central), 81.8 (CHMe), 75.9-71.7 (Cp), 68 (C<sub>ipso</sub>, Cp), 55.9 (CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>) y 17.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (161.9 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>):  $\delta$  46.7-38.9, 20 (s, ancha), -5.43 (s, ancha). FAB+: 532 (M<sup>+</sup>-CN-ZnCl<sub>2</sub>). Para **15**, Ni-*t*Buppf-BEt<sub>3</sub>: RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>):  $\delta$  7.4 (ancha, 10H, CH arom), 5.15 (m, 1H, CH central), 4.33 (m, 8H, Cp), 2.19 (m, 1H, CHMe), 1.50(s, ancha, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (m, 1H, CHH), 1.38 (m, 1H, CHH), 1.19 (m, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.70 (m, 6H, BCH<sub>2</sub>) y 0.11 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>):  $\delta$  144 (CN), 135.2-126.9 (CH arom), 114.5 (CH central), 89.5 (CHMe), 81.1 (C<sub>ipso</sub>, Cp), 75.7-70.6 (CH, Cp), 58.4 (CH<sub>2</sub>), 34.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (m, (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.9 (CH<sub>3</sub>), 16.0 (BCH<sub>2</sub>) y 11.2 (CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (161.9 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>):  $\delta$  30.4 (ancha), 63.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=31.7 Hz), 24.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=31.7 Hz). 629 (M<sup>+</sup>-CN-BEt<sub>3</sub>). Para **18**, Ni-*dipf*-BEt<sub>3</sub>: RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>):  $\delta$  5.25 (m, 1H, CH central), 4.41 (m, 8H, Cp), 4.00 (m, 1H, CHMe), 2.26 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 (s, ancha, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.69(m, 1H, CHH), la otra señal paraCHH es obscurecida por la fosfina, 1.2 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.76 (m, 6H, BCH<sub>2</sub>) y 0.10 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>):  $\delta$  132 (CN), 105.4 (CH central), 88.3 (CHMe), 79.4 (ancha, C<sub>ipso</sub>, Cp), 74.1 (Cp), 71.9 (Cp), 43.6 (CH<sub>2</sub>), 27.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.6 (CH<sub>3</sub>), 16.0 (BCH<sub>2</sub>) y 11.2

(CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (161.9 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>): δ 14.4 (ancha). FAB+: 532 (M<sup>+</sup>-CN-BEt<sub>3</sub>). Para **[Ni(dipf)(η<sup>2</sup>-C,C-E-2M2BN)]**: RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, THF- *d*<sub>8</sub>): δ 14.6 (Me *gem* a CN), 17.3 (Me *trans* a CN), 43.6 (CH=), el otro C olefínico es obscurecido.

### 6.13 Preparación de *trans*- y *cis*-[Ni<sub>2</sub>(μ-P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**19** y **20**, respectivamente); *cis*-, *trans*-[Ni(TRIPHOS)(CN)<sub>2</sub>] (**21**, **22**), [Ni(TRIPHOS)] (**23**) y [Ni<sub>2</sub>(μ-P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)] (**24**).

Se añade una suspensión de 2M3BN (1.6 mL, 16.0 mmol) y la trifosfina TRIPHOS (76.8 mg, 0.144 mmol) al los cristales de [Ni(COD)<sub>2</sub>] (40 mg, 0.144 mmol); esta mezcla después de 15 min de agitación produce una suspensión de color naranja. La mezcla fue transferida a un tubo de resonancia con válvula de J. Young, y el tubo fue calentado a 100°C con un baño de aceite con agitación por 24 horas. Después de este tiempo, el complejo **19** precipita como un sólido cristalino de color rojo, el cual fue filtrado y secado al vacío por 3 horas. El filtrado es evaporado a sequedad y secado a vacío por 3 horas y entonces se añade THF, para precipitar la mezcla de los compuestos **21** y **22** como un polvo rojo, el cual fue filtrado y secado al vacío por 3 horas. Las aguas madres son entonces reducidas en volumen y sepeadas por cromatografía en columna sobre silica gel desactivada, eluyendo con hexano y aumentando la polaridad a una mezcla hexano/etanol 1:1 (v/v). La fracción menos polar contiene principalmente el complejo **23** (polvo amarillo que contiene trazas de **20**) mientras que el complejo **24** (color café oscuro) es la fracción más polar. Los detalles espectroscópicos y analíticos se describen a continuación. **trans**-[Ni<sub>2</sub>(μ-P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**19**): 10mg, 12.8%. Anal. Calcd. para C<sub>58</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>P<sub>6</sub>: C 64.20, H 5.16, N 2.58. Encontrado (cristales): C 64.10, H 5.13, N 2.50. FAB+ = 1084 (M<sup>+</sup>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 54.8 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 48.0 Hz, P(Ph)<sub>2</sub>R), 44.1 (*dd*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 48.0 y 38.5 Hz, puente fosfido), 23.8 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 38.5, P(Ph)<sub>2</sub>R). IR: ν=2043.94 cm<sup>-1</sup>, -CN. **cis**-[Ni<sub>2</sub>(μ-P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>] (**20**): RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 53.1 (*dd*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 53.7 y 32.1 Hz, puente fosfido), 50.2 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 50.2 Hz, P(Ph)<sub>2</sub>R), 25.2 ppm (*d*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 32.1Hz, P(Ph)<sub>2</sub>R). **cis**- and **trans**- [Ni(TRIPHOS)(CN)<sub>2</sub>] (**21** y **22**, respectivamente): 30.2 mg, 32.5 %. Anal. Calcd para C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>NiP<sub>3</sub>: C 66.97, H 5.12, N 4.34. Encontrado: C 68.14, H 5.28, N 4.08. FAB+ = 645. (M<sup>+</sup>), 620 (M<sup>+</sup>-CN). RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz): δ 2.36 (*m*, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.97-7.9 (*m*, 25H, aromatic). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz): δ 134.7-128.7 (*m*, carbonos aromáticos), 33.4, 25.8 (*m*, CH<sub>2</sub>, un isómero), 29.4, 28.0 (*m*, CH<sub>2</sub> un isómero). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz): δ 103.5 (*t*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 30.1 Hz), 98.4 (*t*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 29.3 Hz), 39.5 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 30.1 Hz), 37.9 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 29.3 Hz). IR: ν=2107.8 cm<sup>-1</sup>, -CN. . [Ni(TRIPHOS)] (**23**) 16mg, 18.5%. FAB+: 597 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz): δ 8.6-6.9 (*m*, 25H, protones aromáticos), 4.41, 3.00, 2.63, 2.31, 2.11 y 1.77 (8H) (*m*, 8H, CH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz): δ 134.7-125 (carbonos aromáticos), 28.3 (*m*, CH<sub>2</sub>), 25.3 (*m*, CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3MHz) δ 108.3 (*t*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 48.5 Hz), 45.9 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 48.5 Hz). [Ni<sub>2</sub>(μ-

---

**P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (24).** 20mg, 13.5%. RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz): δ 7.54 (m, 20H, protones aromáticos), 2.30, 2.07 (m, 8H, CH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz): δ 133.9-129.1 (carbonos aromáticos), 22.4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 66.5 y <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 4.0 Hz, CH<sub>2</sub>P), 21.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 70.2 y 4.3 Hz, CH<sub>2</sub>P). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3MHz) δ 37.8 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 51.7 Hz), 28.5 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 51.7 Hz).

#### 6.14 Preparación de [Ni(P,P-TRIPHOS-2)(η<sup>3</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (25) y [Ni(TRIPHOS)(η<sup>1</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (26).

Una disolución del ligante TRIPHOS-2 (45 mg, 0.072 mmol) en 2 mL de THF se añade por goteo a una disolución de [Ni(COD)<sub>2</sub>] (20mg, 0.0725mmol) en 3mL de THF, con agitación constante, dando una disolución amarilla. Después de 15 minutos a temperatura ambiente, se adicionan 7 μL de 2M3BN (0.072 mmol) observándose que la disolución se torna de color rojo, dejando en agitación por 30 minutos más. El disolvente es evaporado al vacío, y el residuo es secado por 3 horas, dando lugar a un sólido rojo (49 mg, 90%, bulto). [Ni(P,P-TRIPHOS-2)(η<sup>3</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (25): RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ -24.8 (señal ancha) 9.3 (pt) y 15.9 (pt). [Ni(TRIPHOS-2)(η<sup>1</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (26): RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 7.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=15.3 Hz), 31.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=15.3 Hz) y 32.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>=15.3 Hz). <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 8.5-6.5 (m, 30H, arom), 5.51 (bs, 1H, =CH-CH<sub>2</sub>Ni), 2.75 (bs, 2H, CH<sub>2</sub>Ni) 1.53, 1.96, 2.33 and 2.58 (CH<sub>2</sub>P), 1.29 (Me). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 148-125 (Carom), 129.3, (=CH-CH<sub>2</sub>Ni), 57.5 (CH<sub>2</sub>-Ni), 43.2 and 44.2 (CH<sub>2</sub>-P) 37.5 (C<sub>cuaternario</sub>), 14.6 (Me). FAB+:738 (M<sup>+</sup> - CN) (bulto).

#### 6.15 Preparación de [Ni(P,P-TRIPHOS-2)(η<sup>3</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-BEt<sub>3</sub>)] (27) y [Ni(TRIPHOS-2)(η<sup>1</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-BEt<sub>3</sub>)] (28).

El ligante TRIPHOS-2 (45 mg, 0.072 mmol) y el [Ni(COD)<sub>2</sub>] (20mg, 0.0725mmol) se mezclan de la manera descrita anteriormente, y después se adiciona una disolución equimolar de 2M3BN y BEt<sub>3</sub> (0.072 mmol) en 3mL de THF, dejando en agitación por 30 min, obteniendo una disolución de color rojo. El disolvente es evaporado al vacío y el residuo se deja secando por 3 horas, obteniendo un sólido de color rojo (55.8mg, 90%). [Ni(P,P-TRIPHOS)(η<sup>3</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-BEt<sub>3</sub>)] (27): RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 14.1 (ancha) 8.7 (ancha), -24.8 (ancha). RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 8.5-6.5 (m, 30H, arom), 5.88 (señal ancha, 1H, CH central), 4.33 (señal ancha, 1H, CHMe), 3.86 (señal ancha, 1H, CHH), 2.77 (señal ancha, 1H, CHH), 0.98 (señal ancha, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (m, 6H, BCH<sub>2</sub>), 0.42 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>): δ 148-125 (Carom), 99.8 (CH central), 82.2 (CHMe), 54.8 (CH<sub>2</sub>), 43.2 y 44.2 (CH<sub>2</sub>-P) 37.5 (C<sub>cuaternario</sub>), 19.6(CH<sub>3</sub>), 15.7 (BCH<sub>2</sub>), 10.8 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (Me). [Ni(TRIPHOS)(η<sup>1</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-BEt<sub>3</sub>)] (28): RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3 MHz,

---

THF- $d_8$ ):  $\delta$  7.6 (d,  $^2J_{P-P}$ =16.2 Hz), 7.3 (d,  $^2J_{P-P}$ =15.3 Hz), 31.9 (señal ancha), 29.6 (señal ancha). FAB+: 738 (M<sup>+</sup> - CN-BEt<sub>3</sub>) (bulto).

#### 6.16 Preparación de [Ni(BINAP)( $\eta^3$ -1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN-AL)]; AL= BEt<sub>3</sub> (29) y AL=ZnCl<sub>2</sub> (30)

Se añade por goteo una suspensión del ligante BINAP (22.4 mg, 0.036 mmol) en 2 mL de THF a una disolución de [Ni(COD)<sub>2</sub>] (10mg, 0.036mmol) en 3 mL de THF, dando lugar a una disolución de color vino, la cual fue sometida a agitación por 2 horas. Después se añade una disolución equimolar de 2M3BN y el correspondiente ácido de Lewis (ZnCl<sub>2</sub> o BEt<sub>3</sub>, 0.072 mmol) en 3mL de THF y se deja en agitación por 1 hora, obteniendo una disolución de color vino para el caso del complejo **29**, y una disolución rojo para el caso del complejo **30**. El disolvente es evaporado al vacío y el residuo se deja secando por 3 horas, obteniendo un sólido de color vino para **29** (24.9 mg, 93%) y un sólido color rojo para **30** (30.9 mg, 88%). Para **29**, Ni-BINAP-BEt<sub>3</sub>: RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3 MHz, tolueno- $d_8$ ):  $\delta$  -1.5 y 35.8 (señales anchas). RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, tolueno- $d_8$ ):  $\delta$  5.25 (1H, m, CH central), 3.16 (1H, m, CHMe), 2.53 (1H, m, CHH), y 2.20(4H, m, CHH y CH<sub>3</sub>), 1.43 (6H, m, BCH<sub>2</sub>) y 1.29 (9H, m, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (121.3 MHz, tolueno- $d_8$ ):  $\delta$  100.8 (CH central), 76.2 (CHMe), 55.4 (CH<sub>2</sub>), 16.4(CH<sub>3</sub>), 16.1 (BCH<sub>2</sub>) y 11.5 (CH<sub>3</sub>). FAB+: 736 (M<sup>+</sup>-CN-BEt<sub>3</sub>). Para **30**, Ni-BINAP-ZnCl<sub>2</sub>: RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  40.4, 25.9 y 1.02 (señales anchas). RMN <sup>1</sup>H (299.7 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  5.60 y 5.80 (1H, m CH central), 4.60 y 3.14 (1H, m, CHMe), 3.80 (2H, m, CH<sub>2</sub>O), 3.60 y 3.0 (1H, m, CHH), 3.35 y 2.77 (1H, m, CHH) 1.9 (2H, m, CH<sub>2</sub>) y 0.88(3H, m, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  139.7 (CN), 117.4 y 112.5 (CH central), 95.7 y 88.3 (CHMe), 74.0 y 63.0 (CH<sub>2</sub>) y 17.0 y (CH<sub>3</sub>), 68.8 (CH<sub>2</sub>O) y 25.9 (CH<sub>2</sub>). FAB+: 736 (M<sup>+</sup>-CN-Zn(Cl)<sub>2</sub>(THF)).

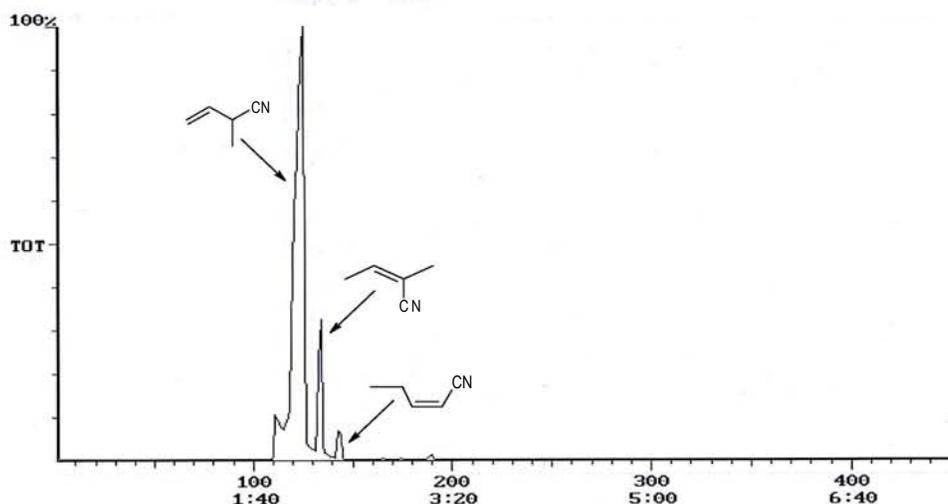
#### 6.17 Preparación de [Ni(NHC-1)( $\eta^2$ -C,C-2M3BN)<sub>2</sub>] (31) y [Ni(NHC-1)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -1Me-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)(CN)] (32).

Se añade una disolución del ligante NHC-1 (21mg, 0.0545mmol) en 2 mL de THF es añadida por goteo a una disolución de [Ni(COD)<sub>2</sub>] (15mg, 0.0545mmol) en 3mL de THF con agitación constante, produciendo que de inmediato la disolución se torne color café debida al complejo [Ni(COD)(NHC-1)], la cual es agitada por un periodo de 15 min. Entonces se añaden 10  $\mu$ L de 2M3BN (0.109mmol) y la disolución cambia de café a amarillo. Después de 15 min de agitación a temperatura ambiente, la formación del complejo **31** es observada por RMN <sup>1</sup>H NMR, y tras una noche de agitación, se observa la presencia de Ni metálico. La disolución amarillo-naranja se filtra y el residuo fue evaporado al vacío y secado por tres horas, dando lugar a la formación de un sólido naranja para el complejo **32**. (26mg, 52%) Para el complejo **31**: RMN

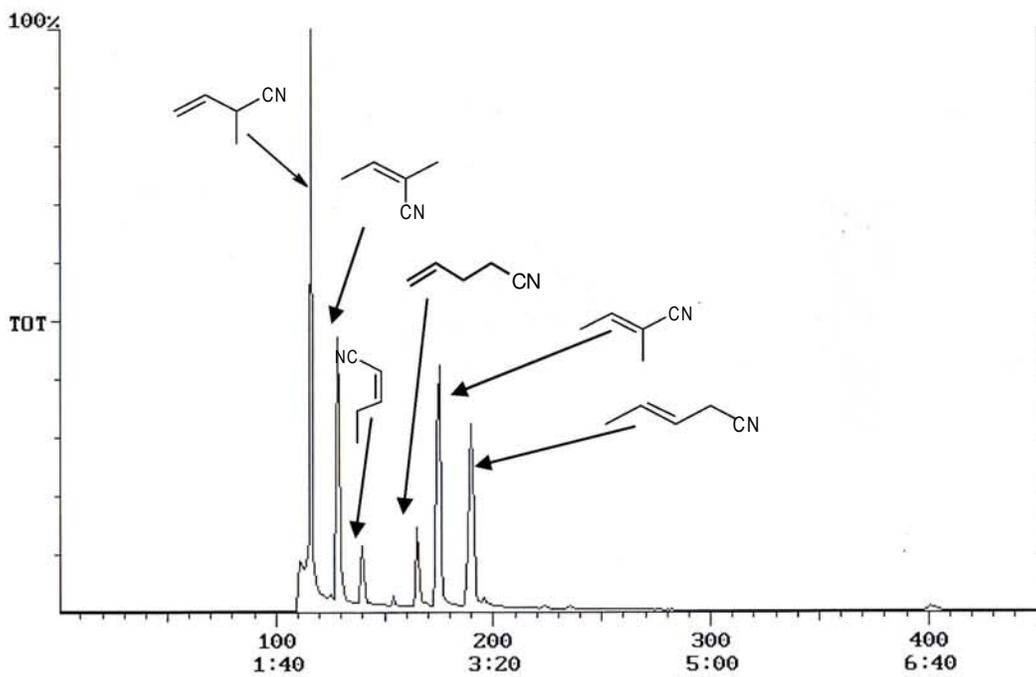
$^1\text{H}$  (299.7 MHz, THF- $d_6$ ):  $\delta$  7.4-6.9 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  y  $\text{CH}_{\text{imid}}$ ), 4.31 (br, 2H  $=\text{CH}_2$ ), 2.67 (m,  $=\text{CH}$ ). Para el complejo **32**: RMN  $^1\text{H}$  (299.7 MHz, THF- $d_6$ ):  $\delta$  7.48 (4H, d,  $^3J_{\text{H-H}}=8.69\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 7.42 (2H, t,  $^3J_{\text{H-H}}=7.79\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 7.31 (4H, m,  $\text{CH}_{\text{imid}}$ ), 4.23 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{central}}$ ), 3.17 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.89\text{Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.86 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.89\text{Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.68 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 2.50 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=7.19\text{Hz}$  and  $1.79\text{Hz}$ ,  $\text{CHH}$ ), 1.59 (d, 6H  $^3J_{\text{H-H}}=6.89\text{Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.35 (d, 6H  $^3J_{\text{H-H}}=6.89\text{Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.30 (d, 3H  $^3J_{\text{H-H}}=6.59\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (d, 6H  $^3J_{\text{H-H}}=6.89\text{Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.11 (d, 6H  $^3J_{\text{H-H}}=6.89\text{Hz}$ ,  $\text{CHMe}_2$ ) 0.89 (m, 1H,  $\text{CHH}$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.4 MHz, THF- $d_6$ ):  $\delta$  189.5 (NCN), 147.5 y 147.3 (Cipso- $\text{N}$ ), 139.2 and 137 (Cipso- $\text{IPr}$ ), 130.7 y 130.6 ( $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{meta}}$ ), 125.9 (CN), 124.7 y 124.6 ( $\text{CH}_{\text{imid}}$ ), 111.9 ( $\text{CH}_{\text{central}}$ ), 80.3 ( $\text{CH}$ ), 48.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CHMe}_2$ ), 26.8, 26.4, 23.4, 23.3 ( $\text{CHMe}$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ).

### 6.18 Análisis por cromatografía de gases-masas de la mezcla de las cianoolefinas.

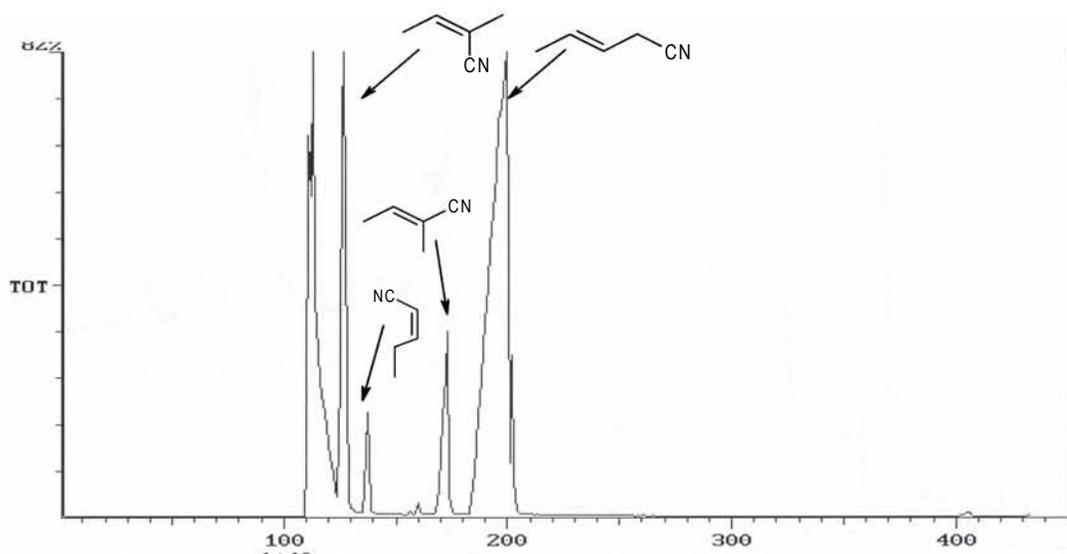
El método empleado para analizar cuali- y cuantitativamente las cianoolefinas por CG-MS es el siguiente: se emplea una columna capilar de 30 m DB-5MS con un diámetro interno de 0.32 mm, flujo de Helio de 40 mL/min, calentamiento isotérmico a 35°C durante los primeros 8 minutos, seguido por un calentamiento a 11.8°C/min durante 6.35 min, hasta llegar a una temperatura de 110°C, manteniéndose estable a esta temperatura durante tres minutos más. Todos los nitrilos presentes en la muestra son detectados durante la parte isotérmica del método. A continuación se muestran tres cromatogramas: el primero (a) muestra una determinación del 2M3BN comercial utilizado, el segundo, (b), muestra una mezcla de todas las cianoolefinas, y el tercero (c) muestra el análisis de una muestra real donde se obtiene una conversión total del sustrato y un rendimiento de 3PN superior al 80%.



a) Análisis por CG-MS de 2M3BN comercialmente disponible (TCI)



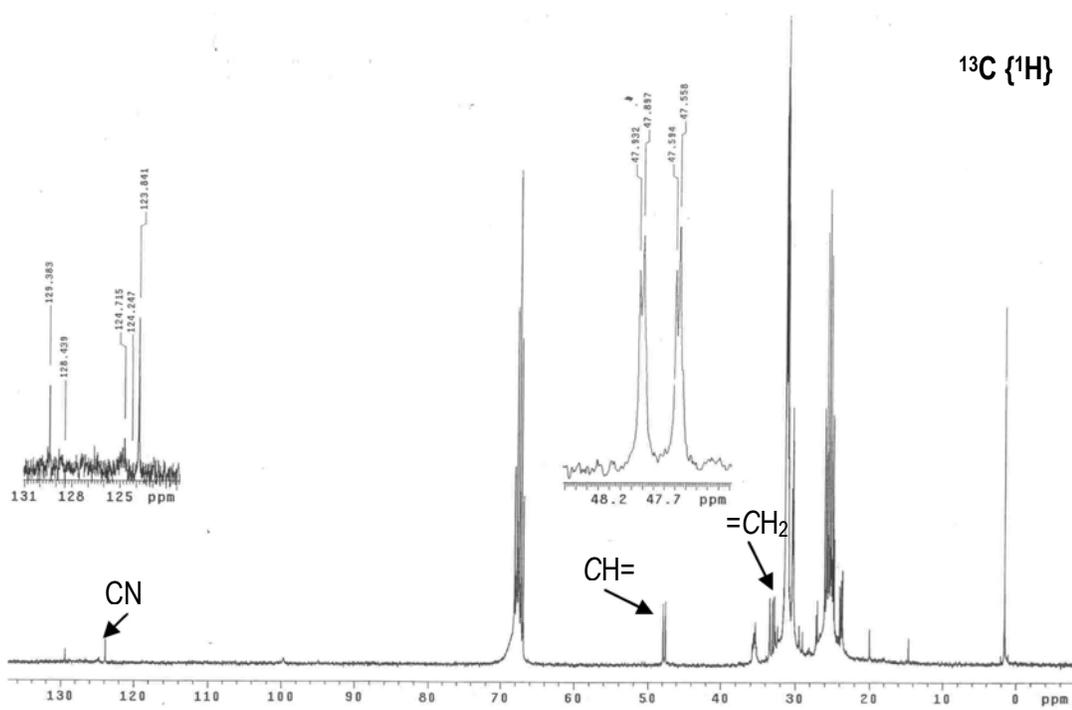
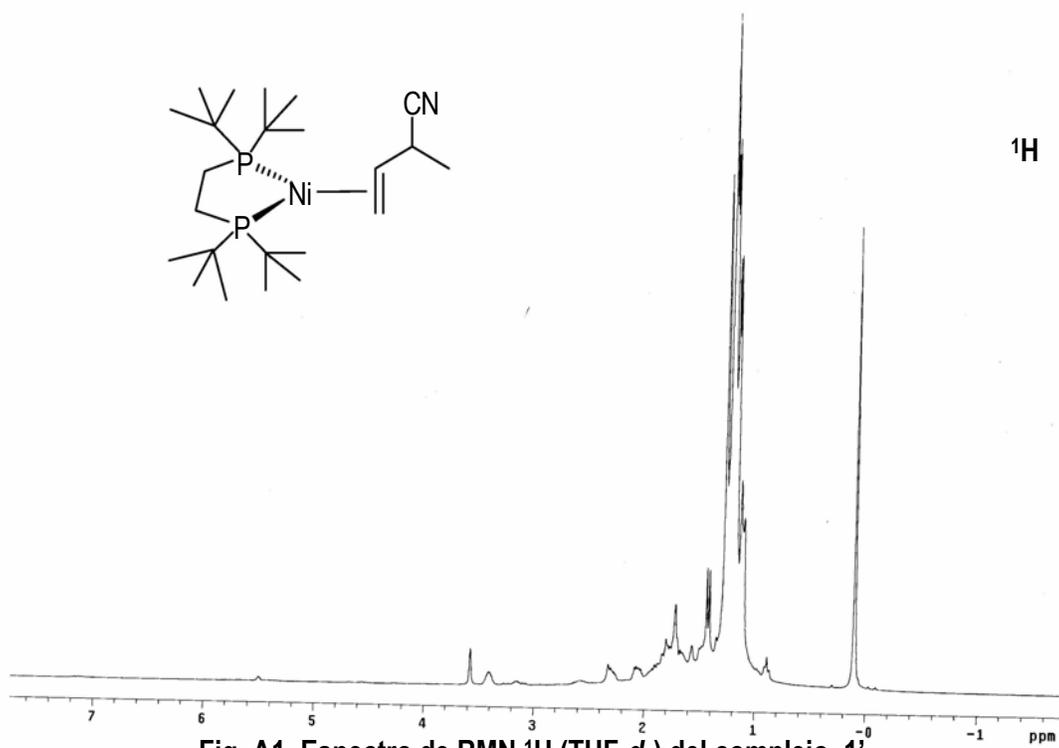
b) Análisis por CG-MS de la mezcla de las cianoolefinas usando estándares donados por Dupont

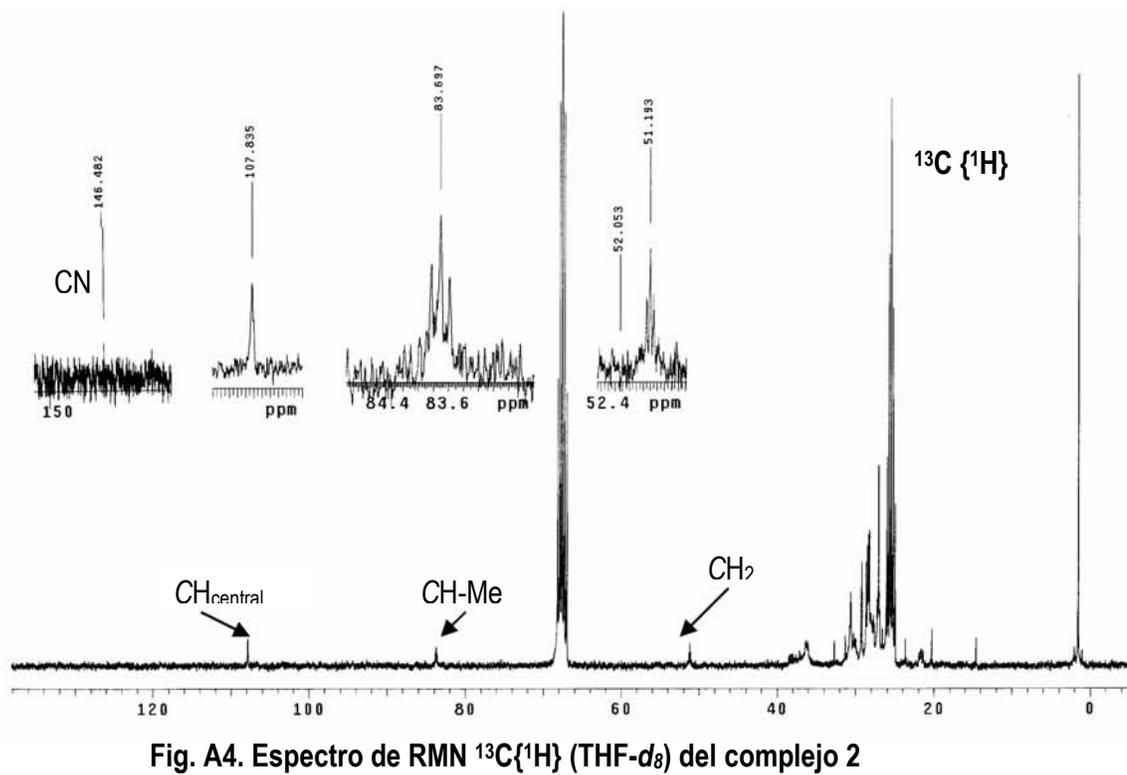
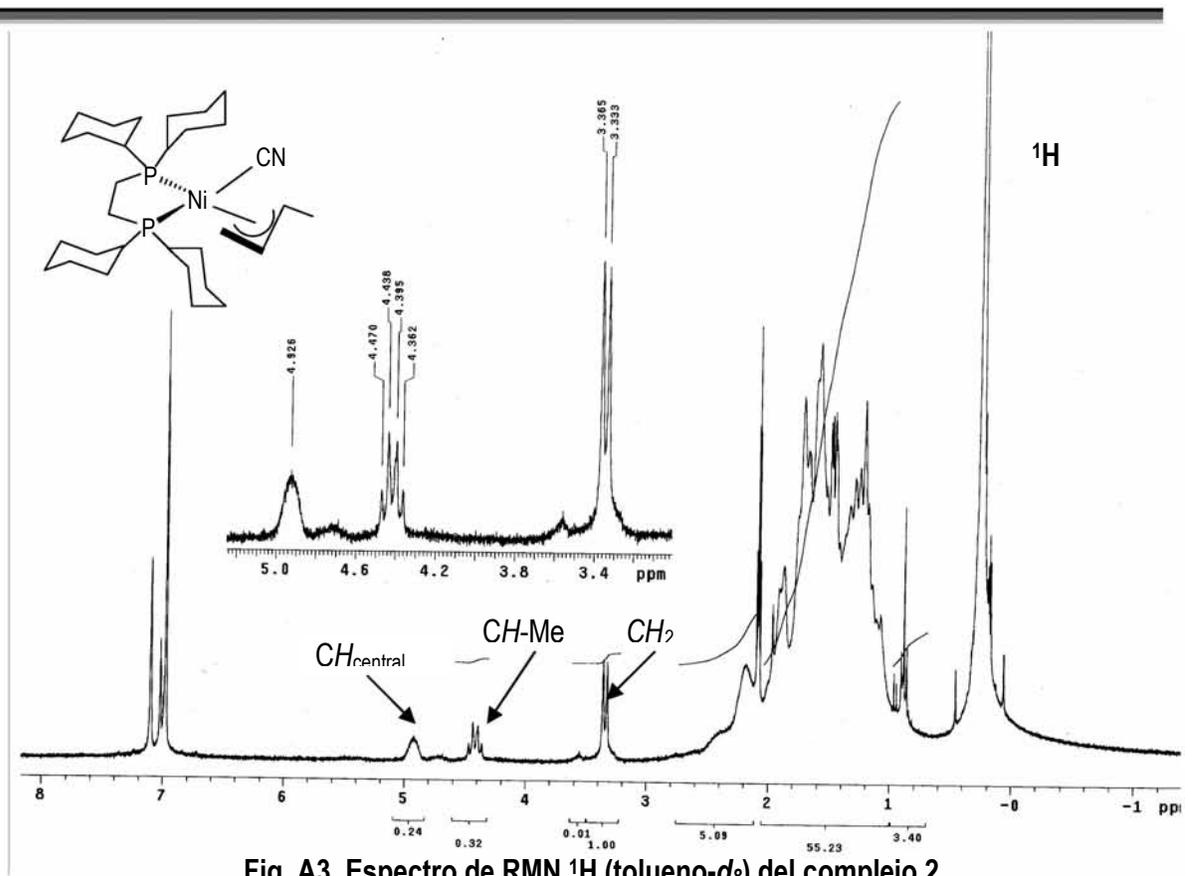


c) Análisis por CG-MS de una mezcla de reacción catalítica donde se obtiene 100% de conversión y un rendimiento superior al 80% de 3PN

---

## ***7. APÉNDICE***





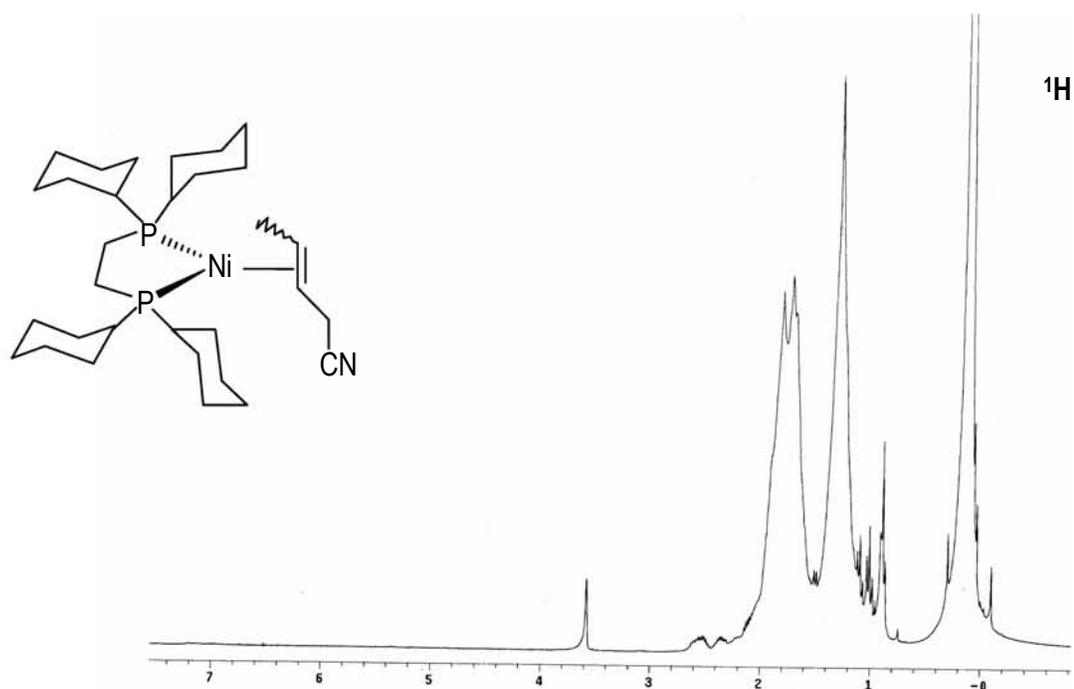


Fig. A5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) de los complejos 3 y 4

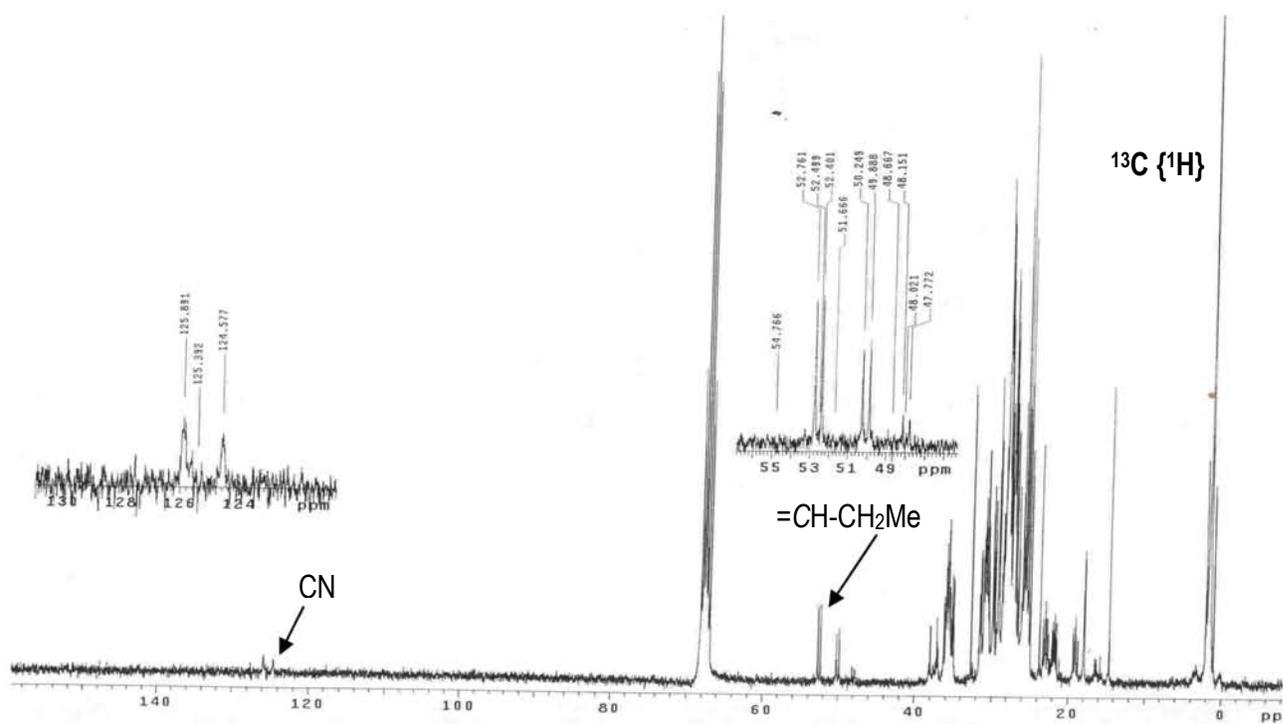


Fig. A6. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) de los complejos 3 y 4

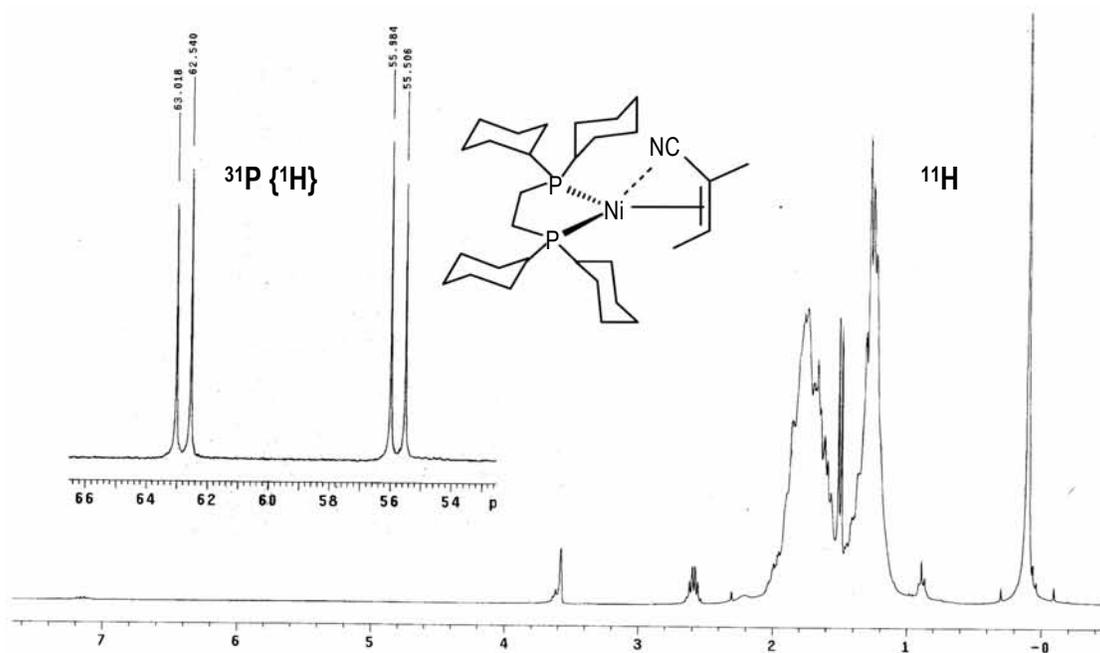


Fig. A7. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 5

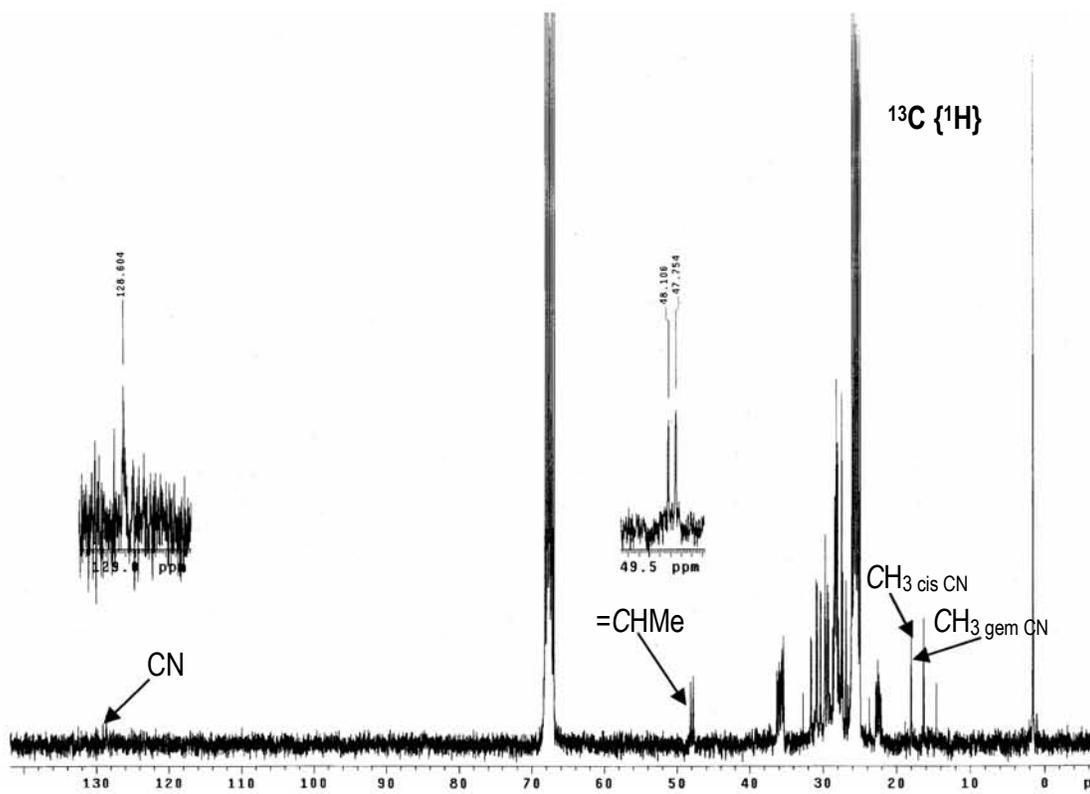


Fig. A8. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 5

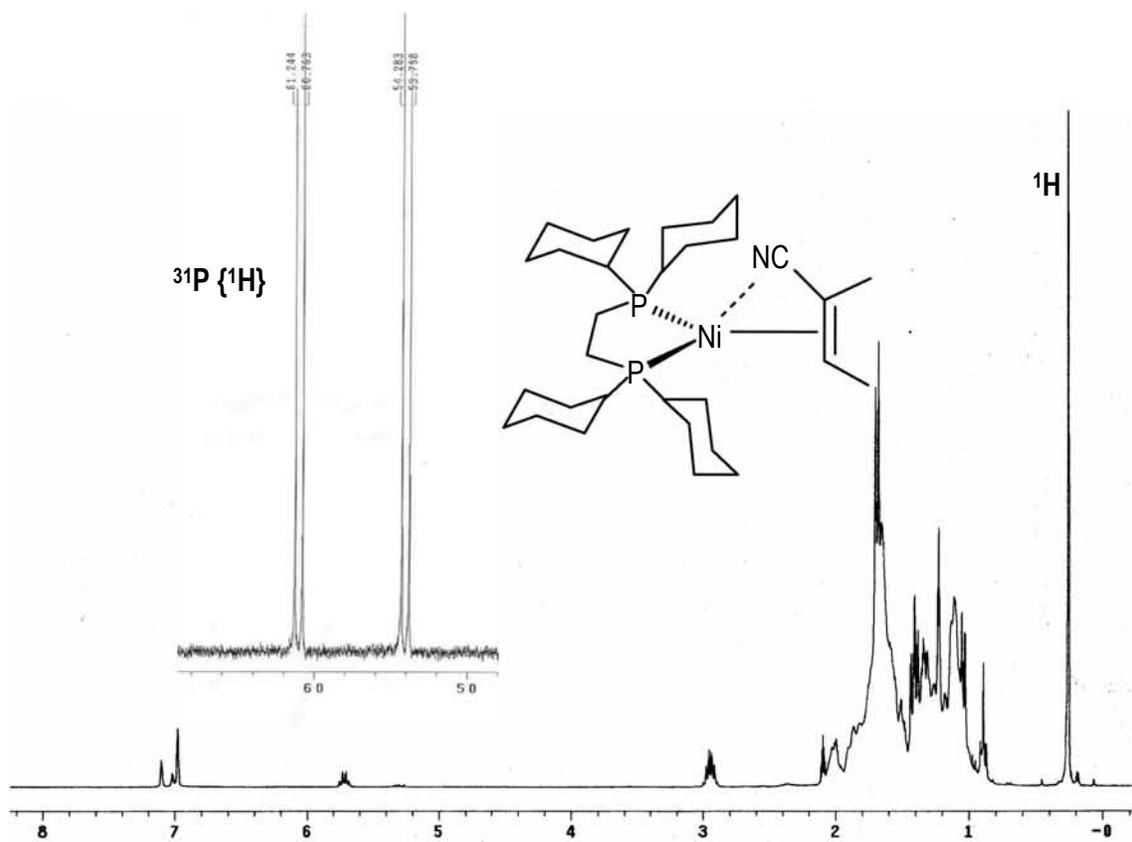


Fig. A9. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Tolueno- $d_8$ ),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 6

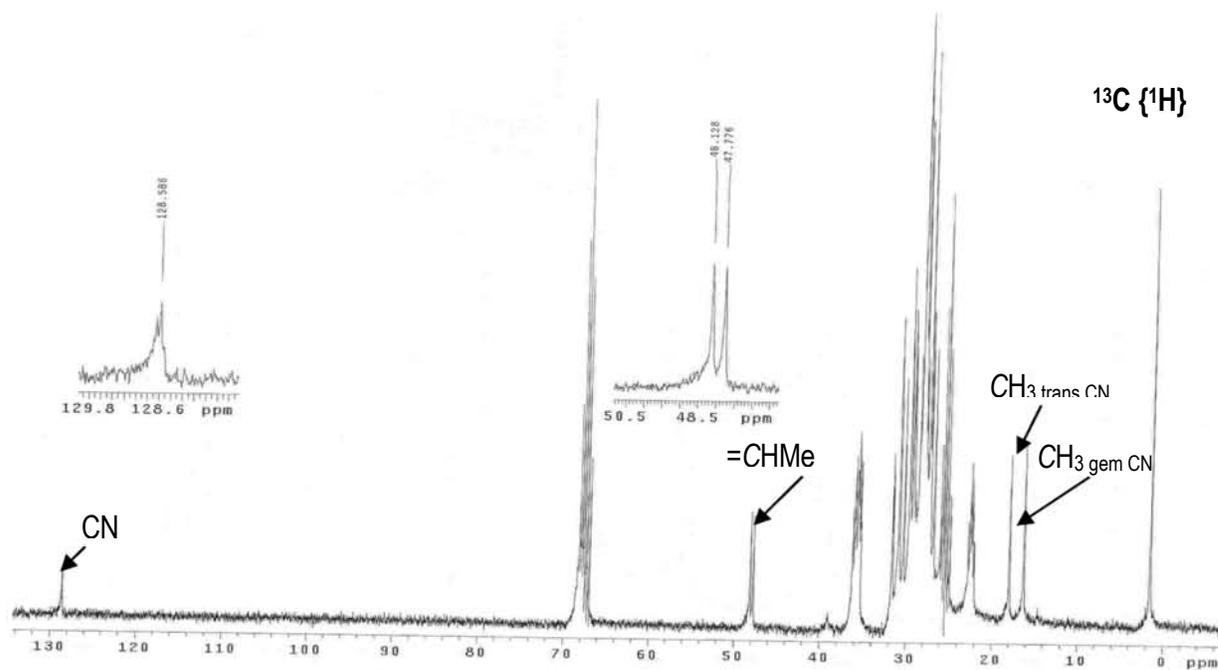


Fig. A10. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 6

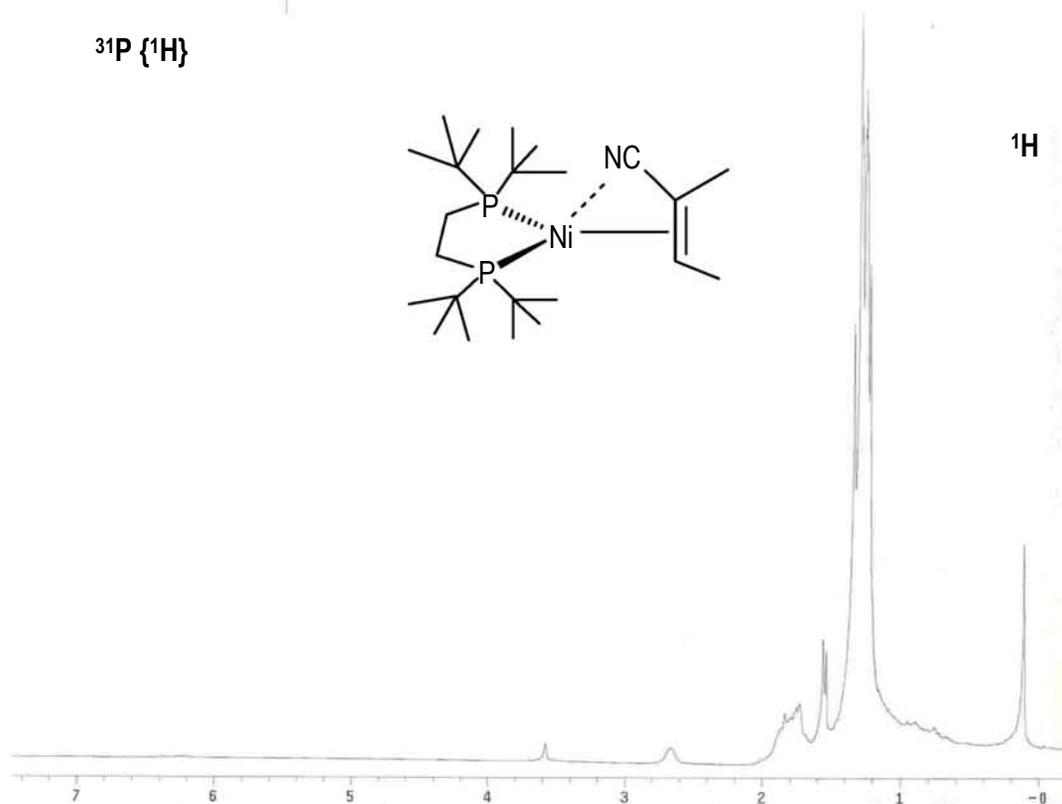


Fig. A11. Espectros de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 6'

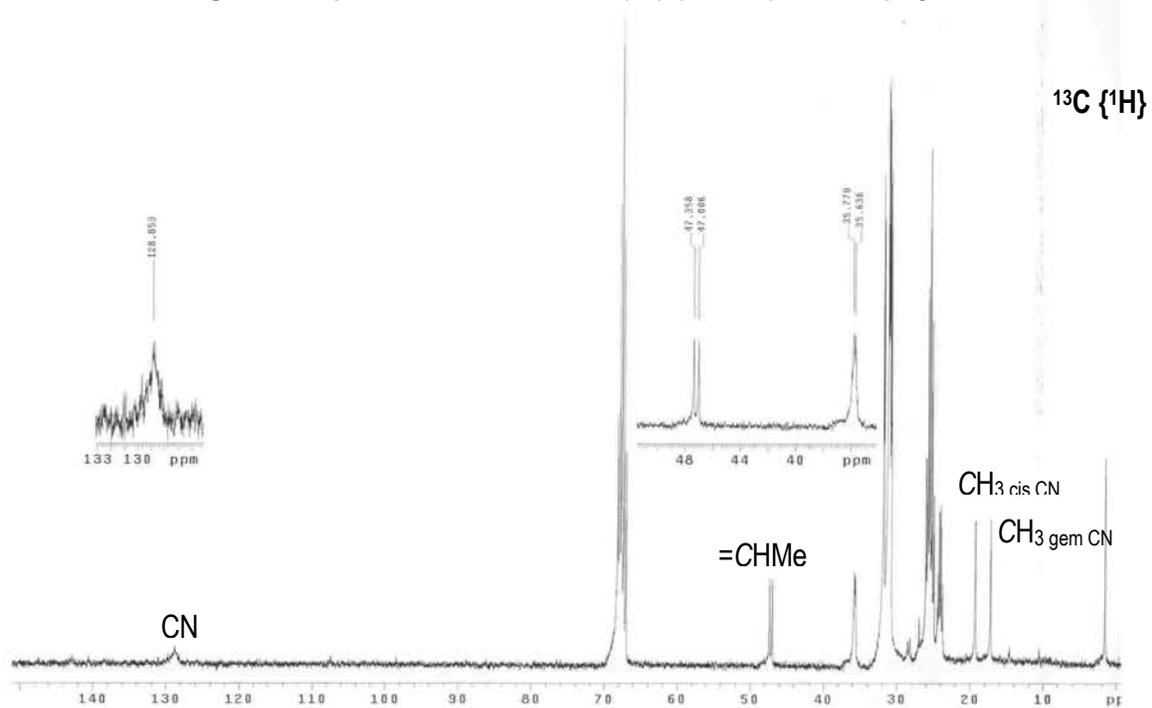


Fig. A12. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 6'

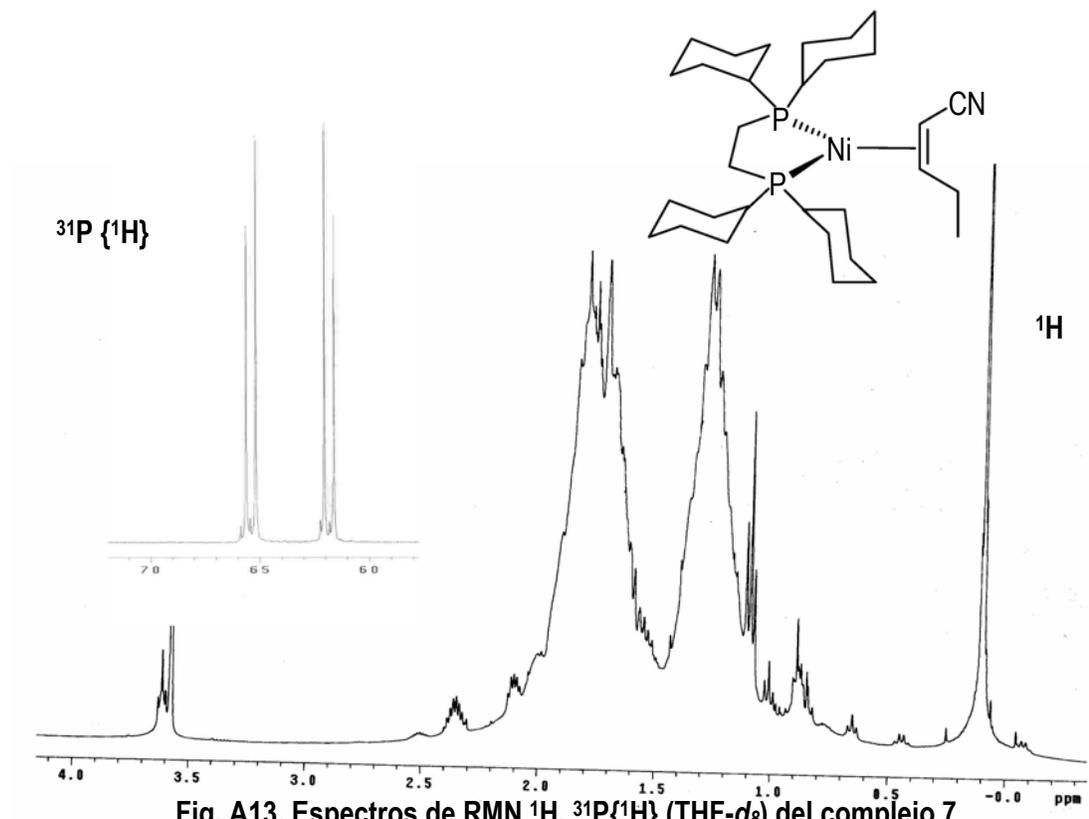


Fig. A13. Espectros de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 7

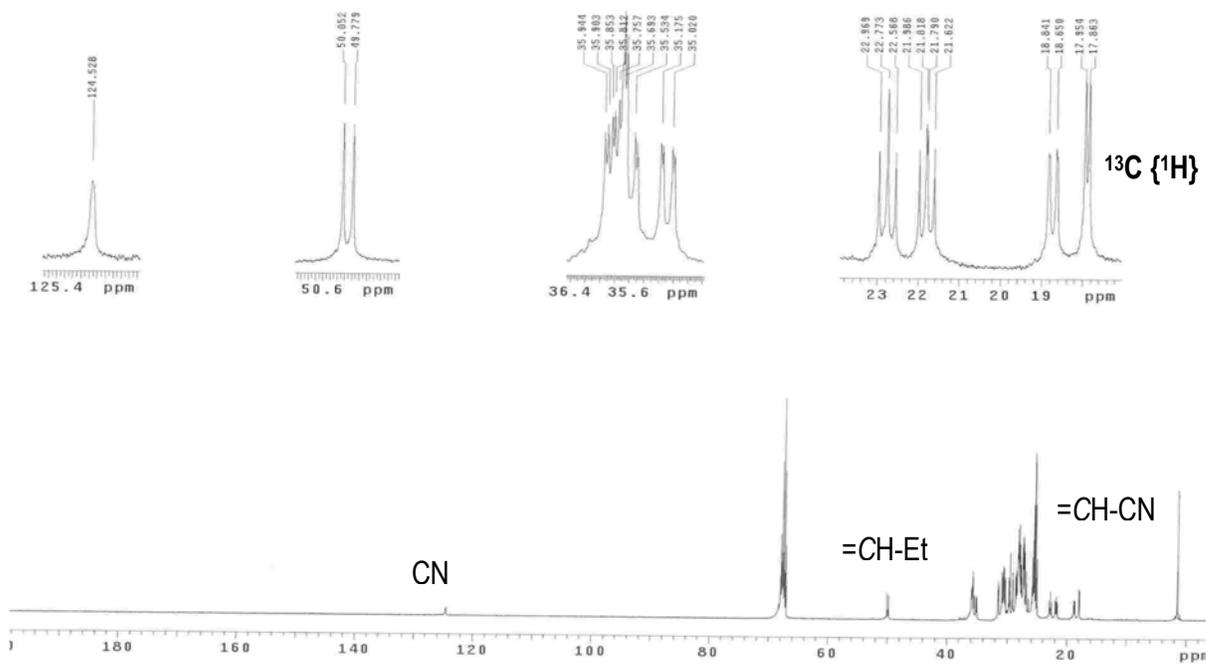


Fig. A14. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 7

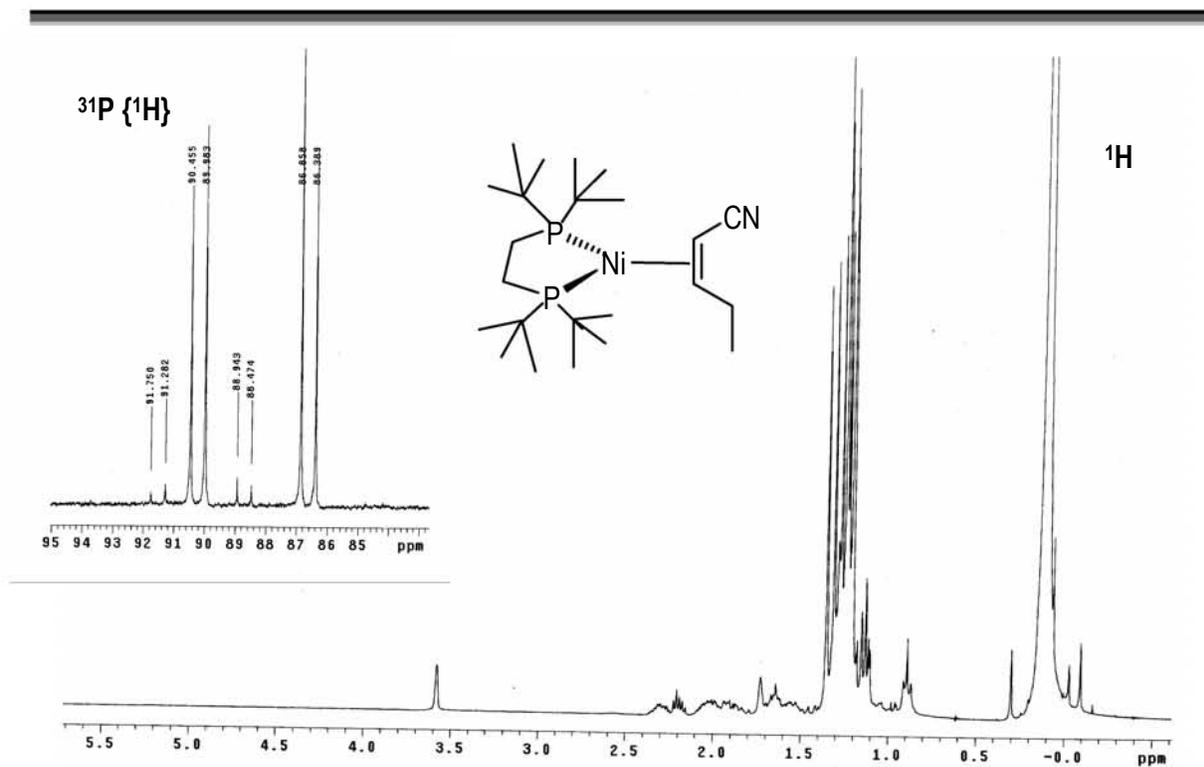


Fig. A15. Espectros de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 7'

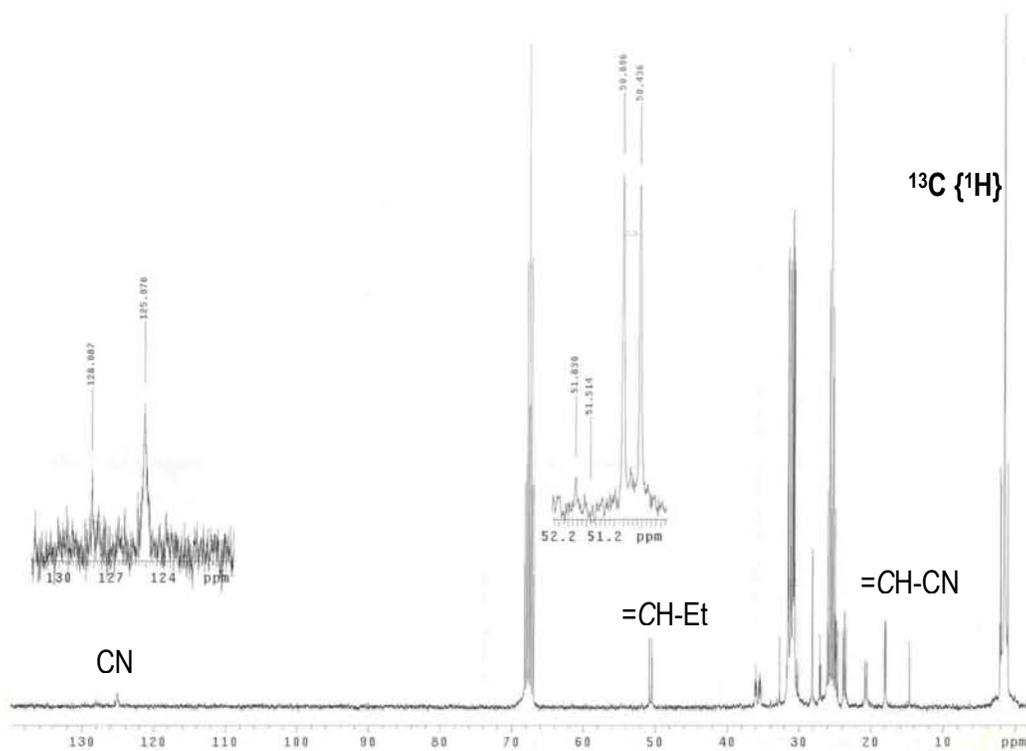
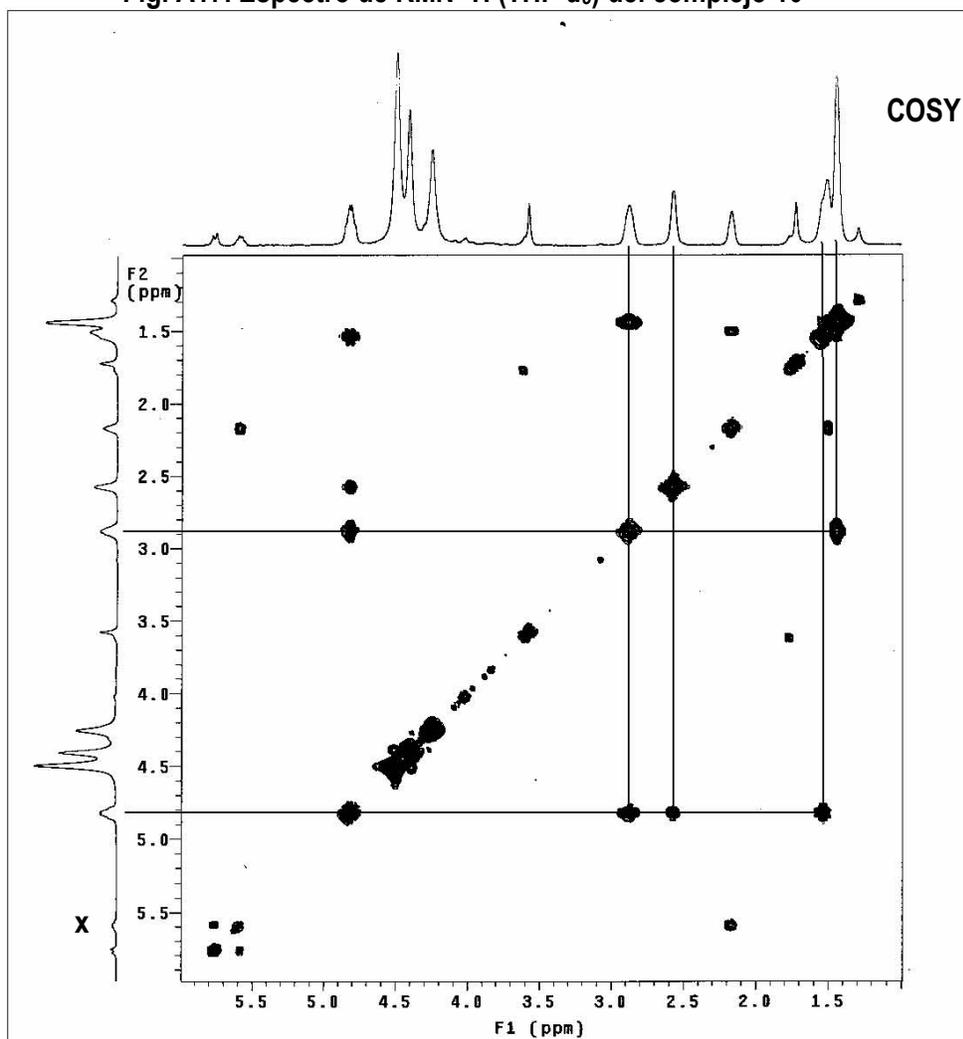
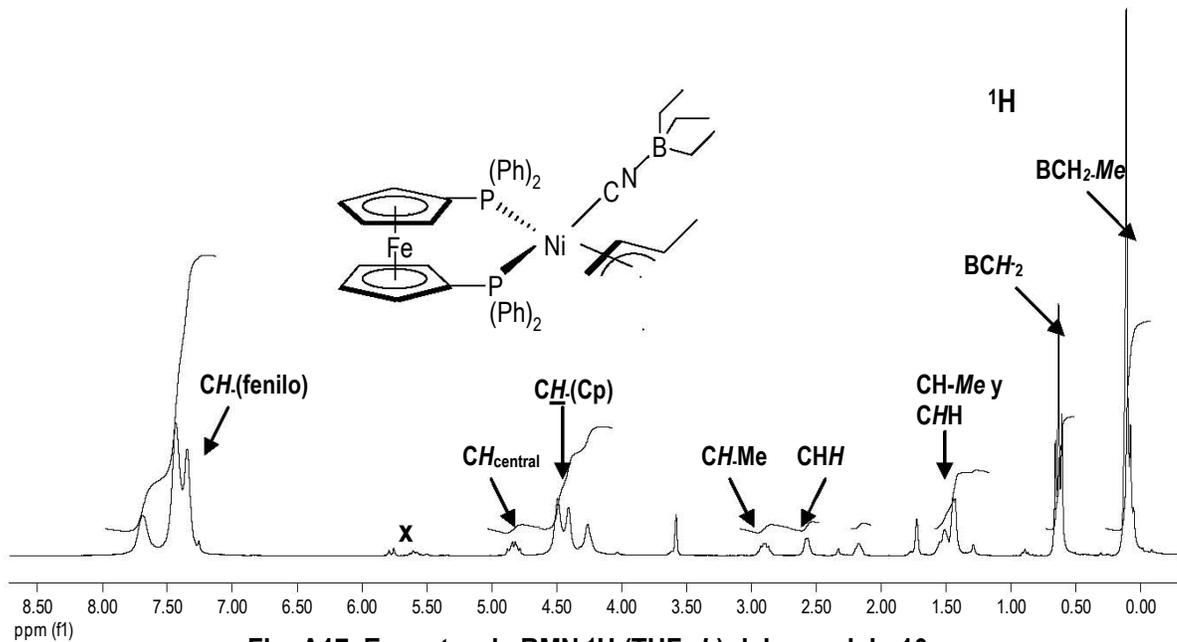


Fig. A16. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 7'



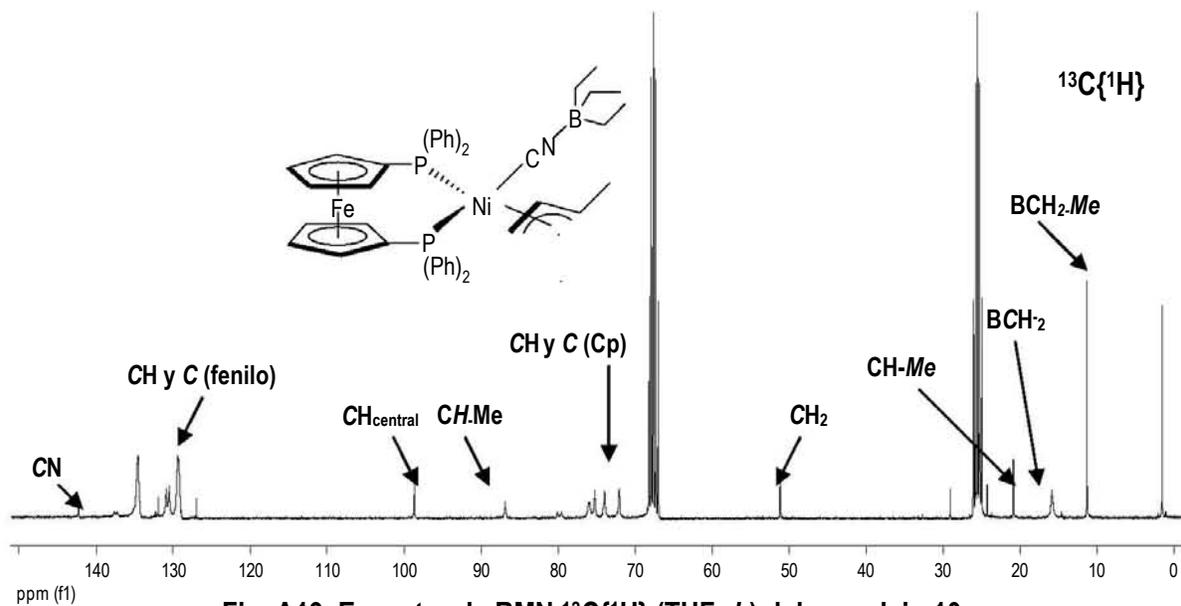


Fig. A19. Espectro de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (THF-*d*<sub>8</sub>) del complejo 10

HSQC

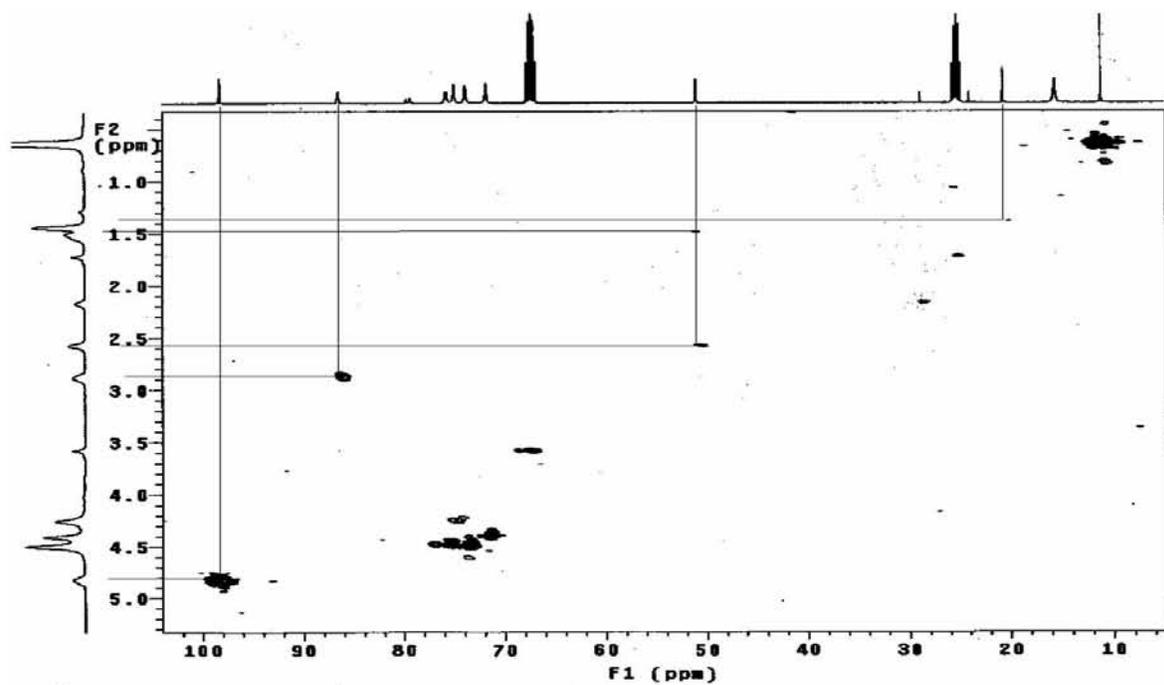


Fig. A20. Espectro de RMN HSQC (THF-*d*<sub>8</sub>) del complejo 10

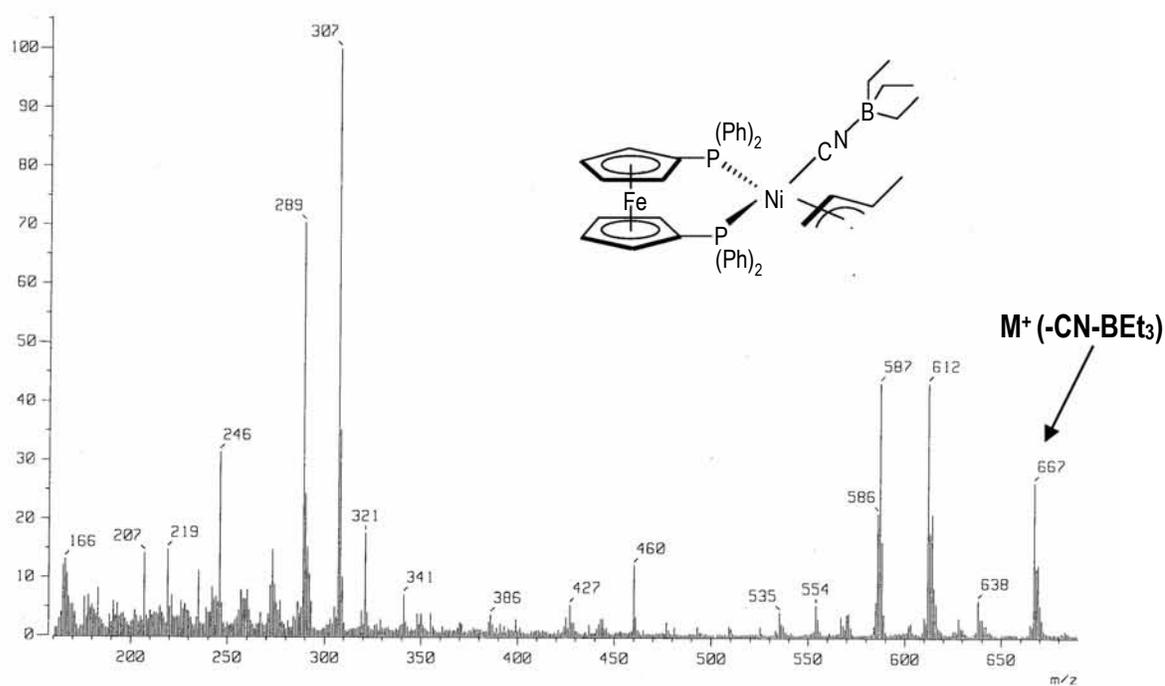
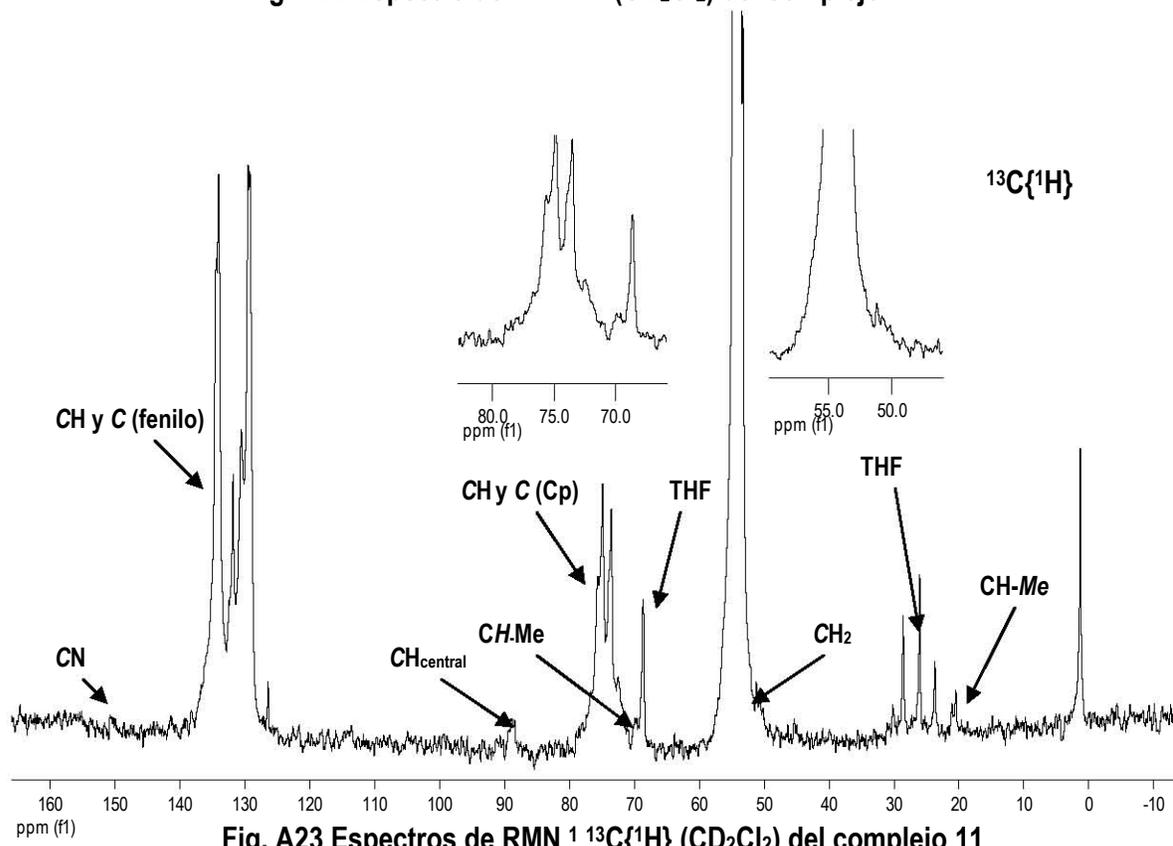
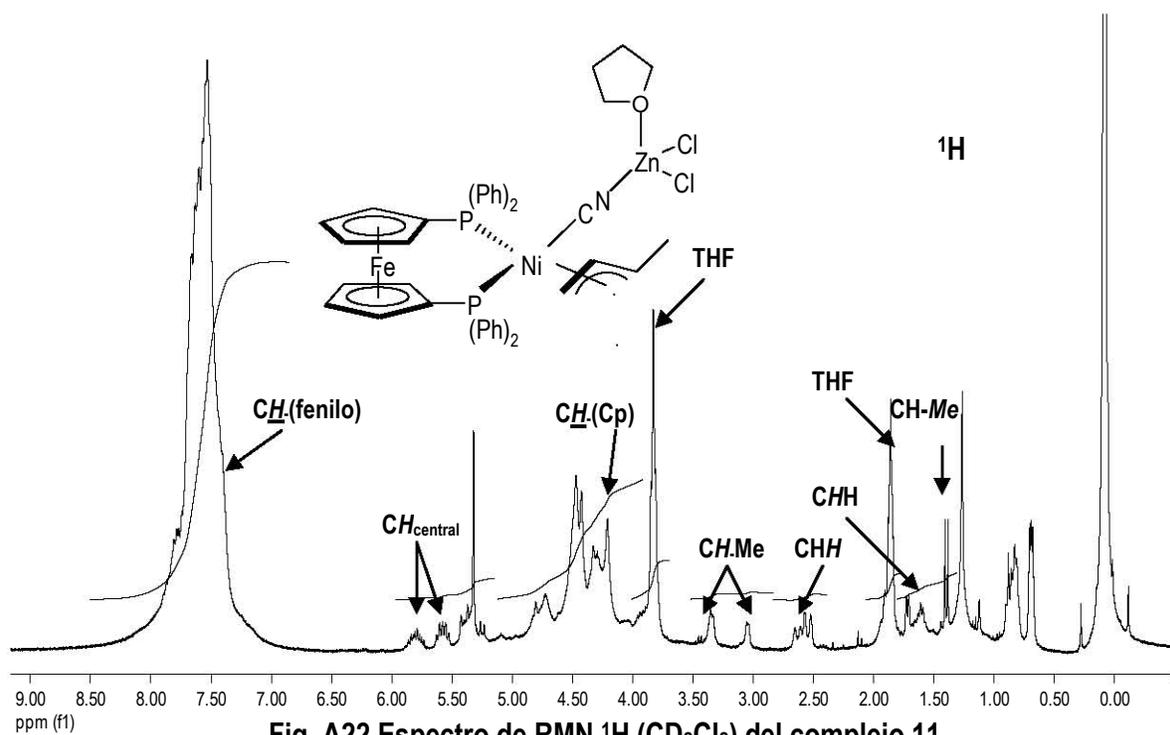


Fig. A21. Espectro de masas (FAB+) del complejo 10



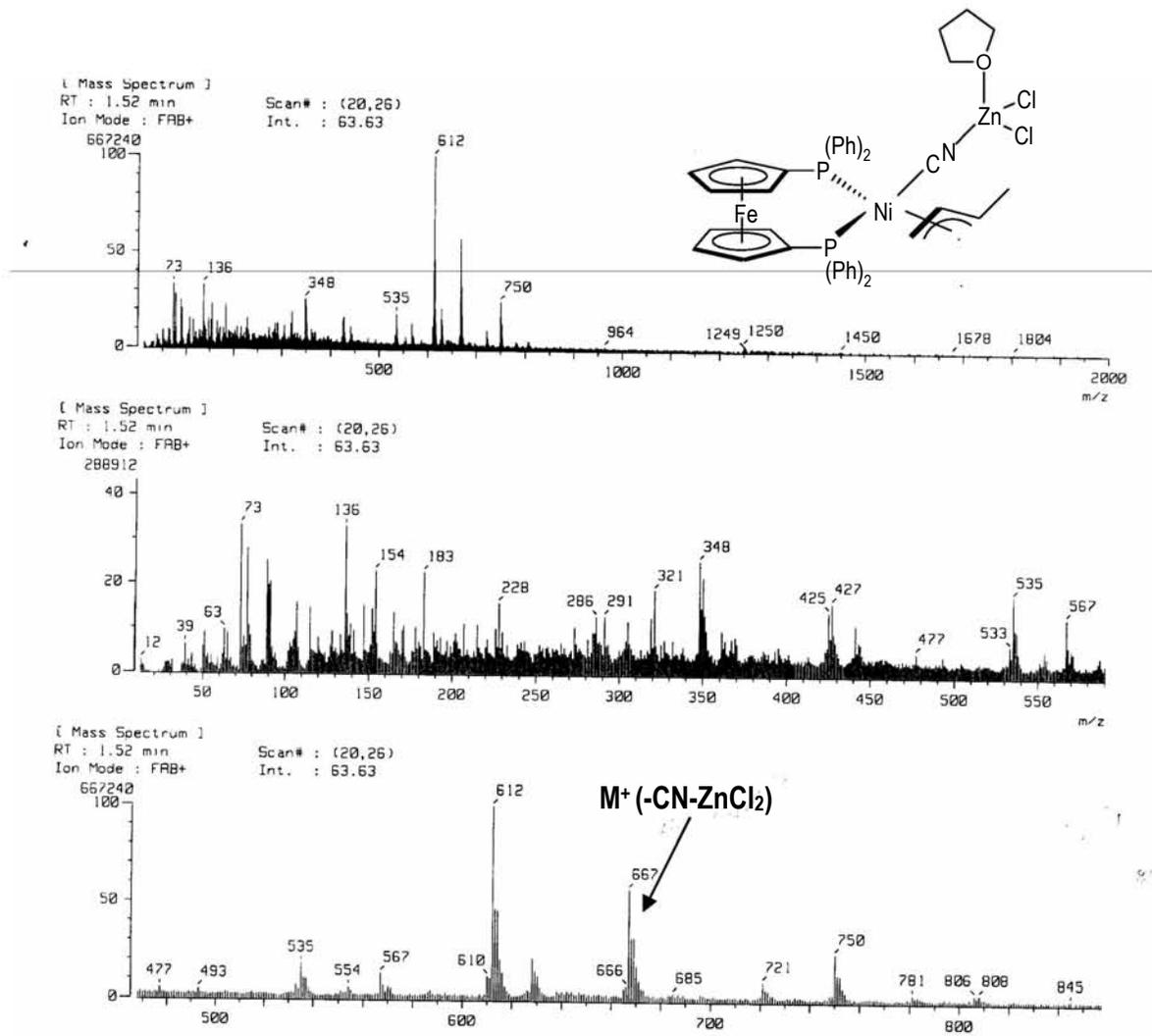
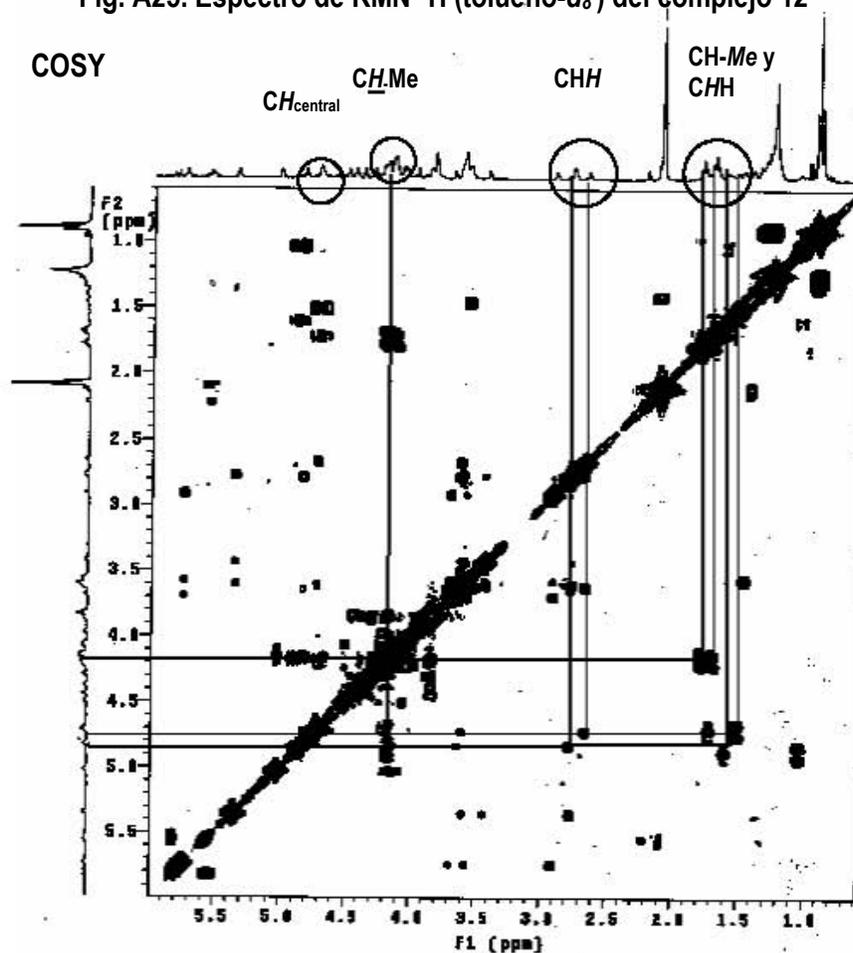
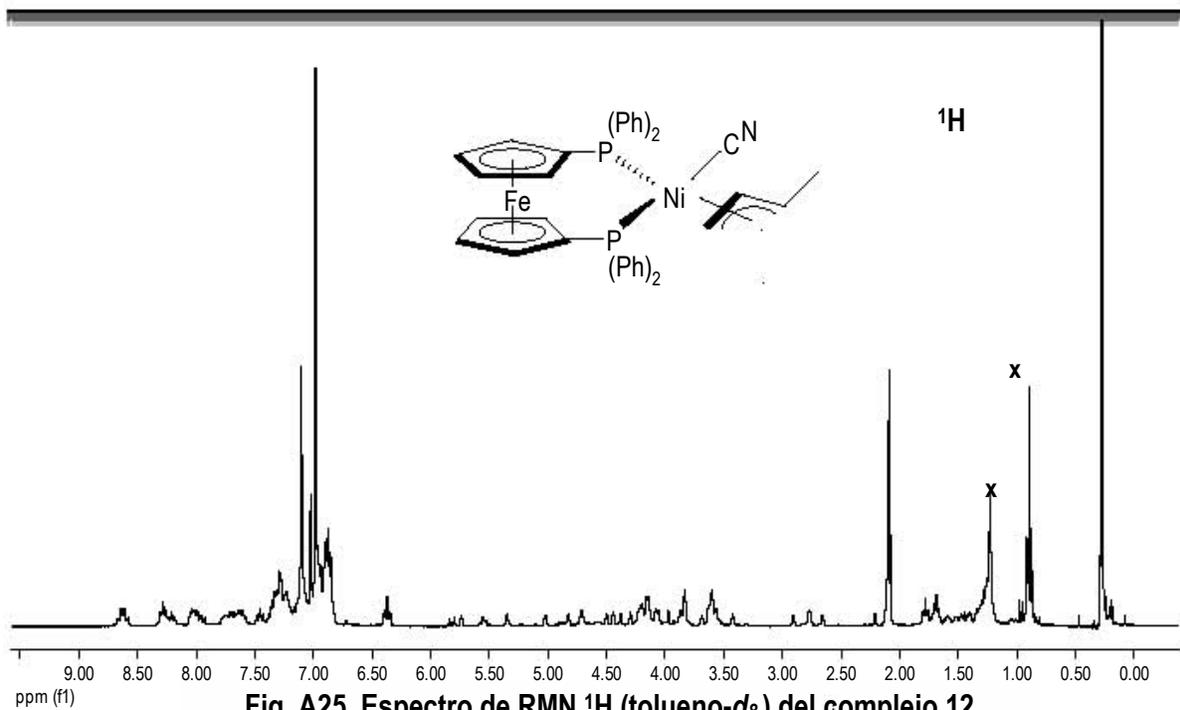


Fig. A24 Espectros de masas (FAB+) del complejo 11



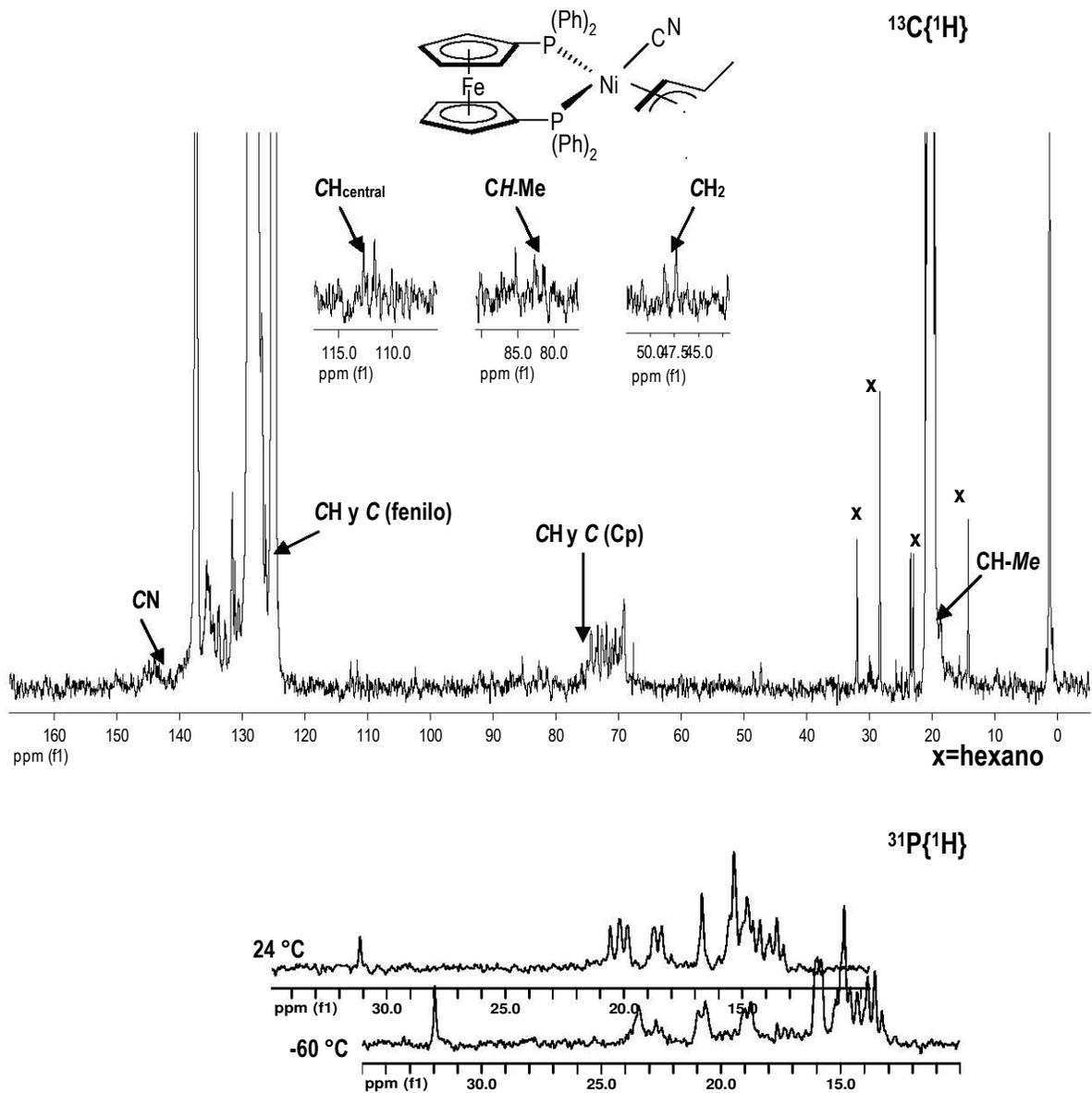


Fig. A 27 Espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (tolueno- $d_8$ ) del complejo 12

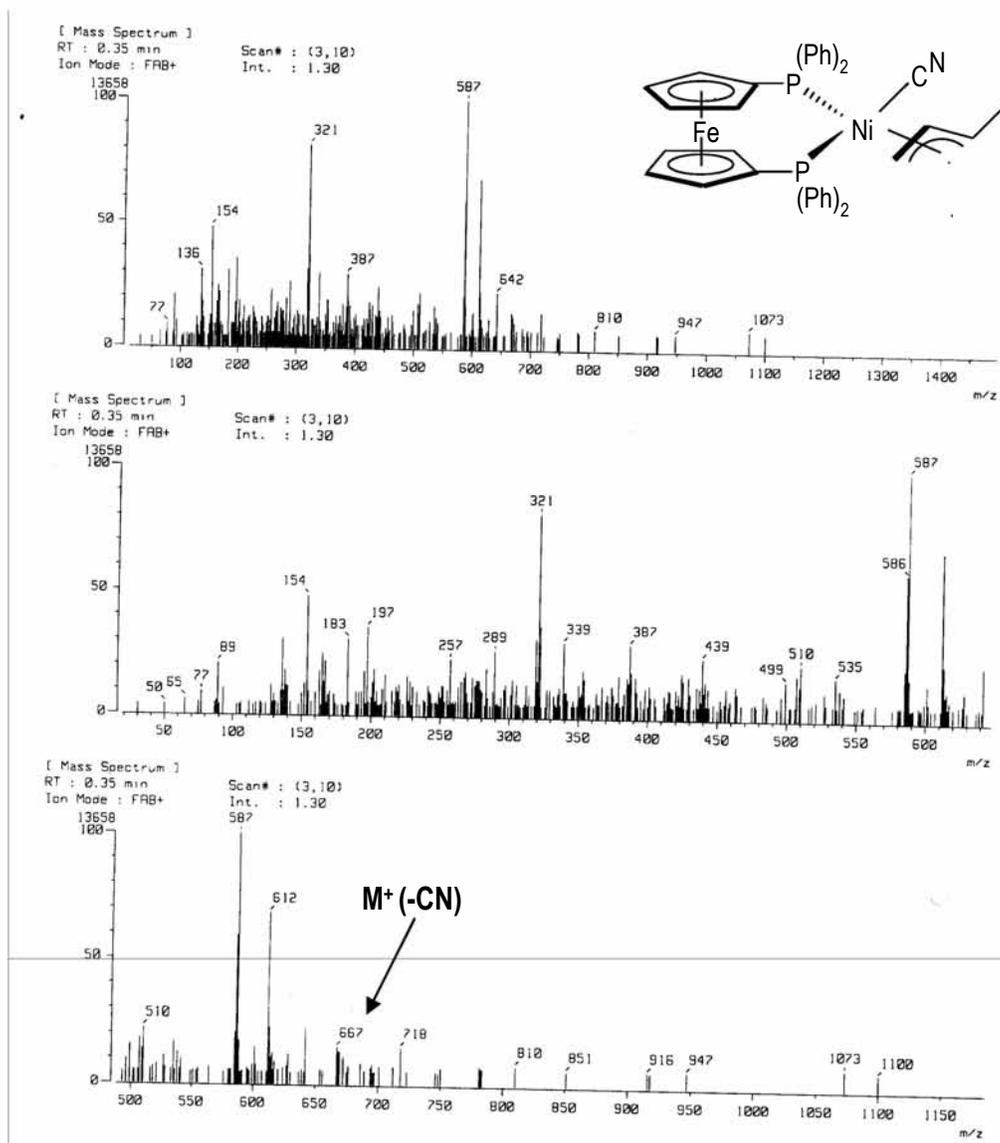


Fig. A28. Espectro de masas (FAB+) del complejo 12

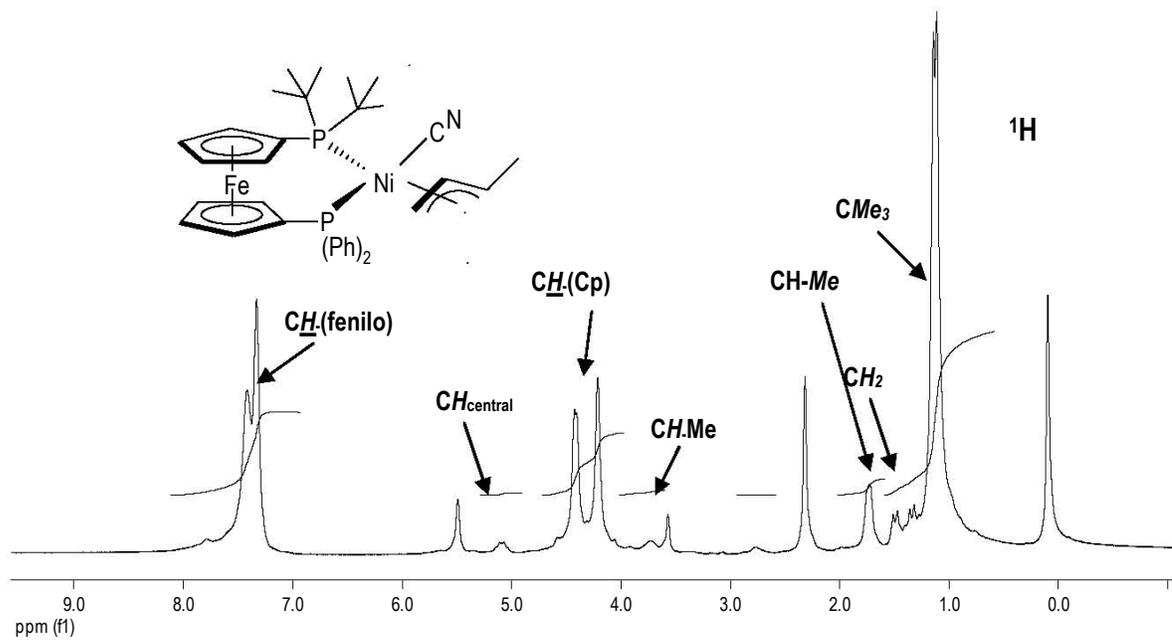


Fig. A29 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 13

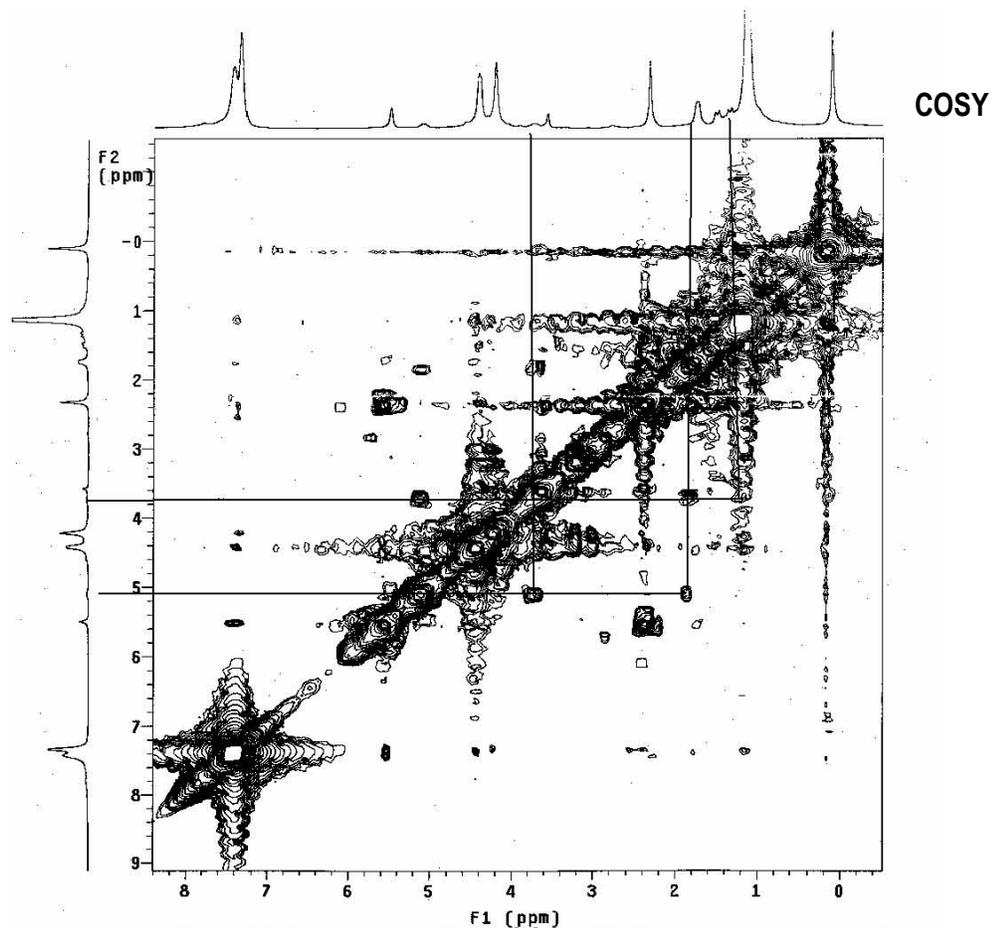


Fig. A30 Espectro de RMN COSY ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 13

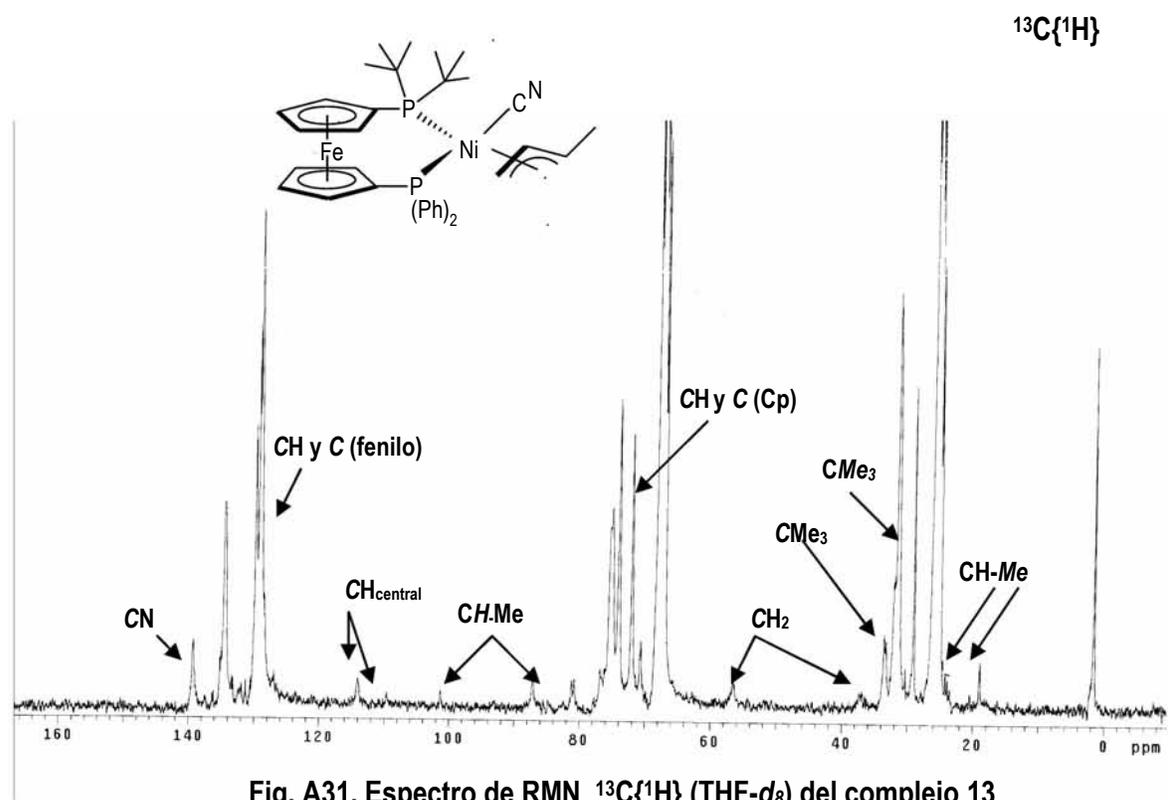
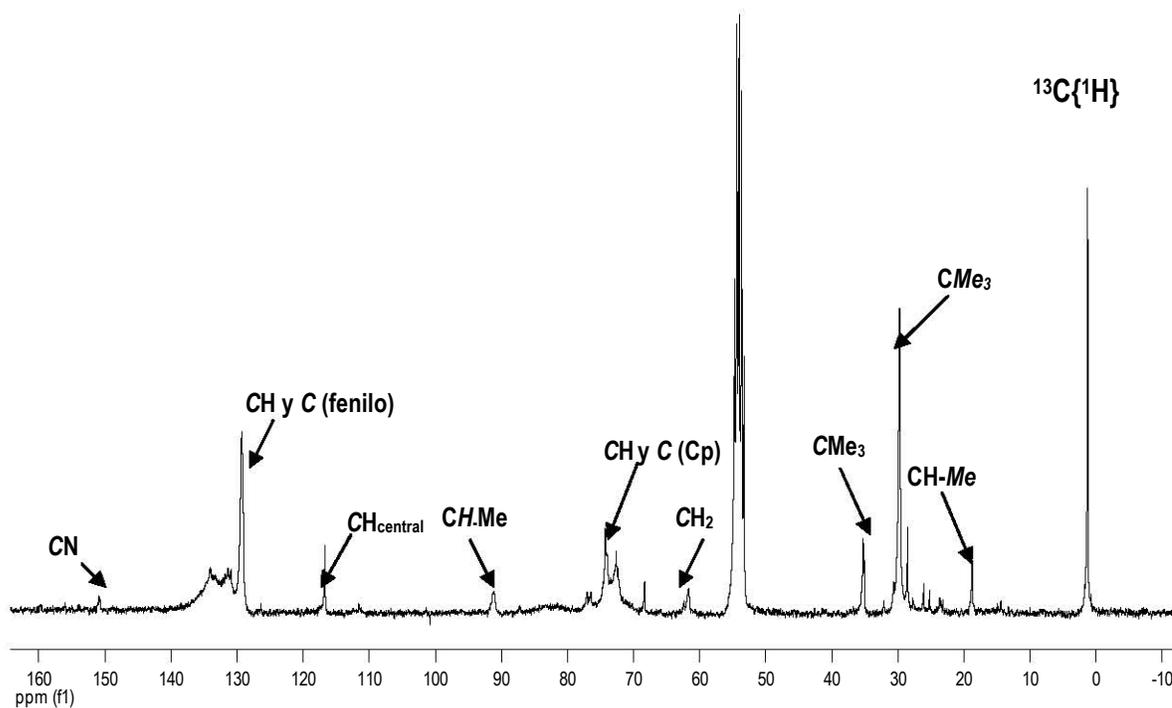
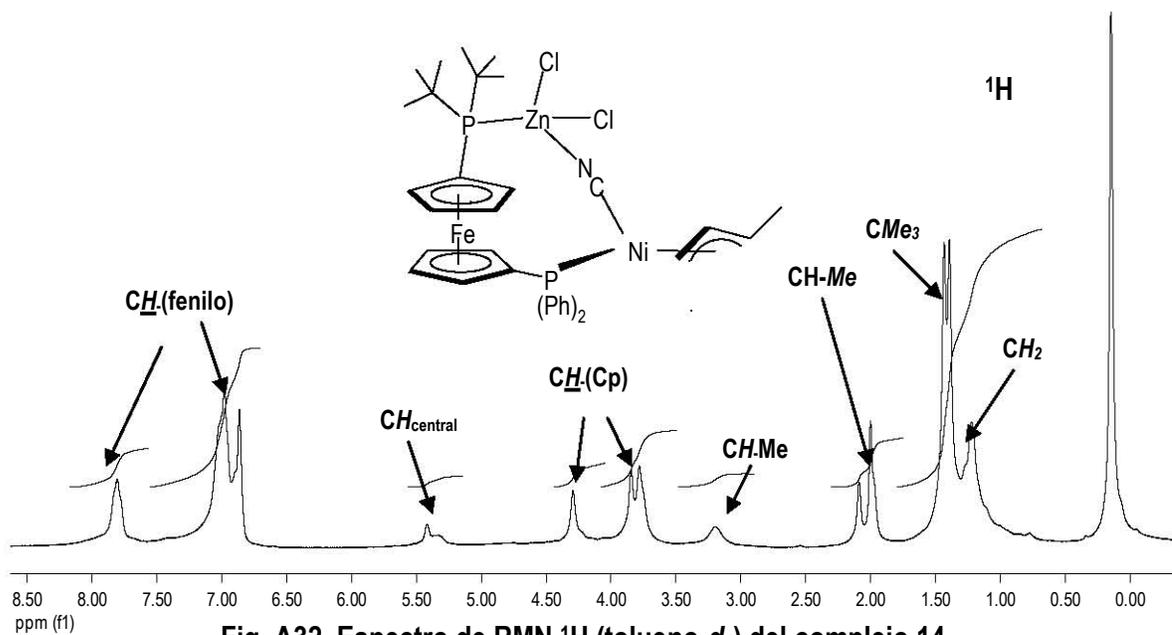


Fig. A31. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 13



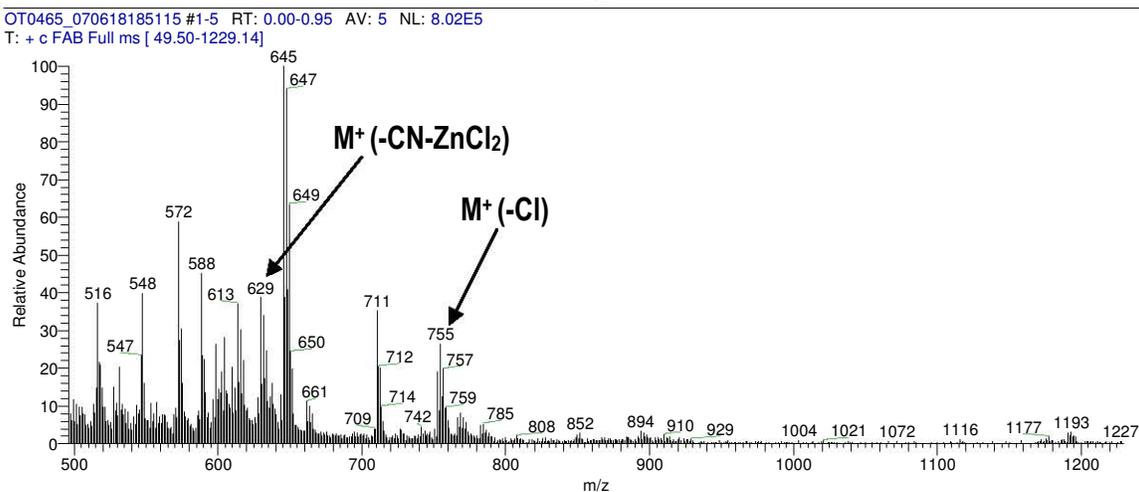
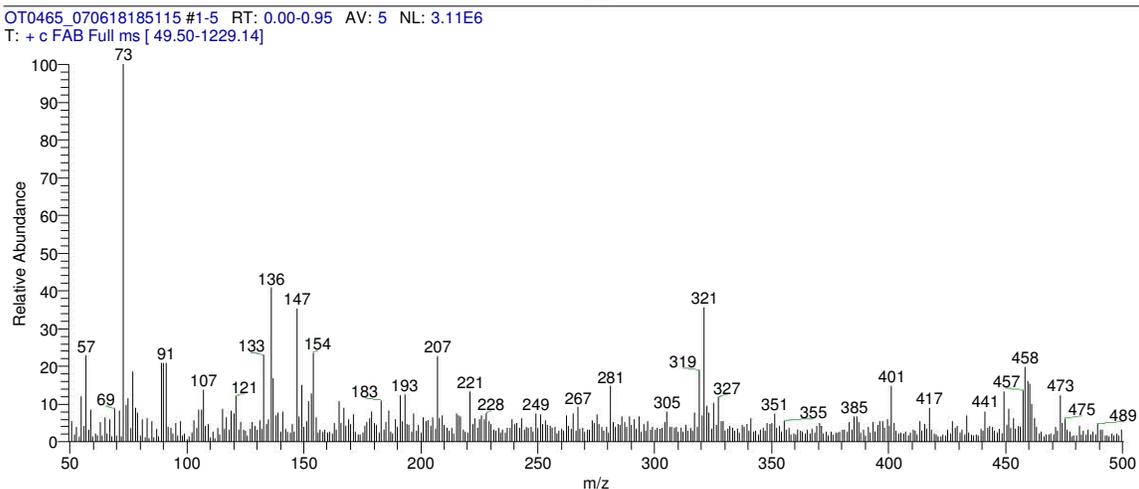
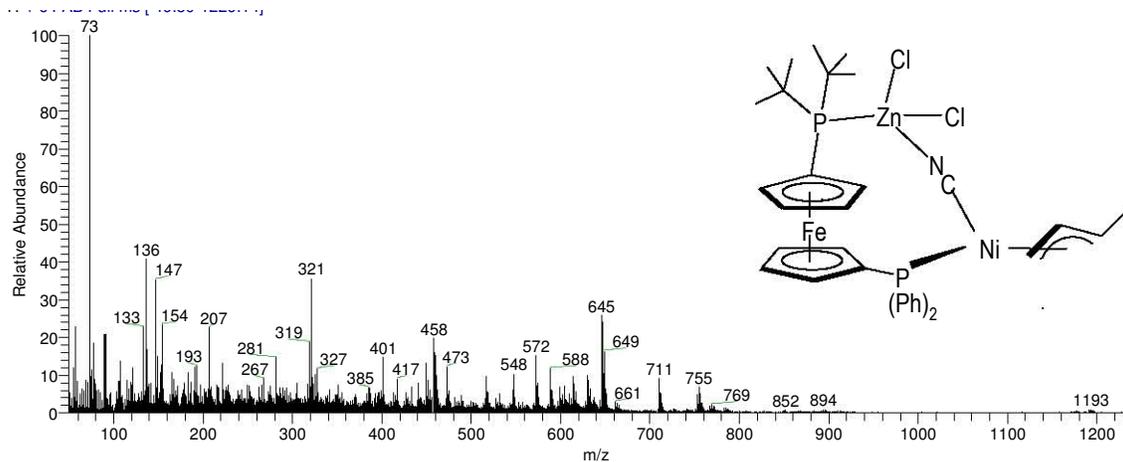
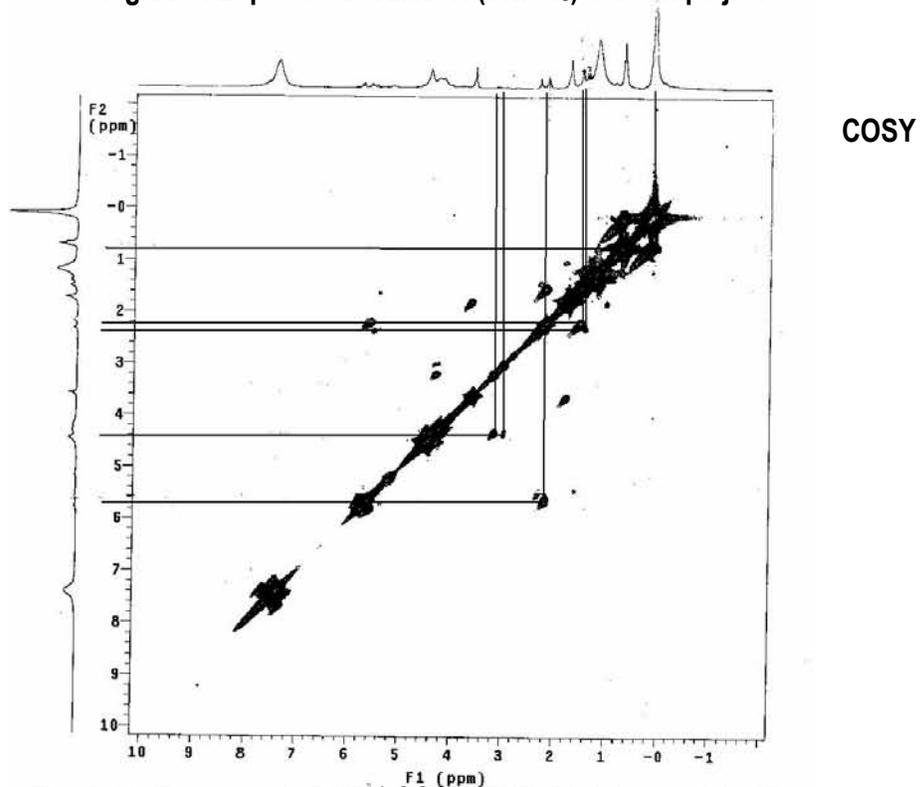
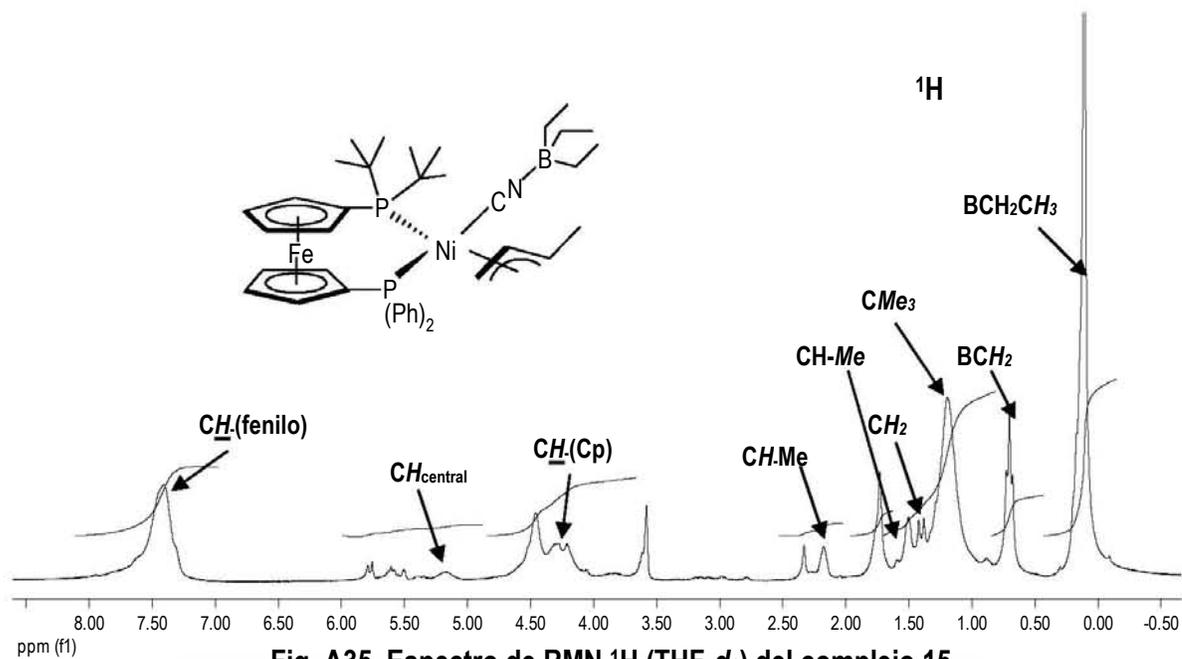


Fig. A34. Espectro de masas (FAB+) del complejo 14



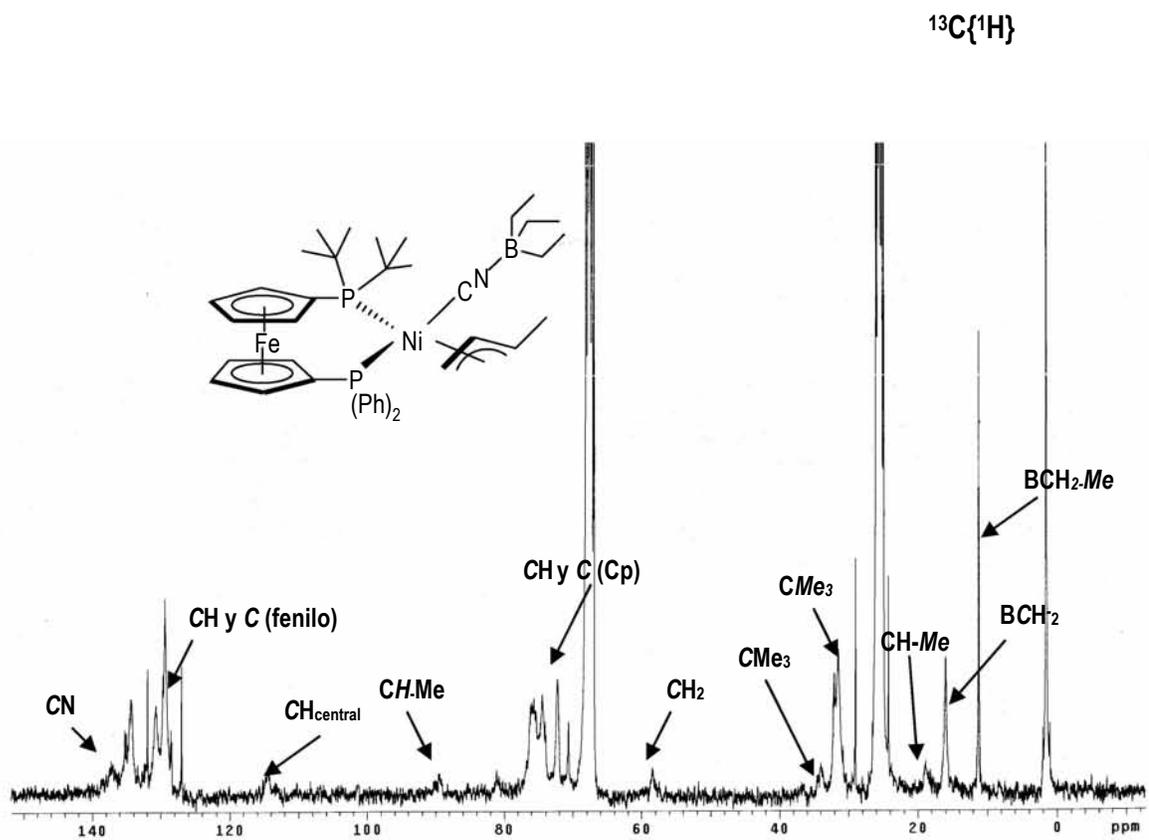


Fig. A37. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 15

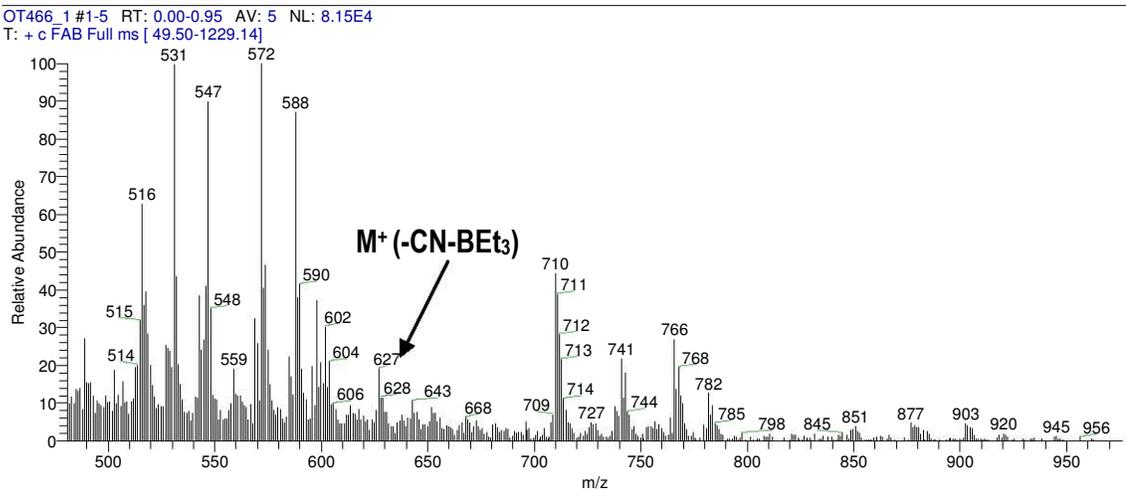
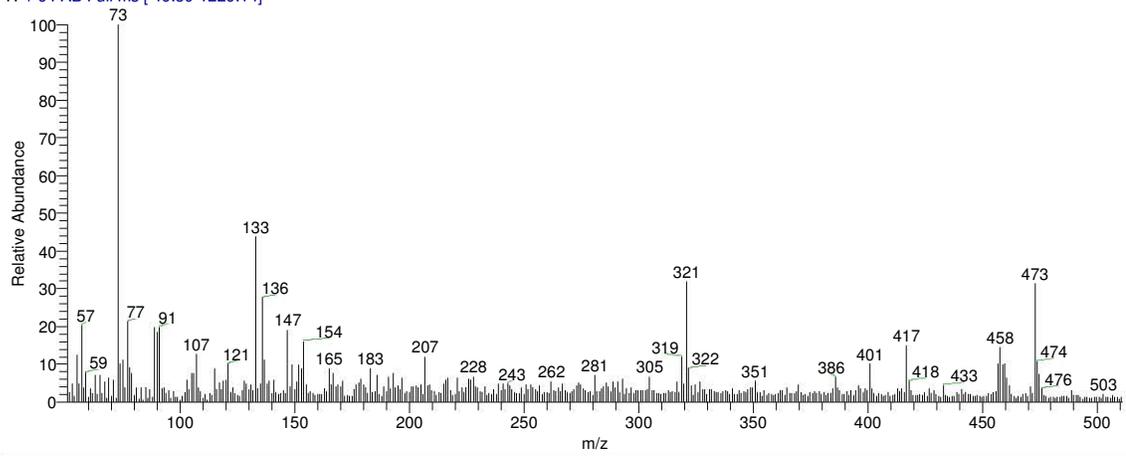
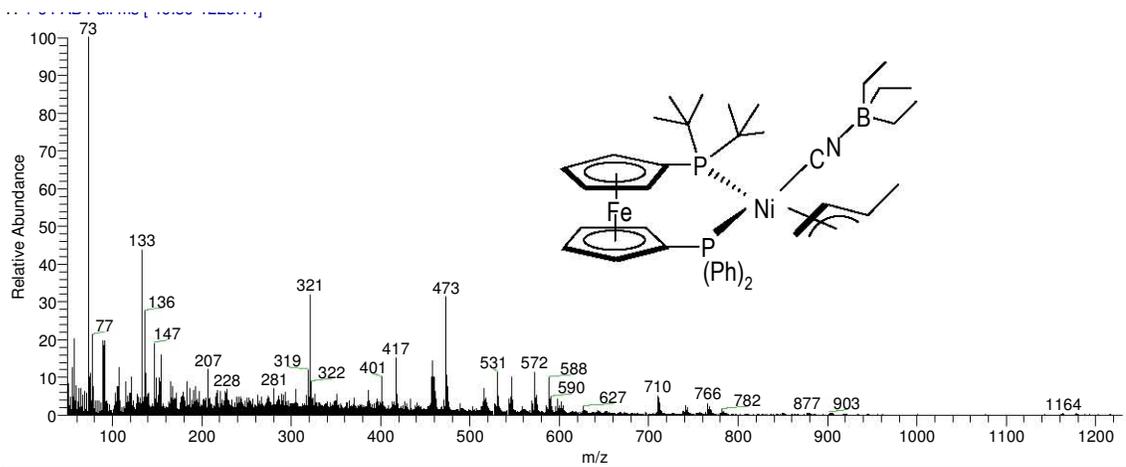


Fig. A38. Espectro de masas (FAB+) del complejo 15

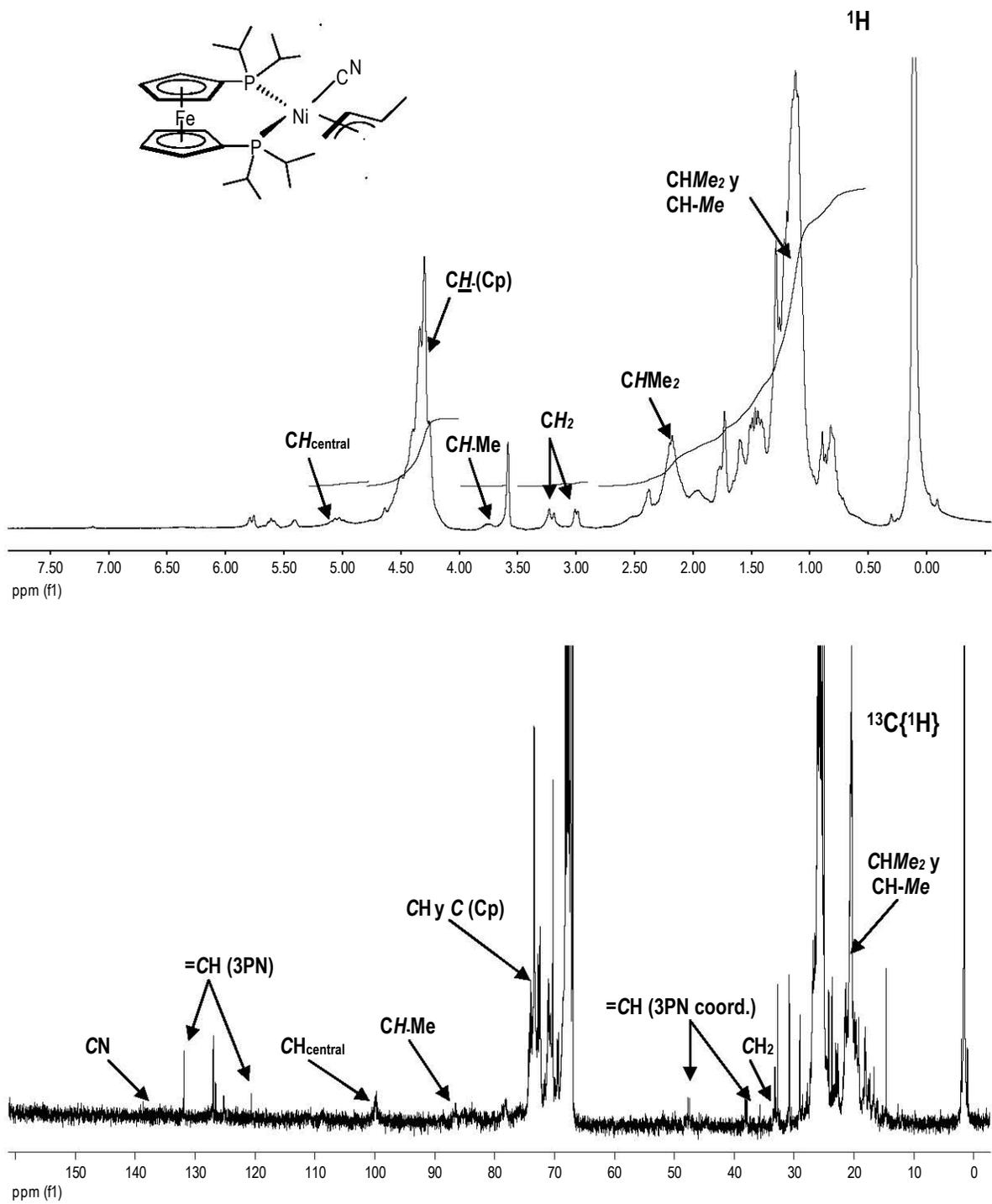


Fig. A39 Espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 16

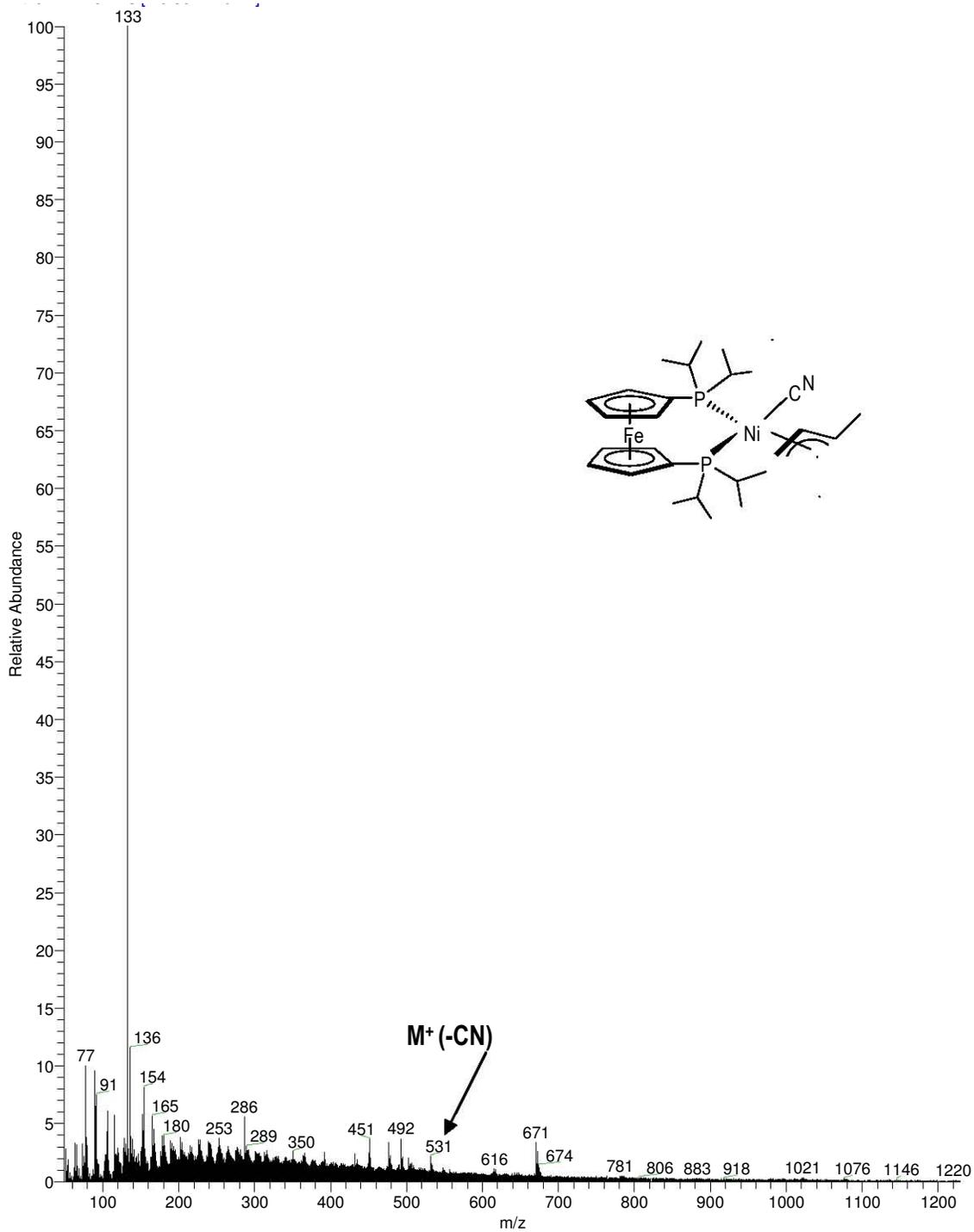


Fig. A40. Espectro de masas (FAB+) del complejo 16

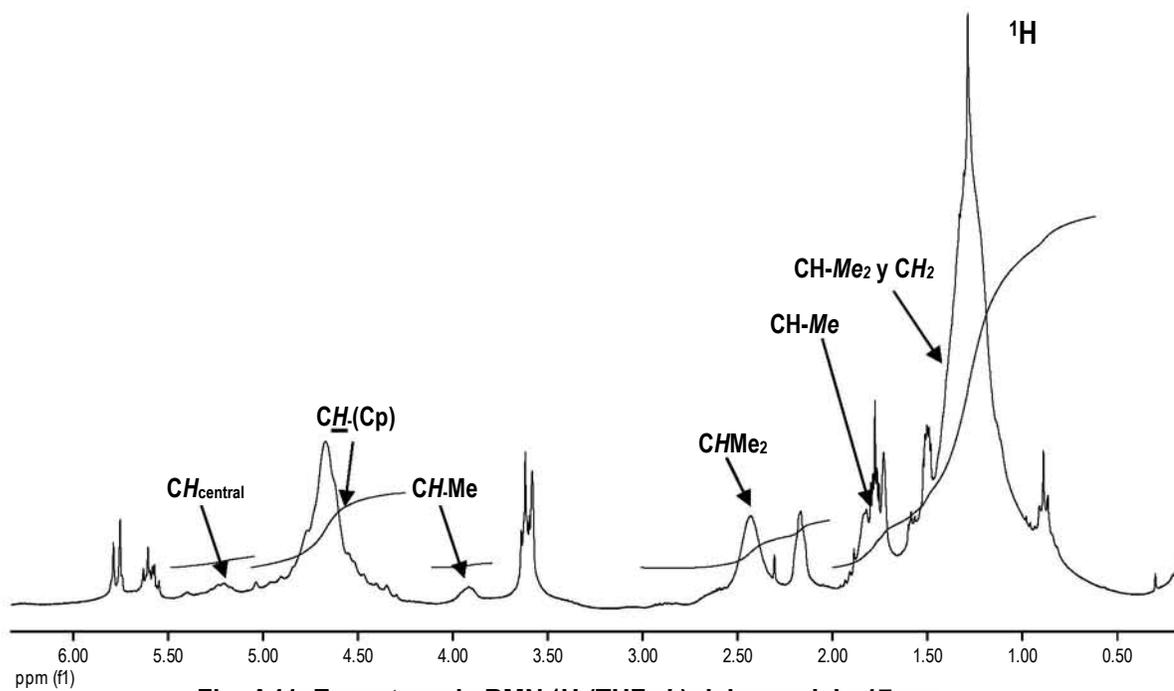


Fig. A41. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 17

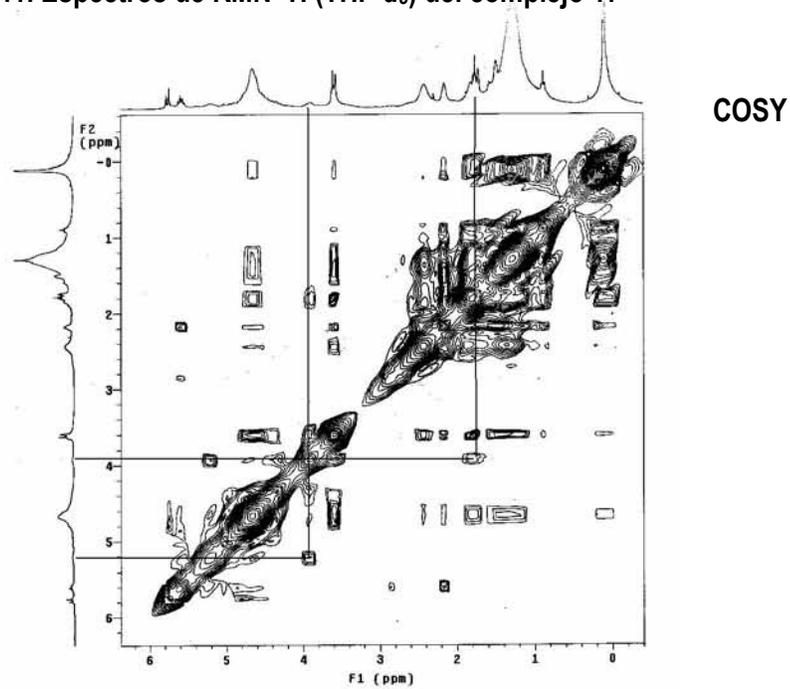


Fig. A42. Espectros de RMN COSY ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 17

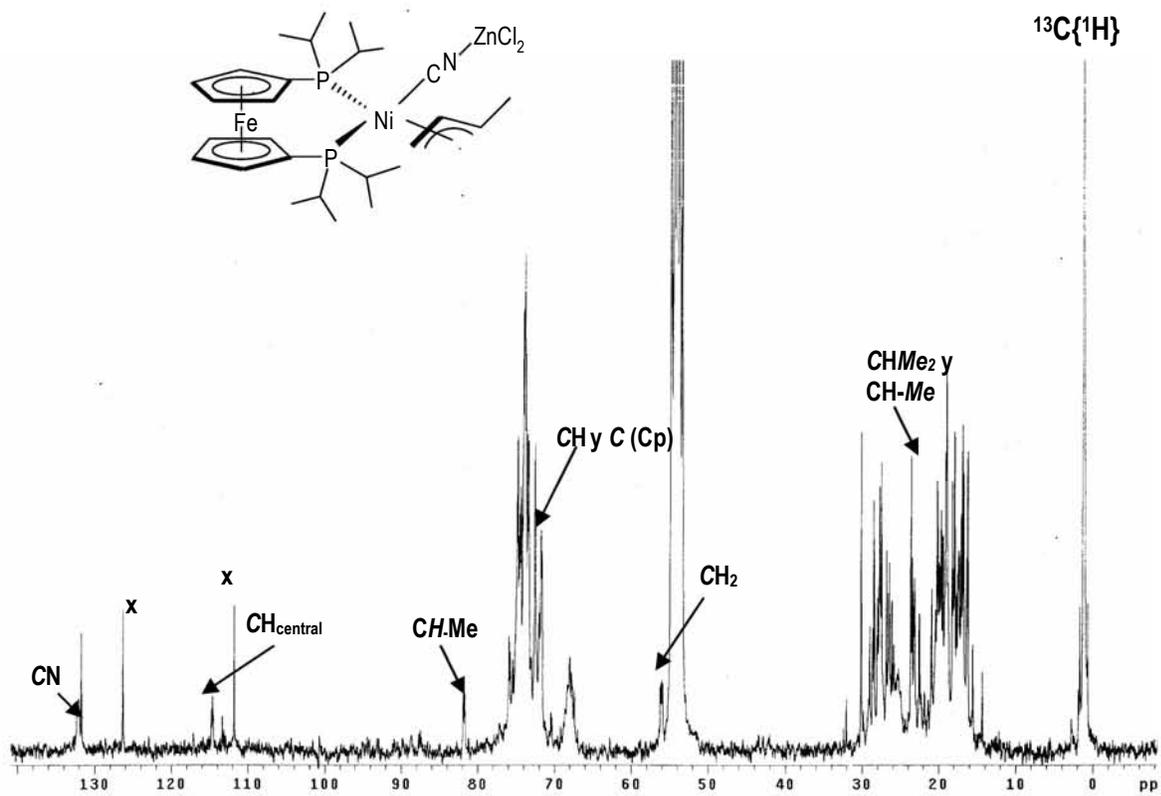


Fig. A43. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del complejo 17

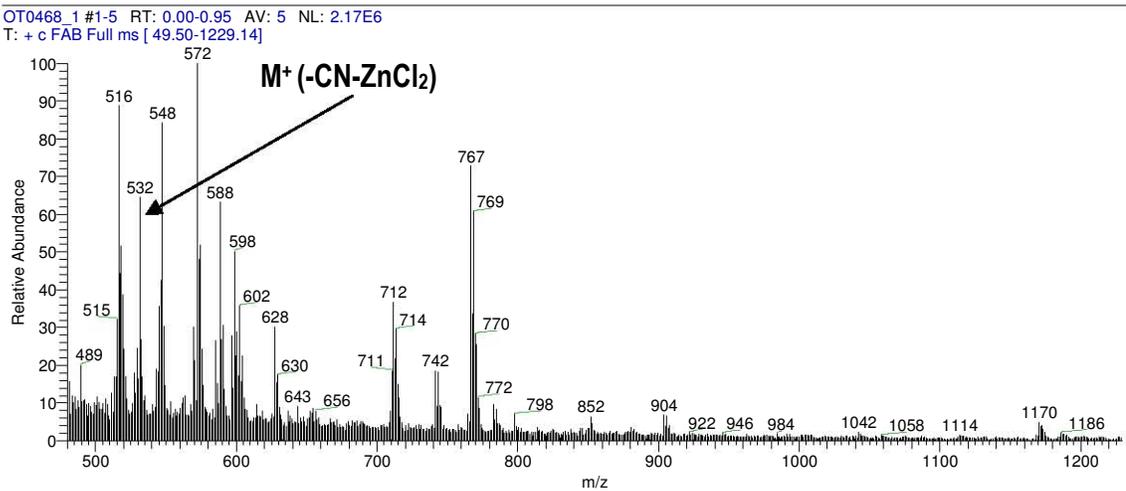
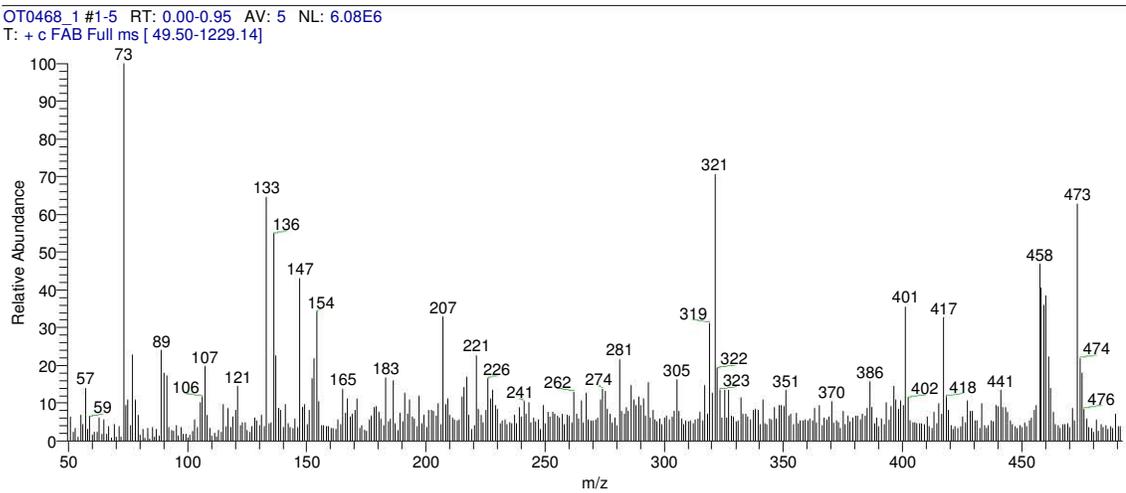
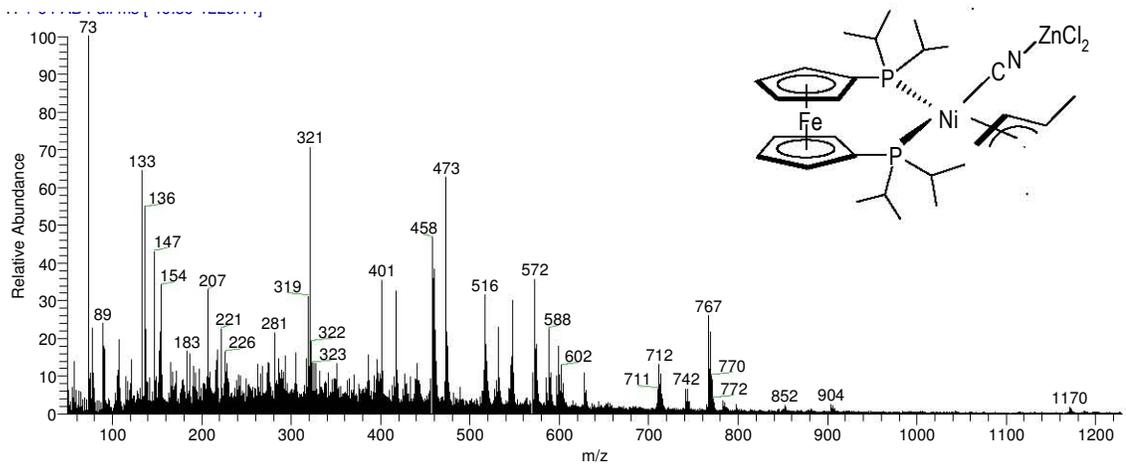
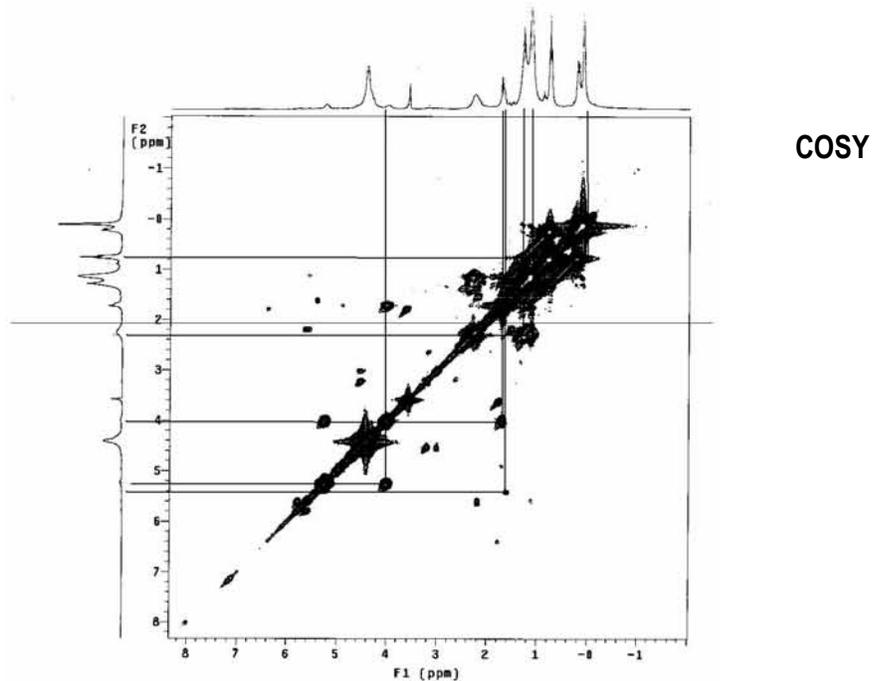
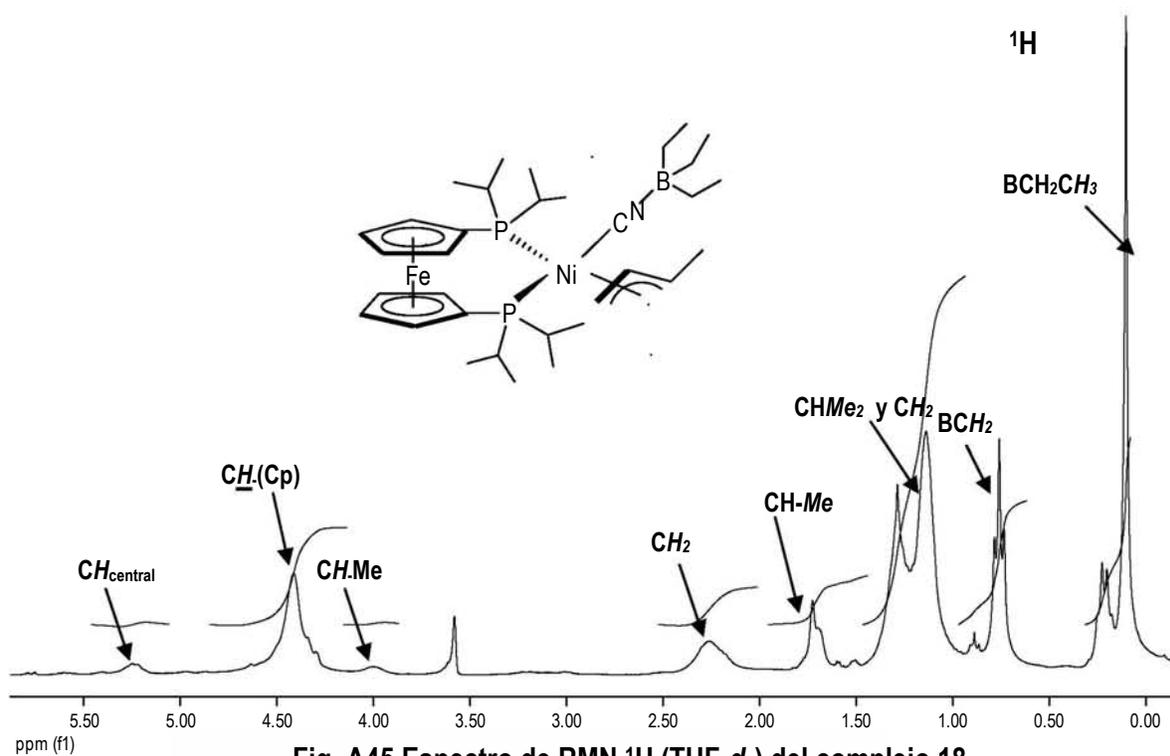


Fig. A44. Espectro de masas (FAB+) del complejo 17



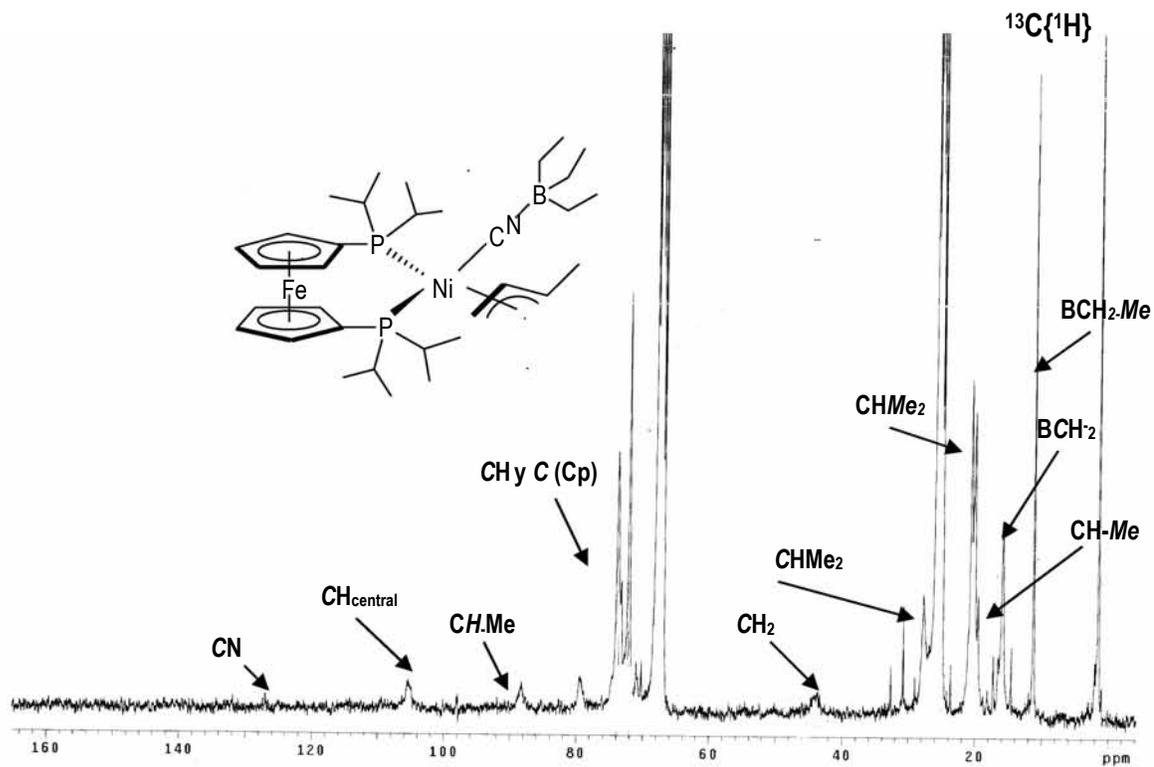


Fig. A47. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 18

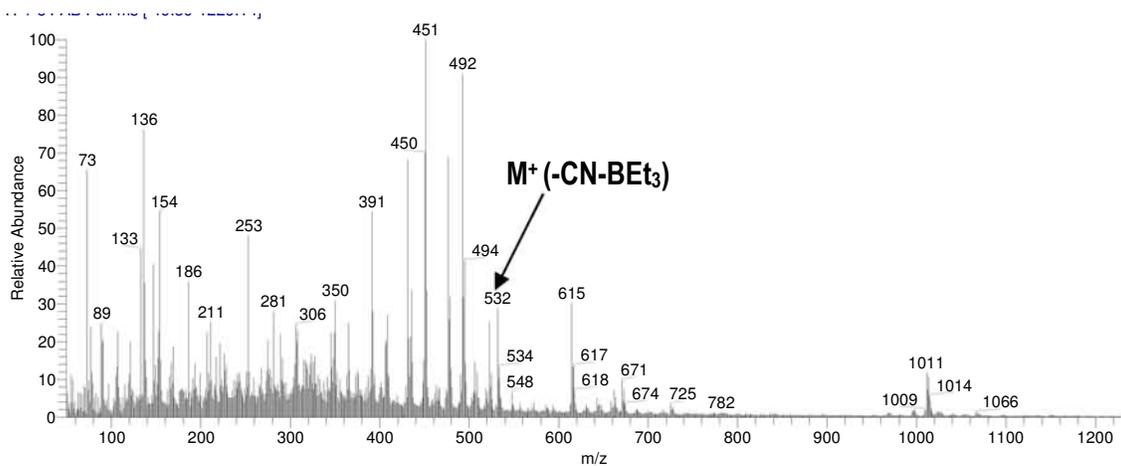


Fig. A48. Espectro de masas (FAB+) del complejo 18

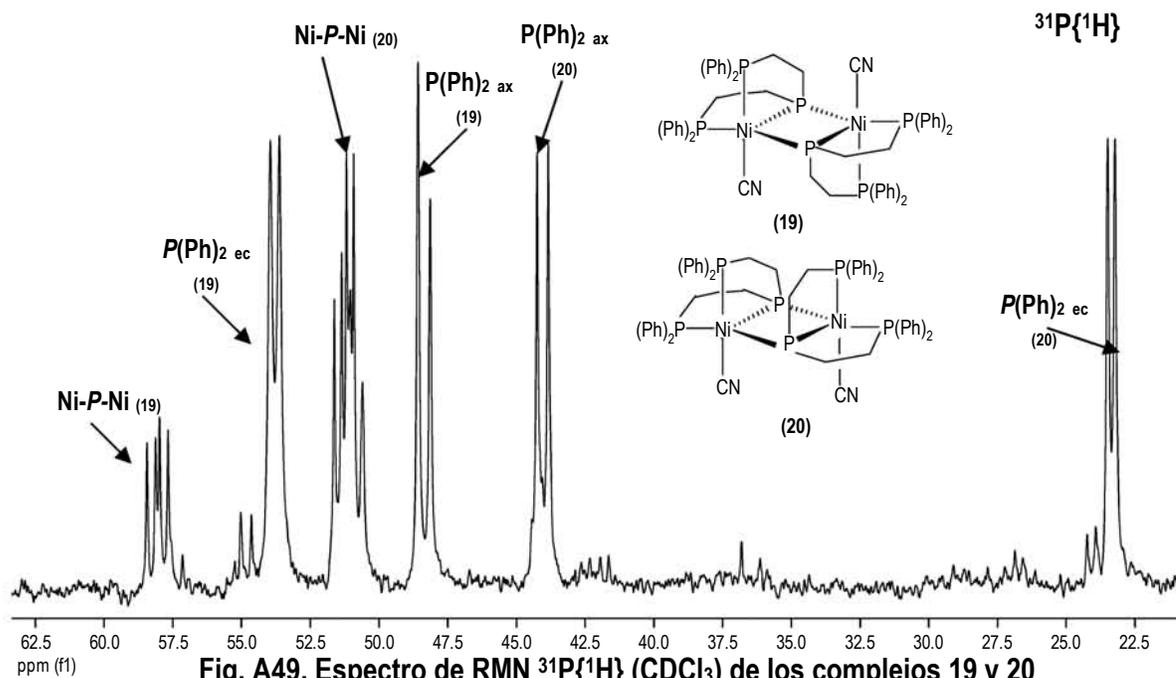


Fig. A49. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de los complejos 19 y 20

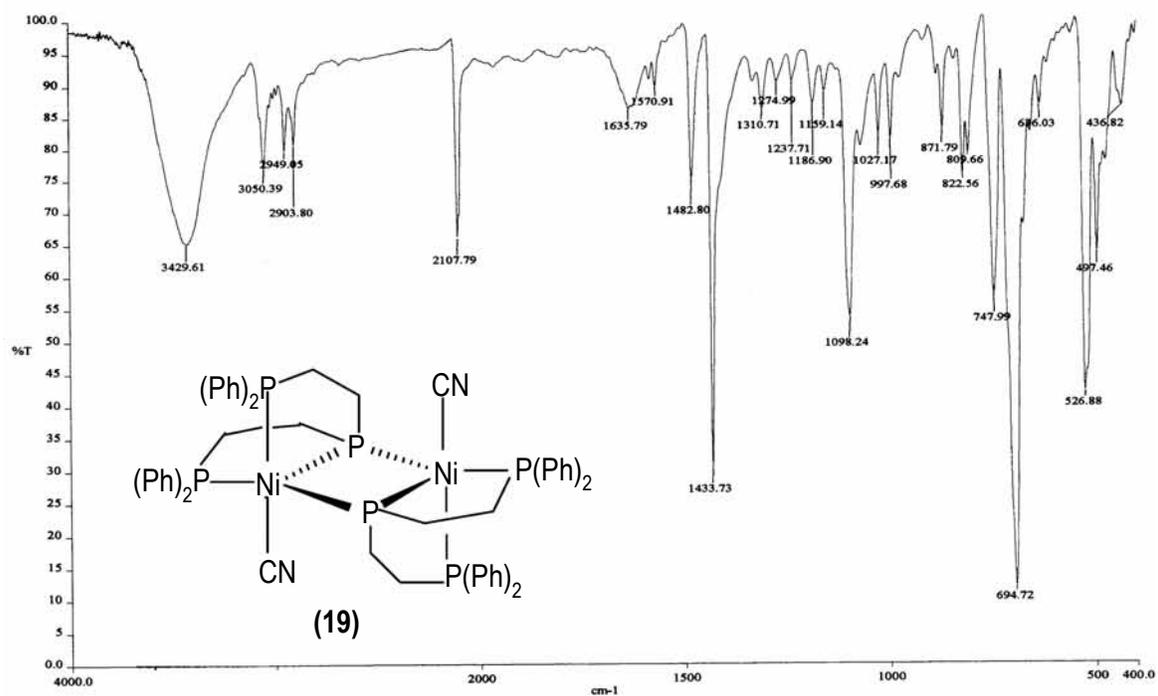


Fig. A50. Espectro de IR (pastilla KBr) del complejo 19

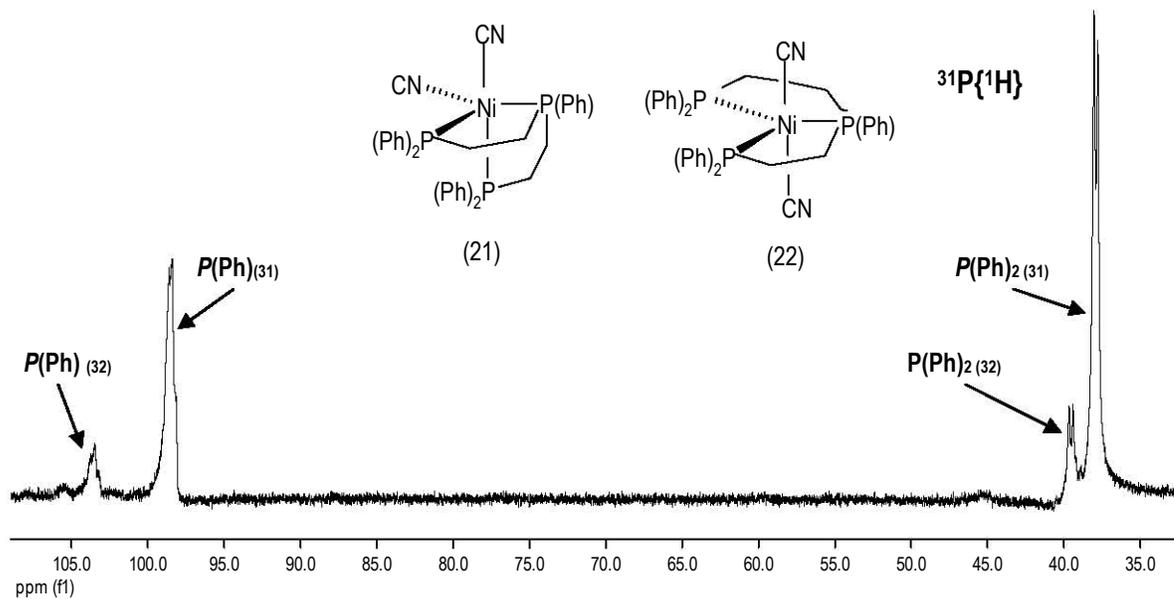


Fig. A51. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de los complejos 21 y 22

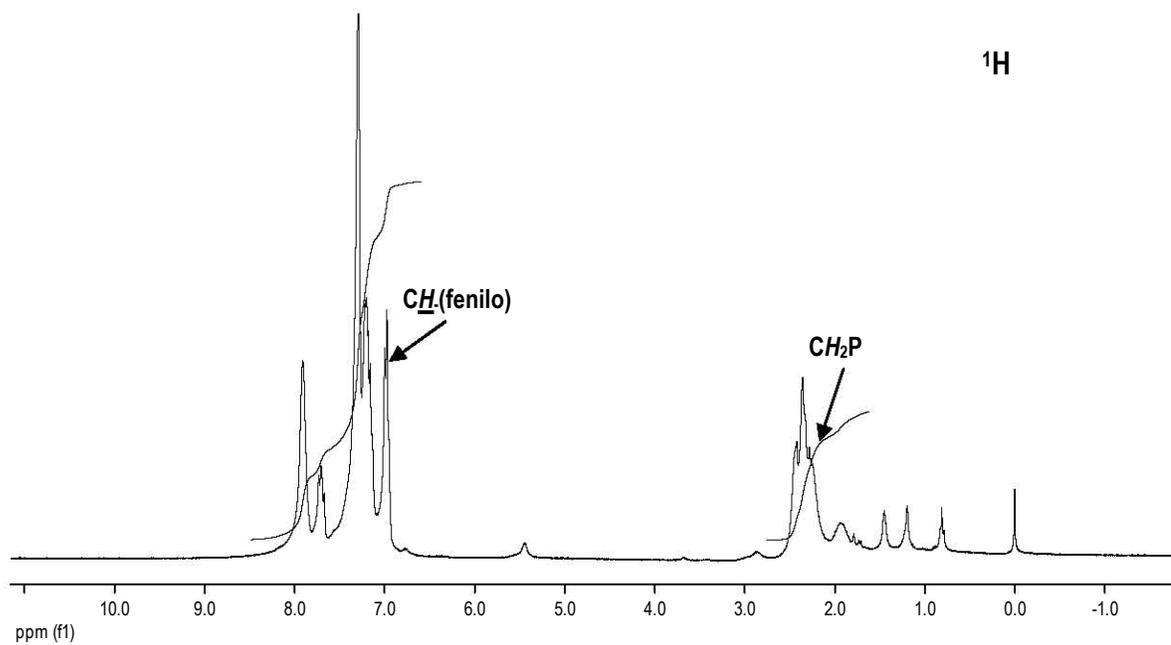


Fig. A52. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de los complejos 21 y 22

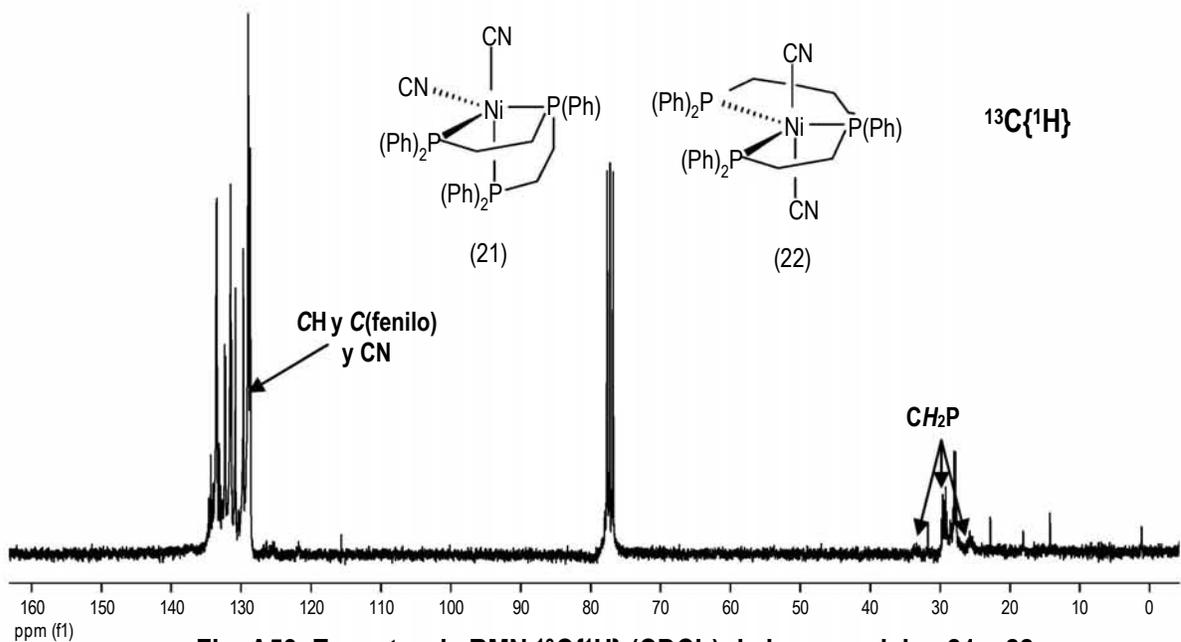


Fig. A53. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de los complejos 21 y 22

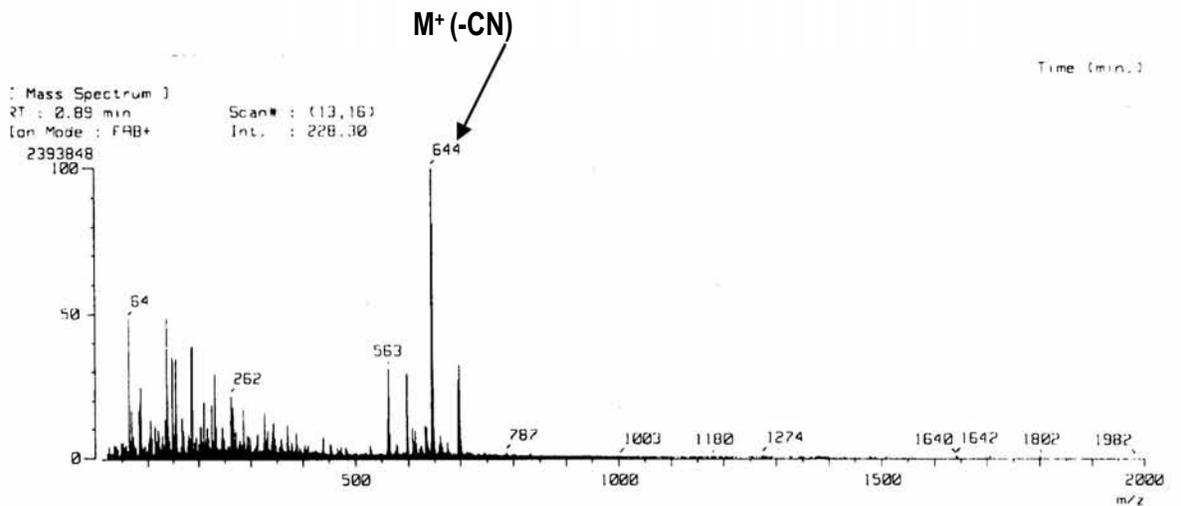


Fig. A54. Espectro de masa (FAB+) de los complejos 21 y 22

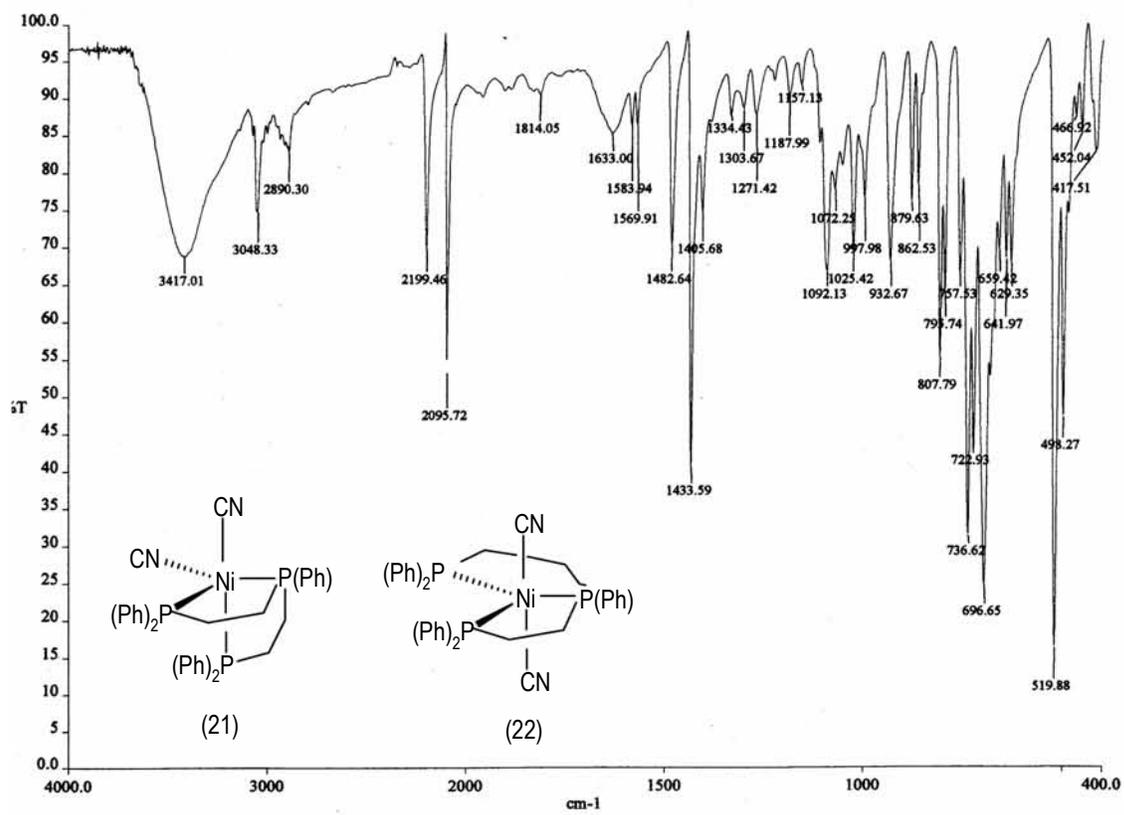


Fig. A55. Espectro de IR (pastilla KBr) de la mezcla de complejos 21 y 22

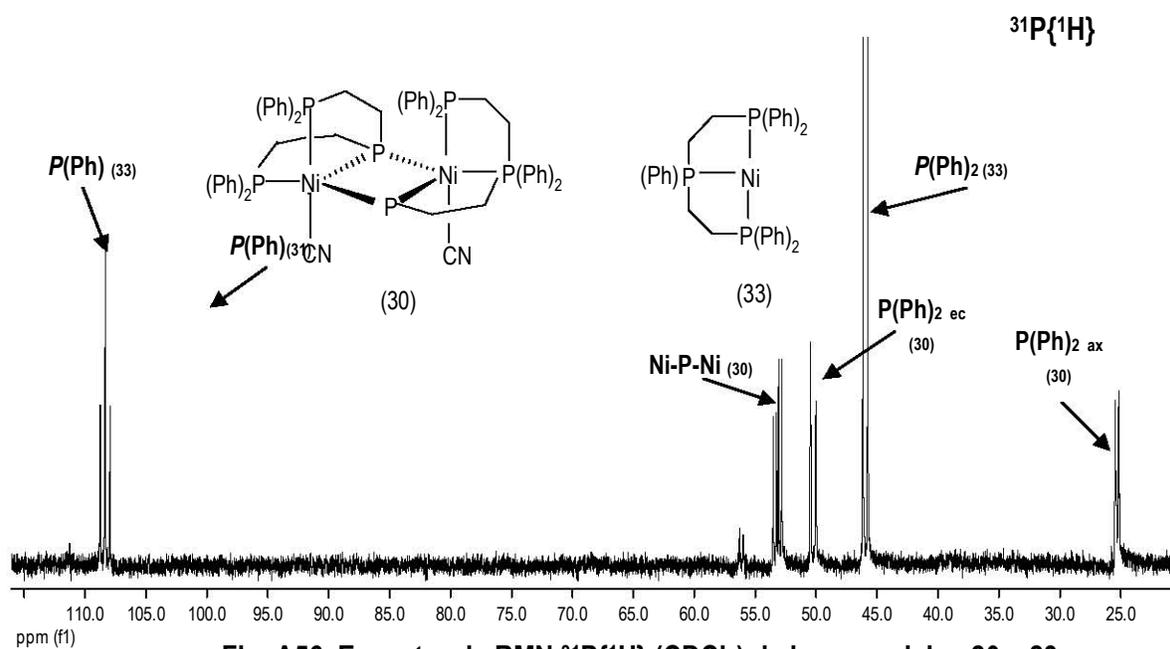


Fig. A56. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de los complejos 20 y 23

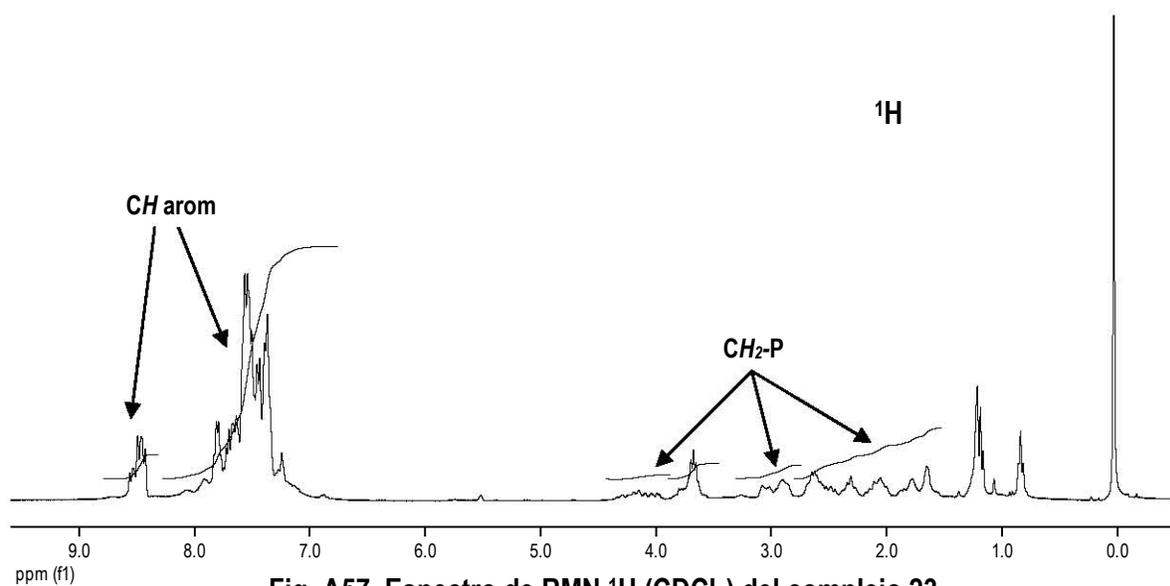


Fig. A57. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del complejo 23

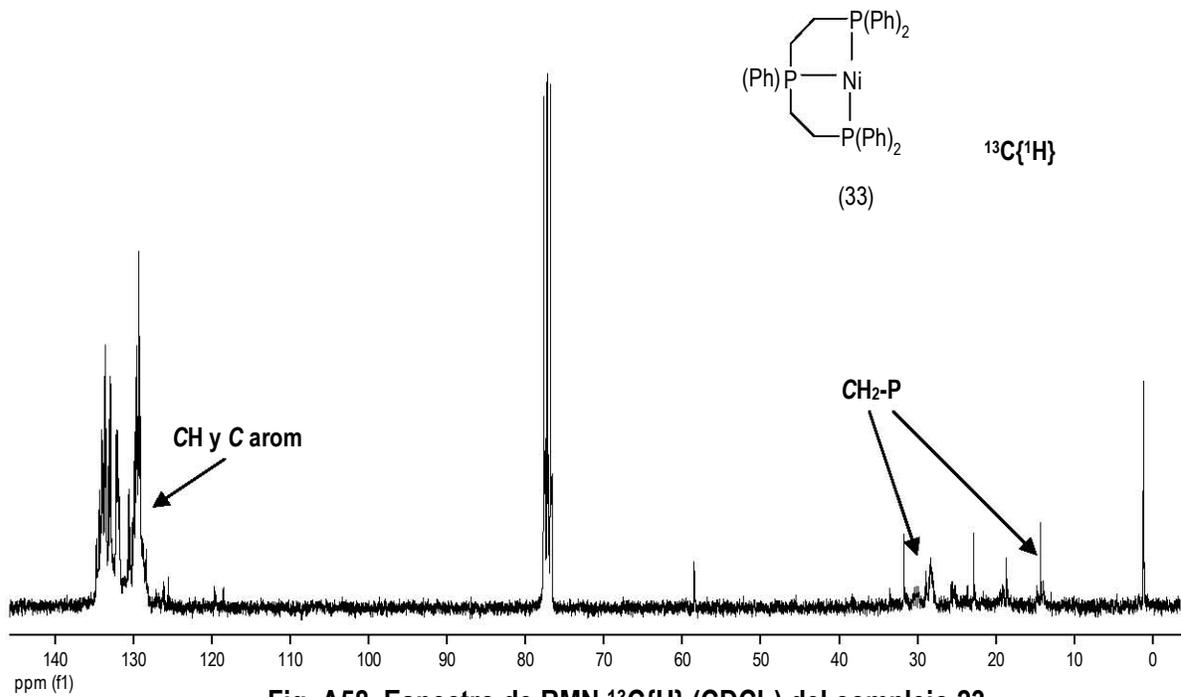


Fig. A58. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del complejo 23



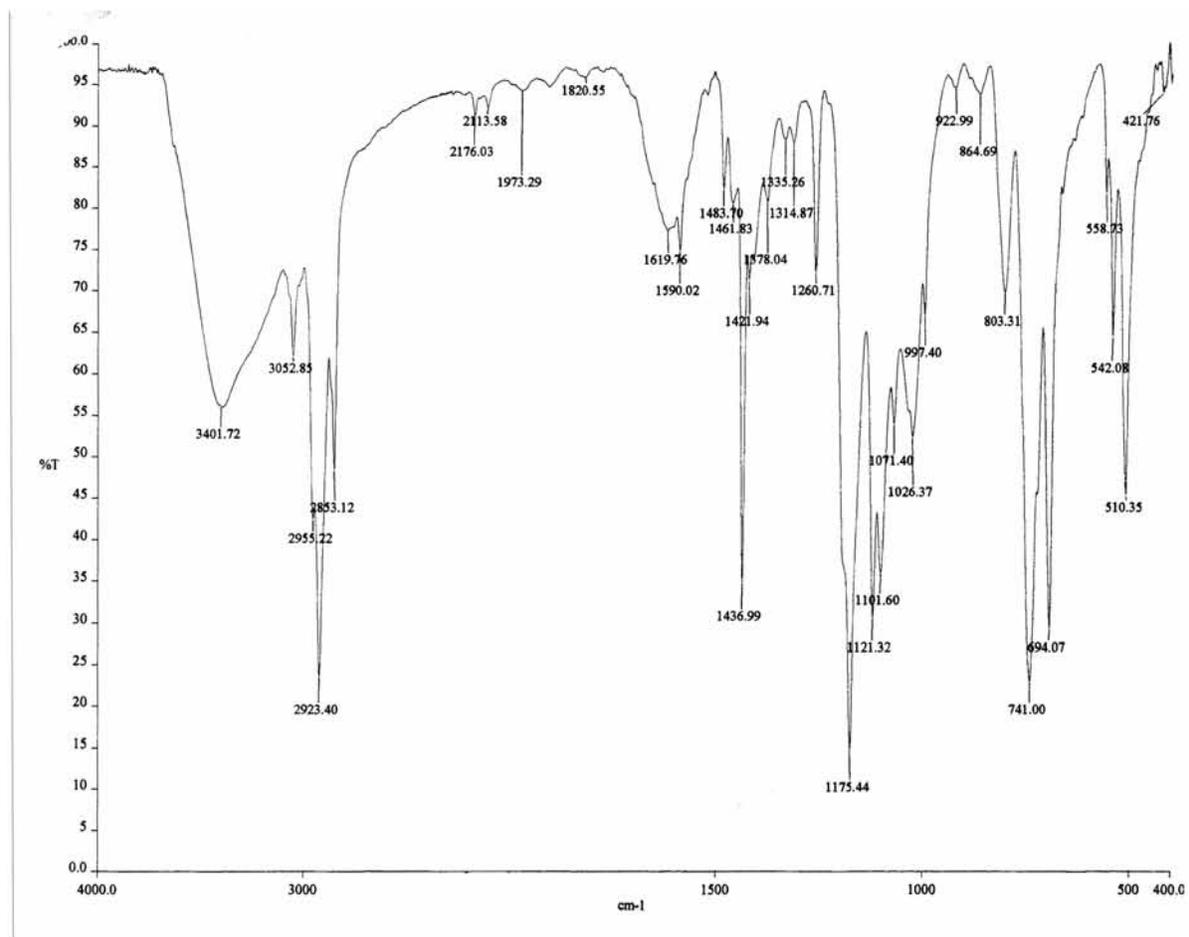


Fig. A61. Espectro de IR (pastilla de KBr) del complejo 34

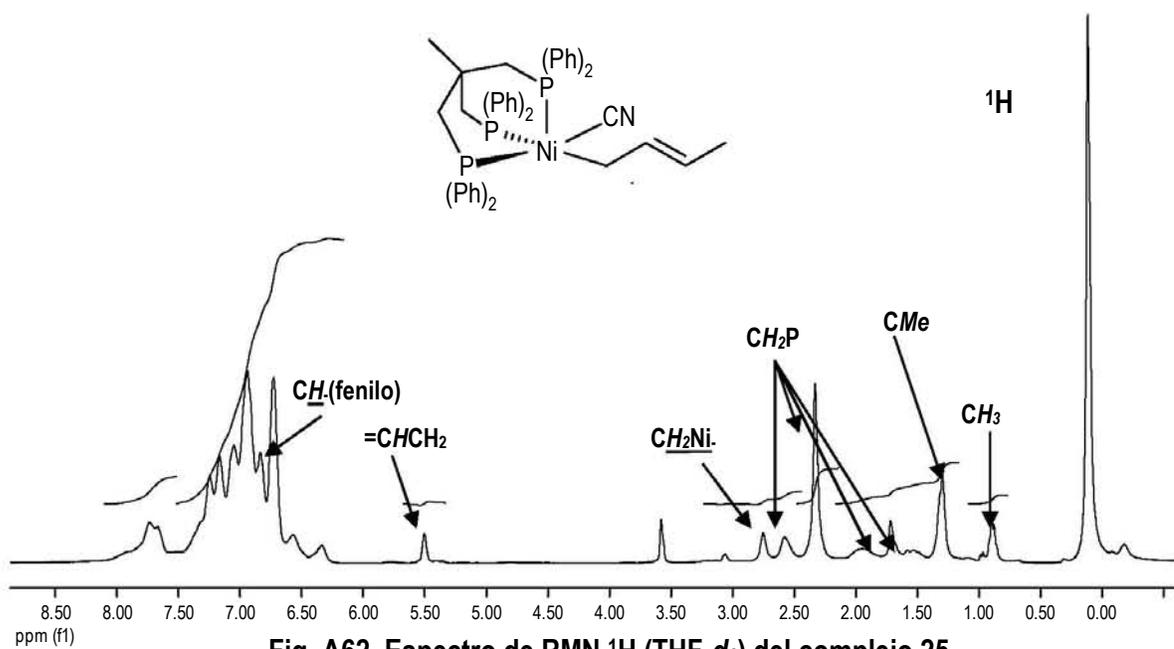


Fig. A62. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (THF-*d*<sub>8</sub>) del complejo 25

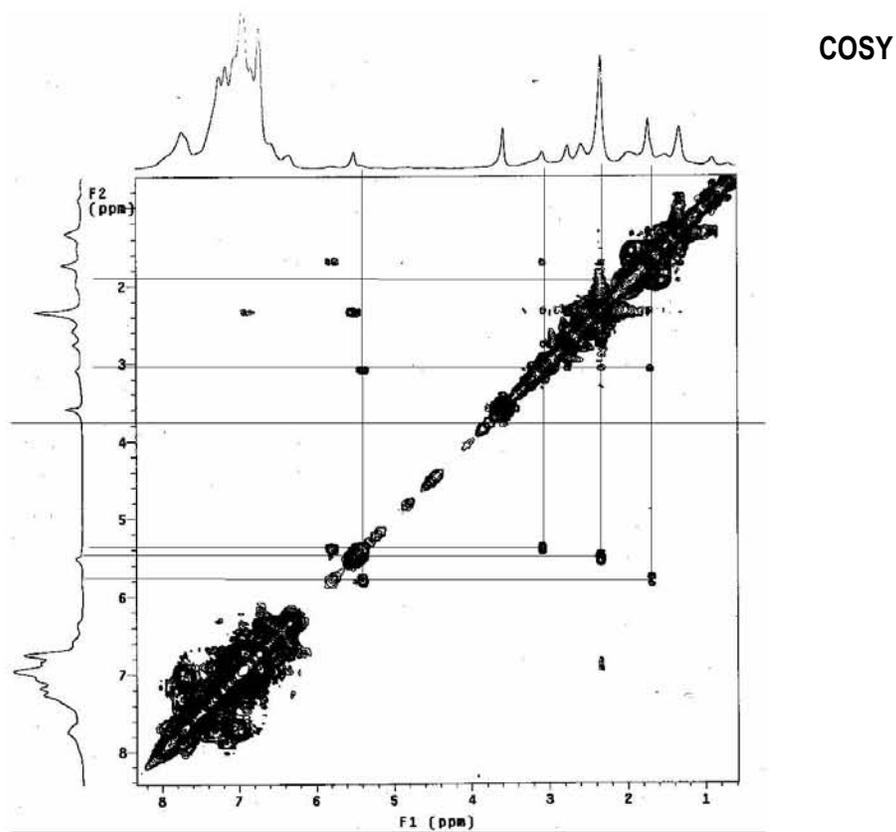
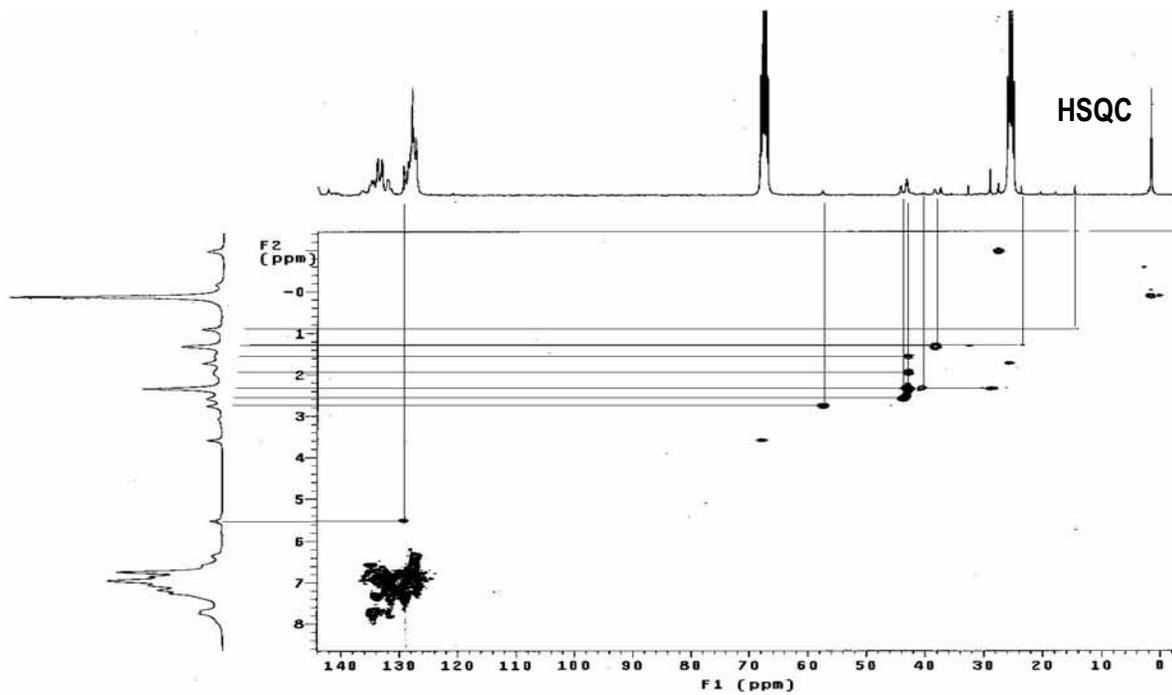
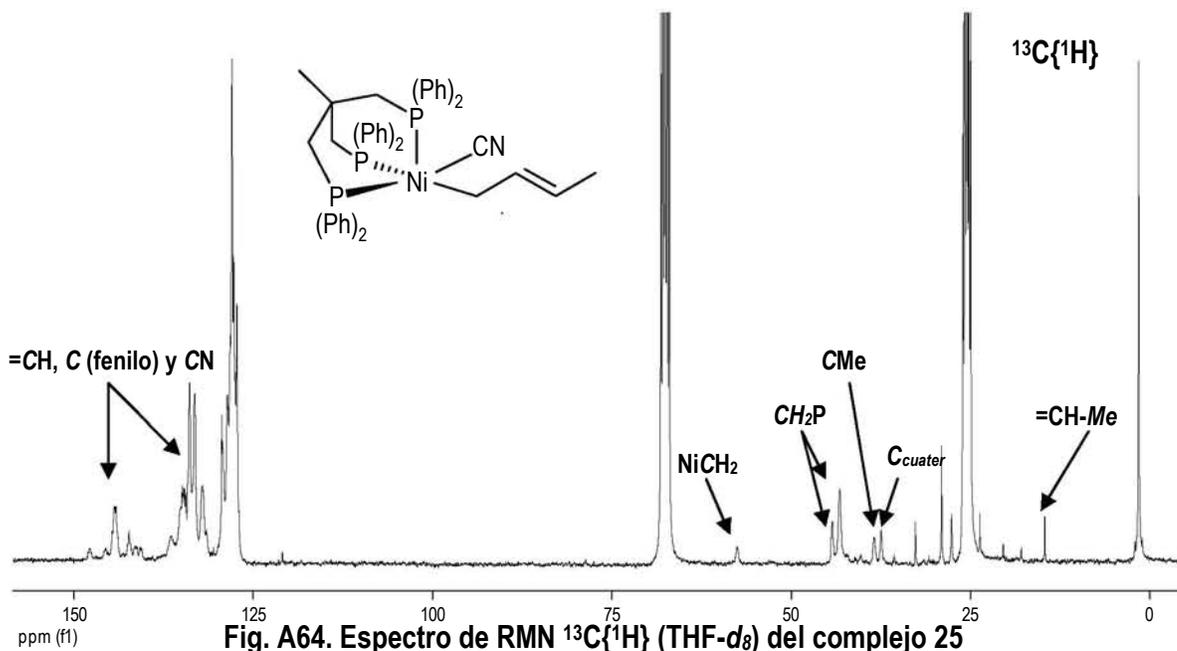
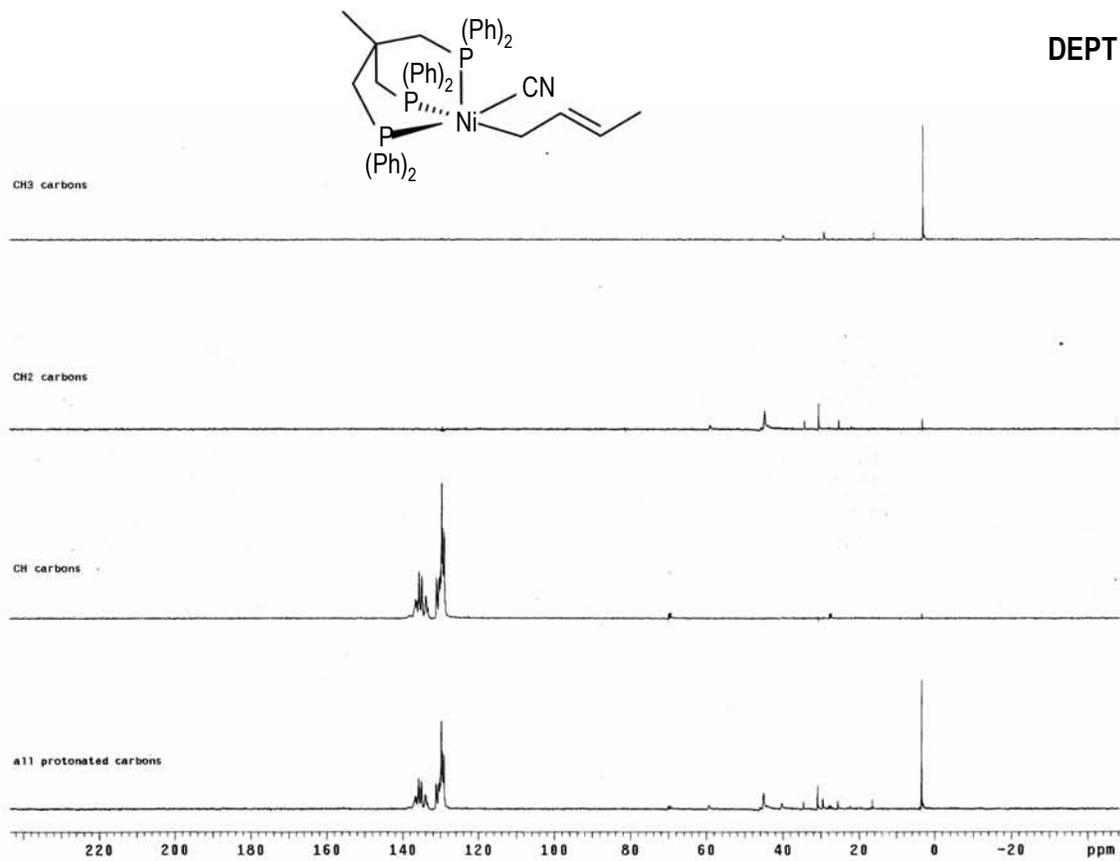
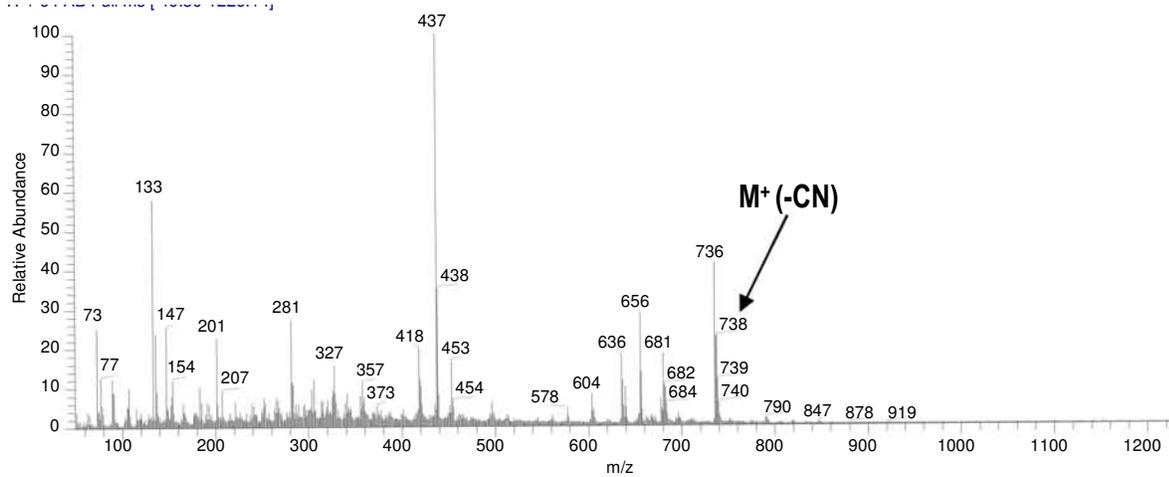


Fig. A63. Espectros de RMN COSY (THF-*d*<sub>8</sub>) del complejo 25





**Fig. A66. Espectro RMN DEPT (THF-*d*<sub>8</sub>) del complejo 25**



**Fig. A67. Espectro de masas (FAB+) del complejo 25**

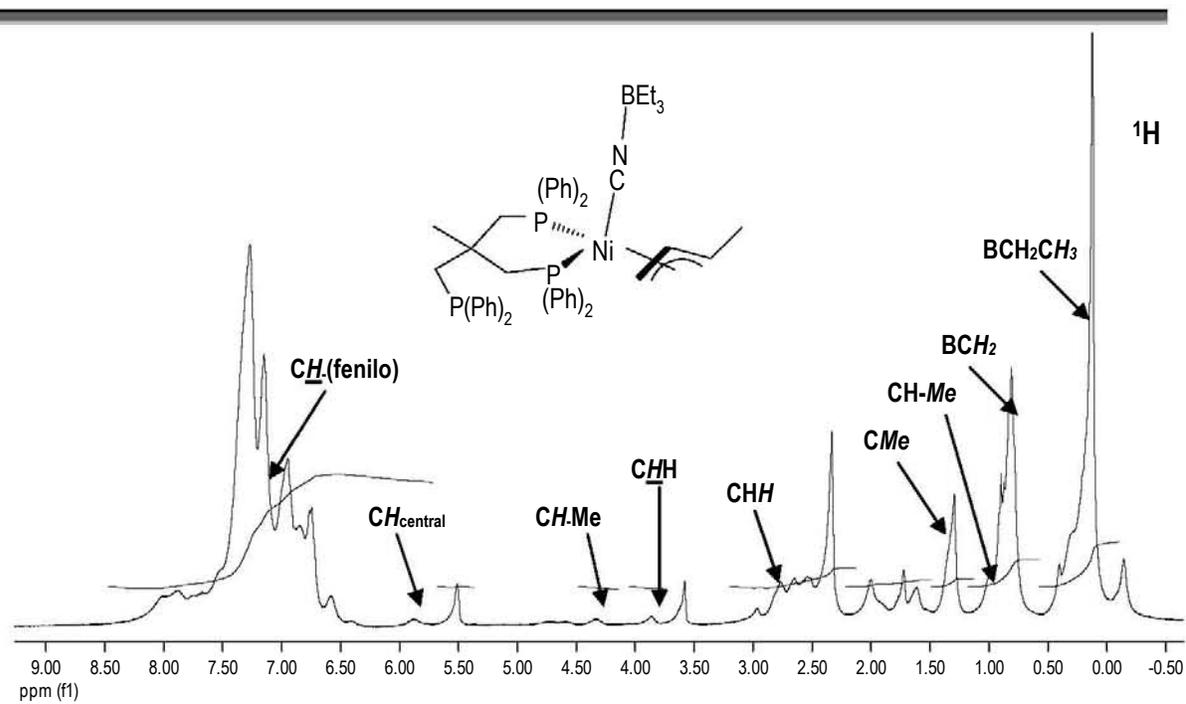


Fig. A68. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-d}_8$ ) del complejo 27

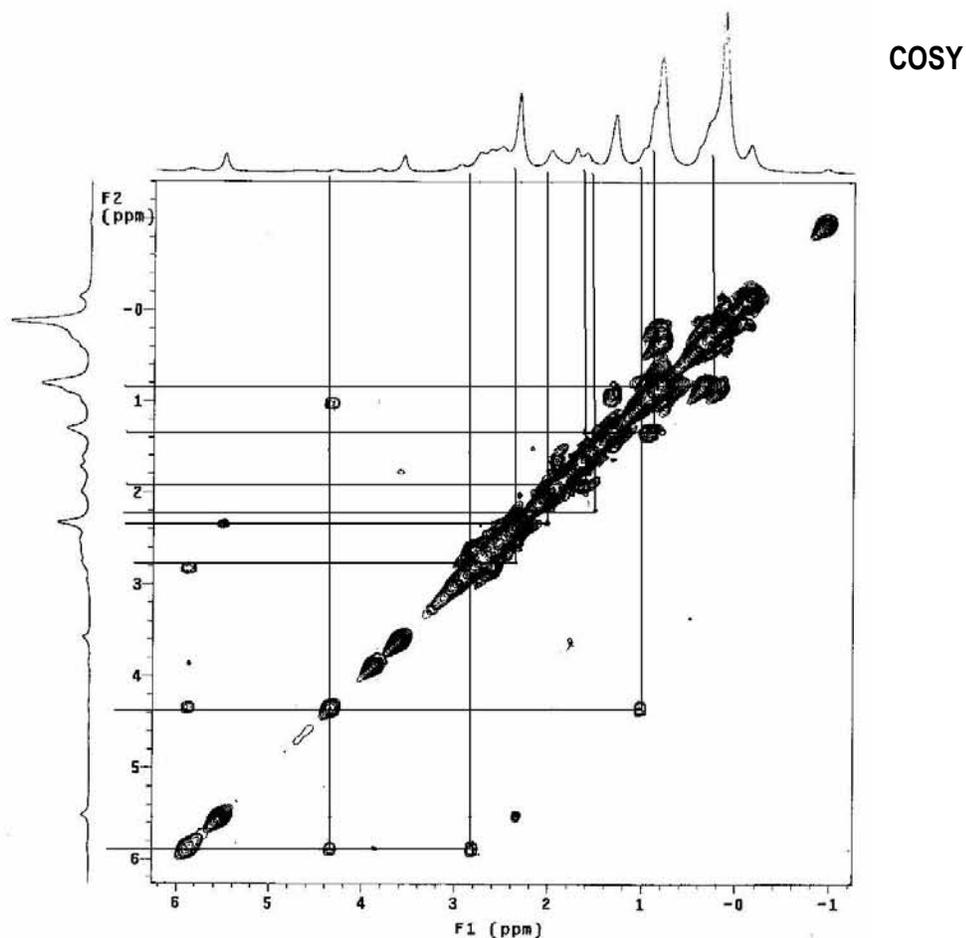


Fig. A69. Espectro de RMN COSY ( $\text{THF-d}_8$ ) del complejo 27

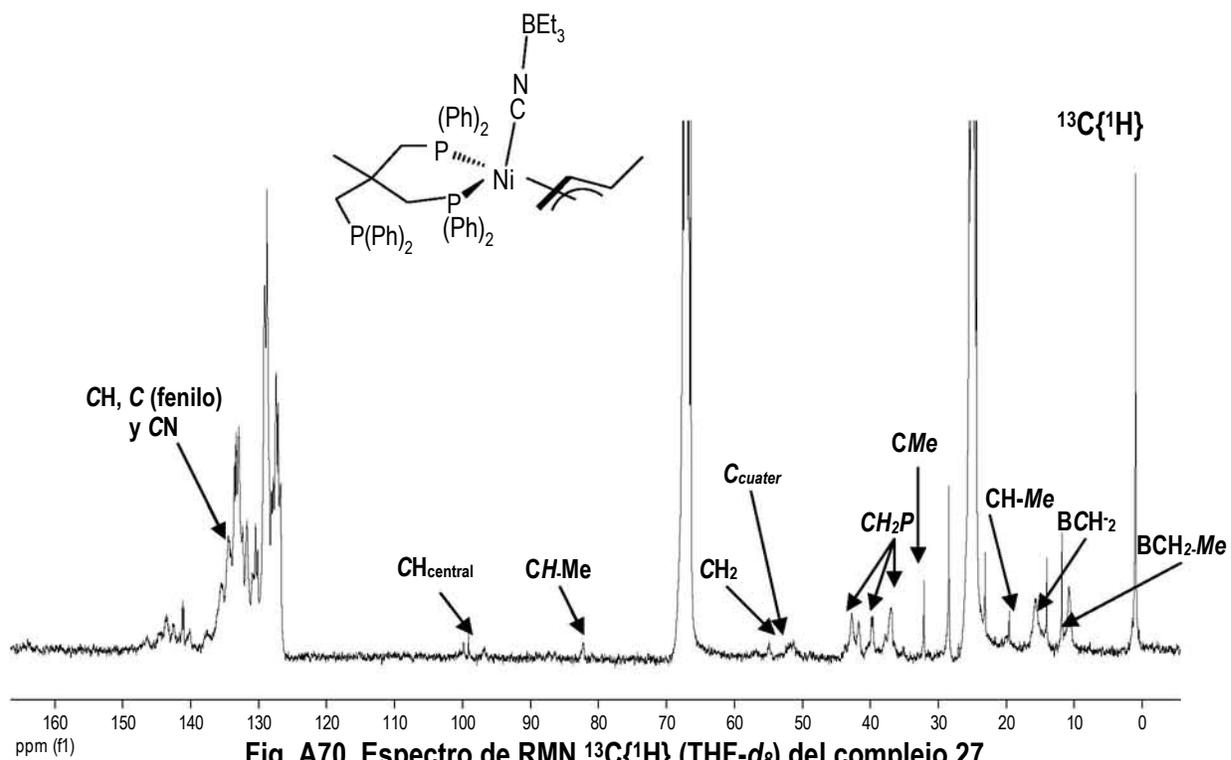


Fig. A70. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 27

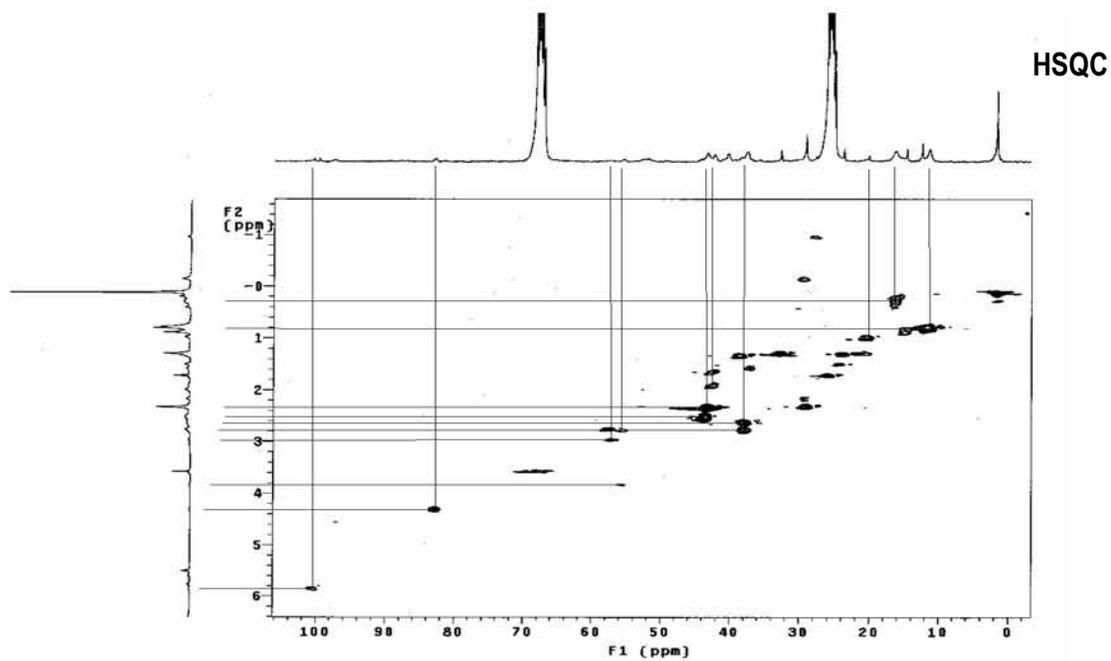


Fig. A71. Espectro de RMN HSQC (THF- $d_8$ ) del complejo 27

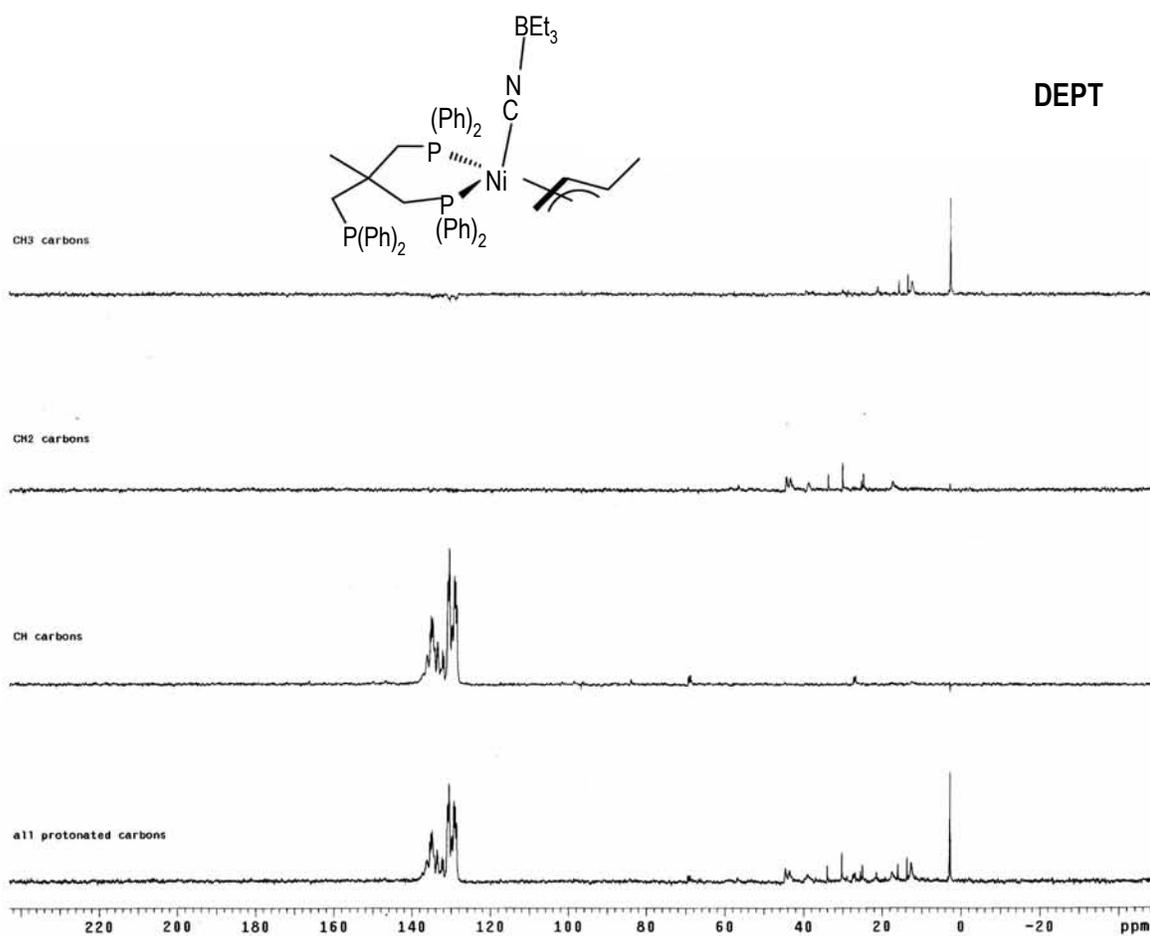


Fig. A72. Espectro de RMN DEPT (THF-*d*<sub>8</sub>) del complejo 27

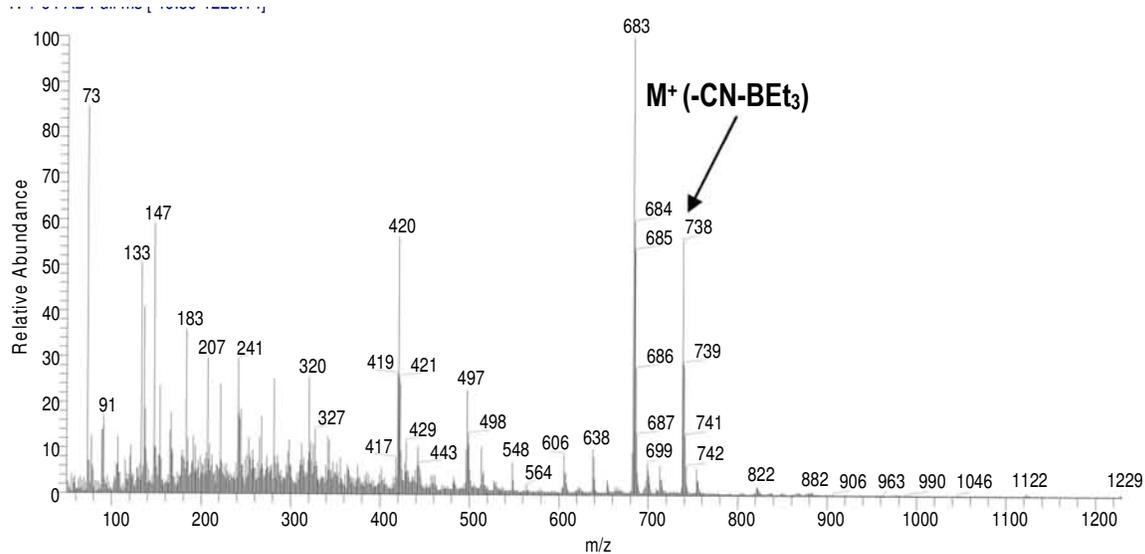


Fig. A73. Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del complejo 27

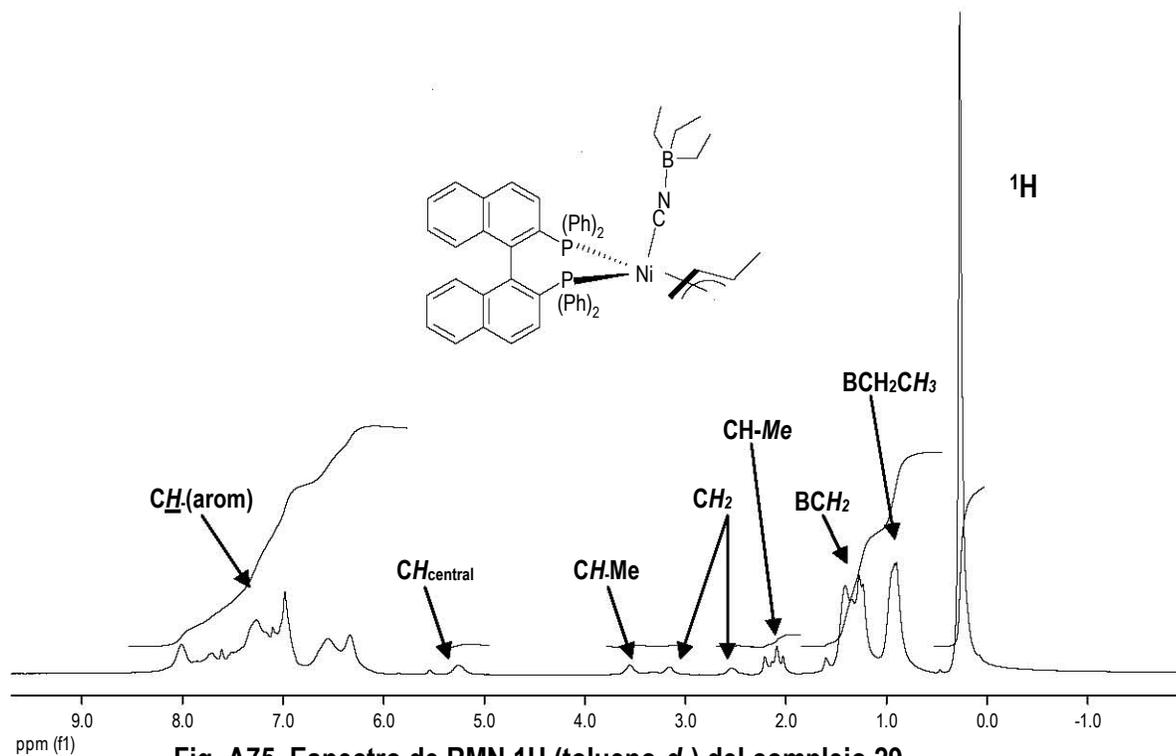


Fig. A75. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (tolueno- $d_8$ ) del complejo 29

Fig. A 76. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (THF- $d_8$ ) del complejo 29

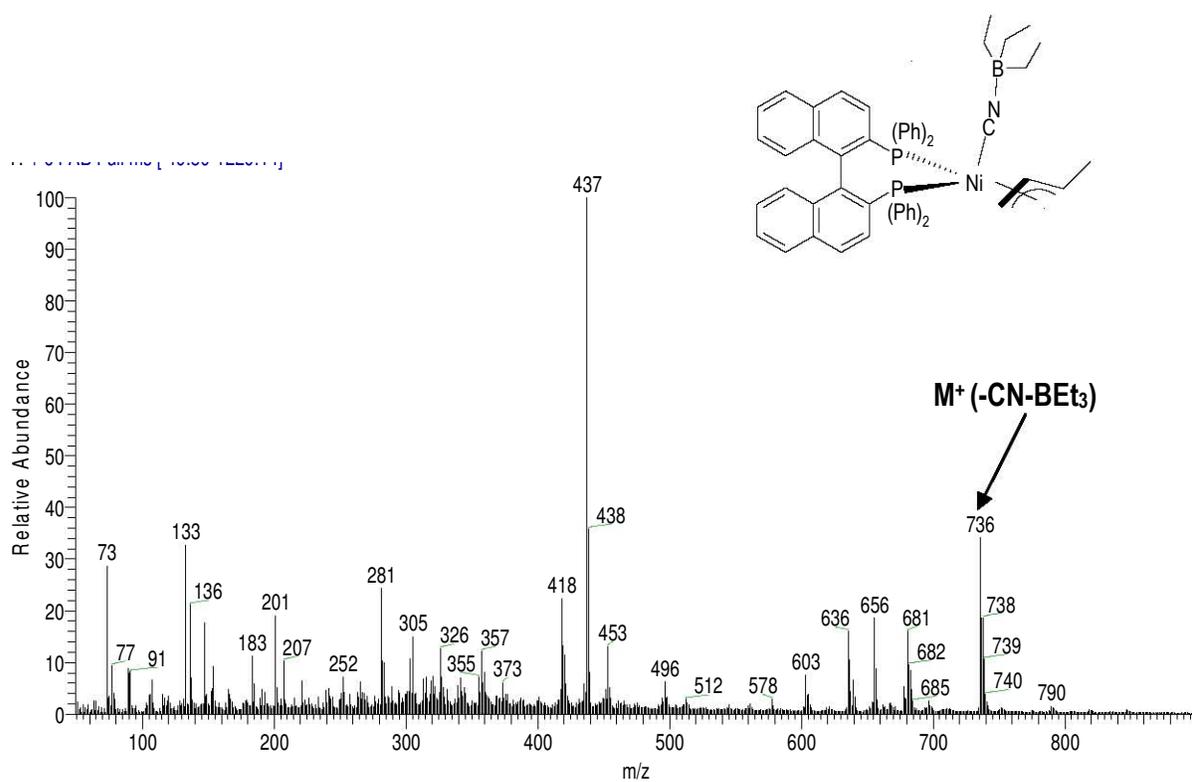


Fig. A77. Espectro de masas (FAB+) del complejo 29



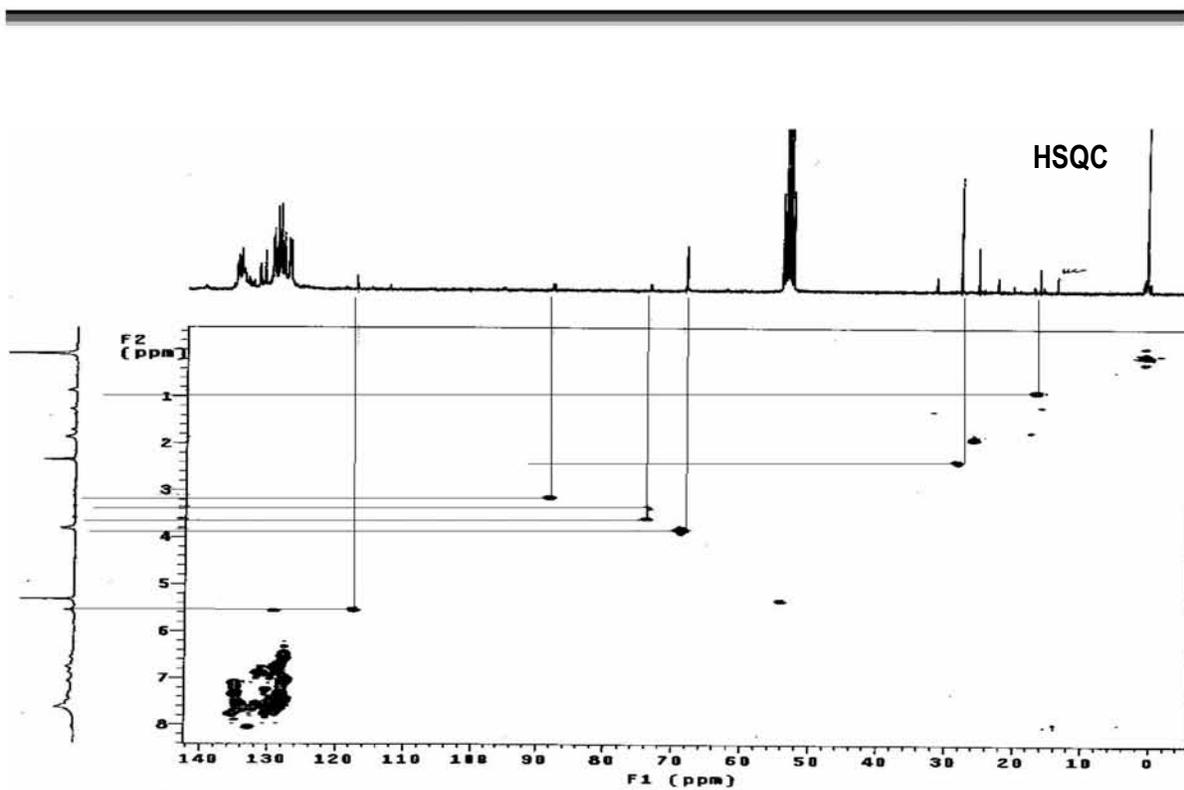


Fig. A80. Espectro de RMN HSQC (THF- $d_8$ ) del complejo 30

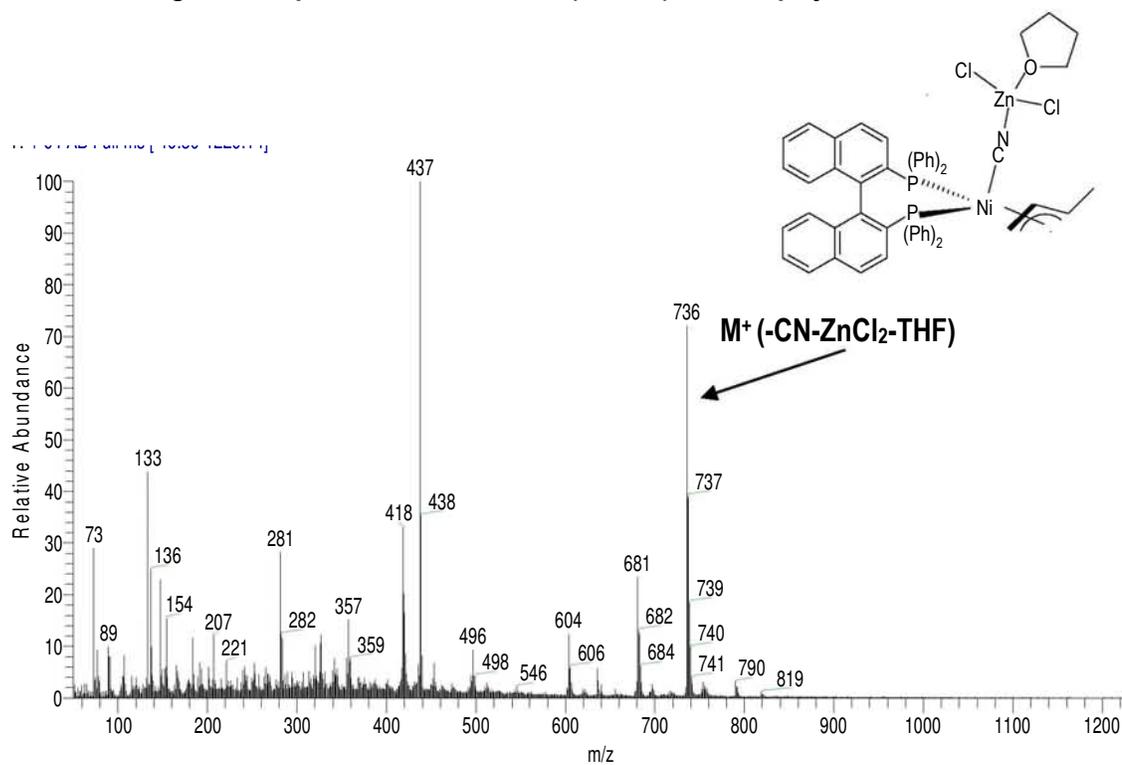


Fig. A81. Espectro de masas (FAB+) del complejo 30

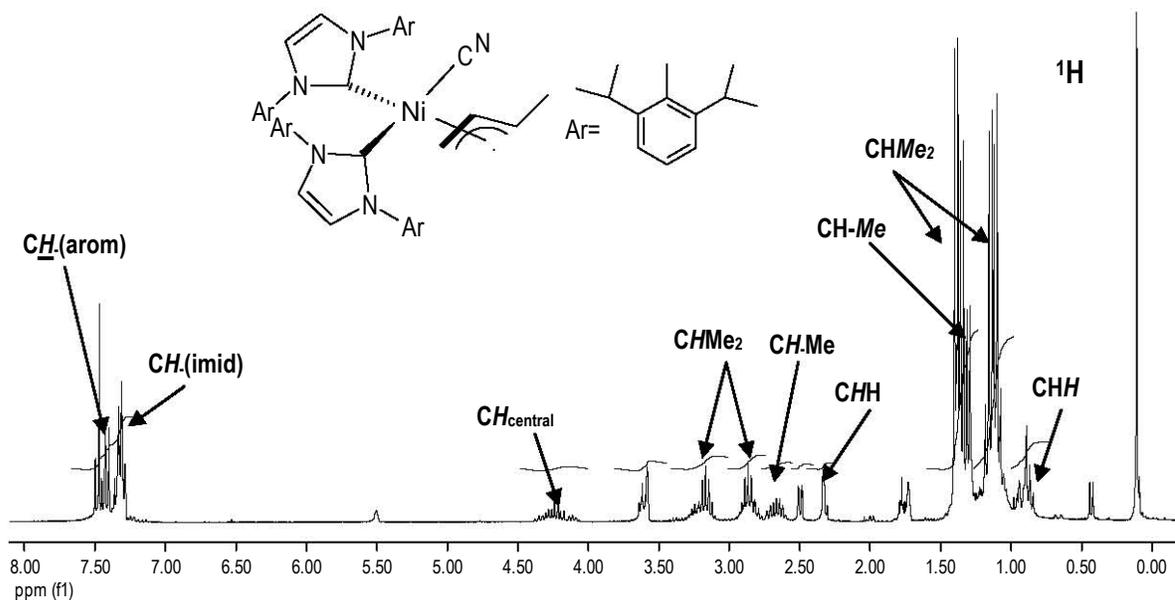


Fig. A81. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 32

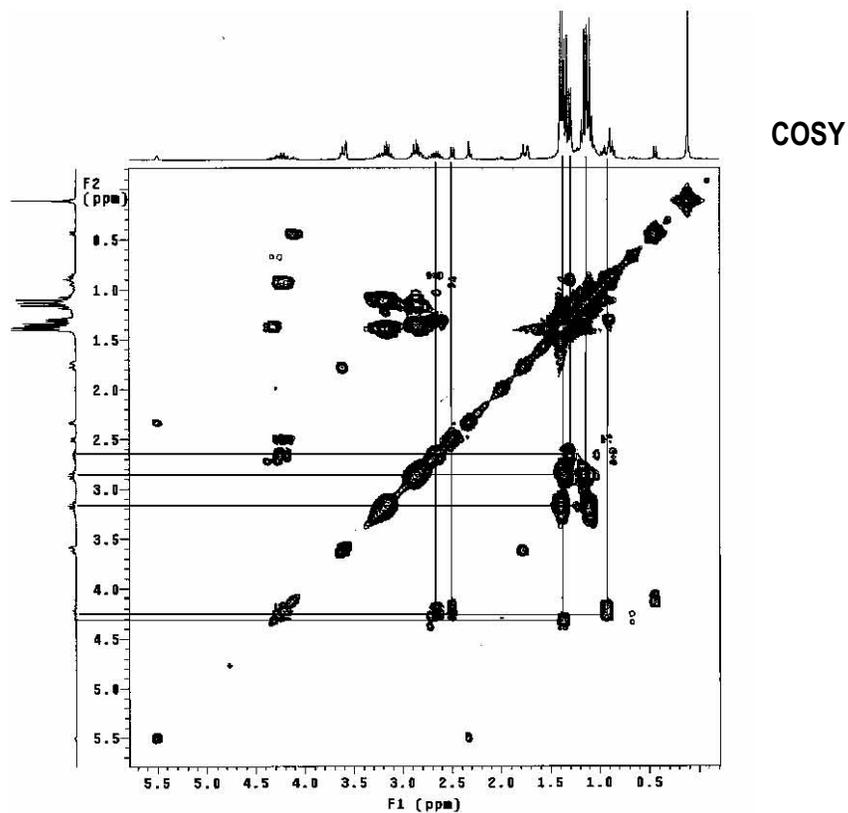


Fig. A82. Espectro de RMN COSY ( $\text{THF-}d_8$ ) del complejo 32

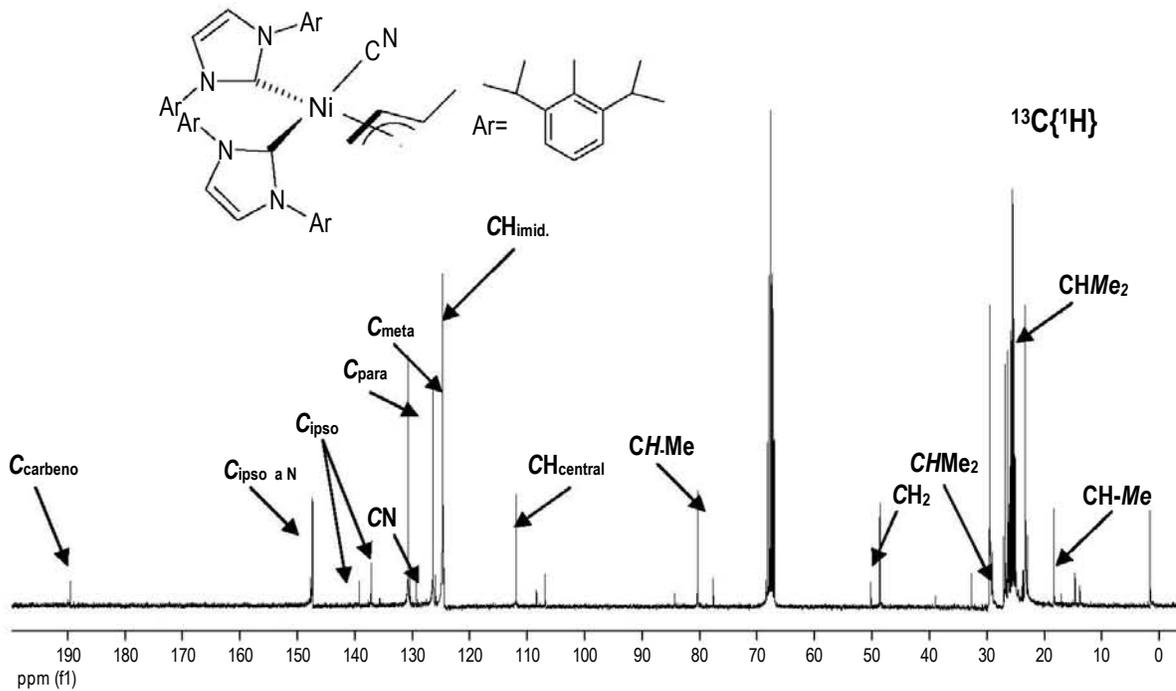


Fig. A83. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo 32

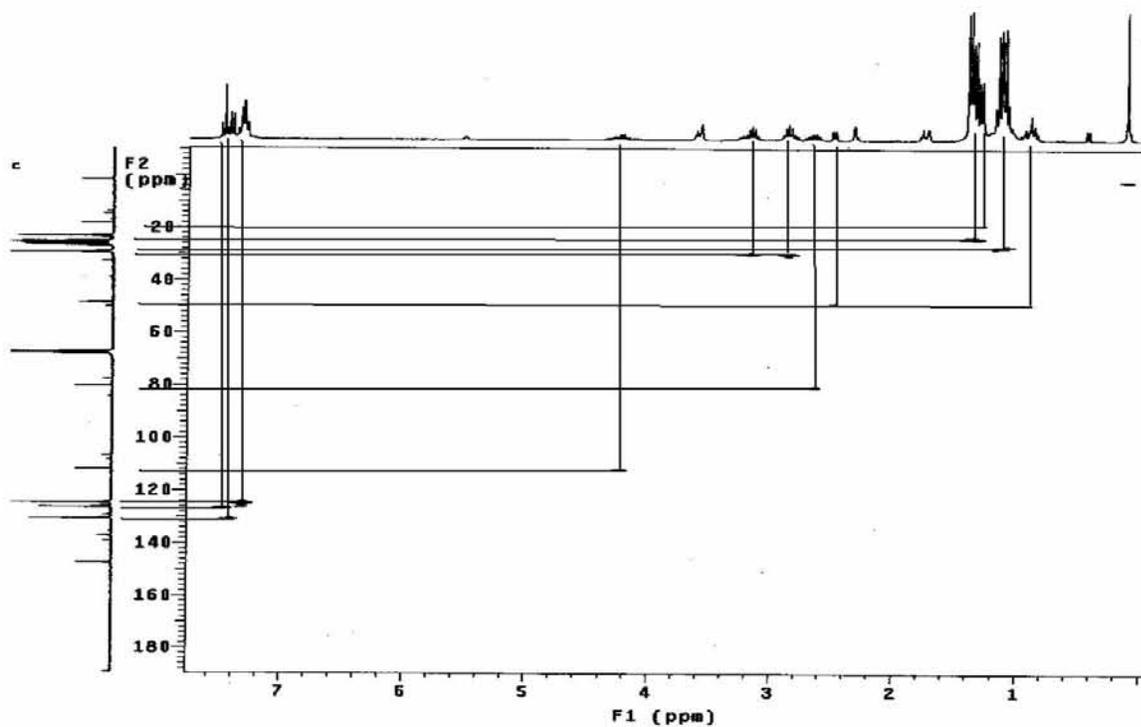
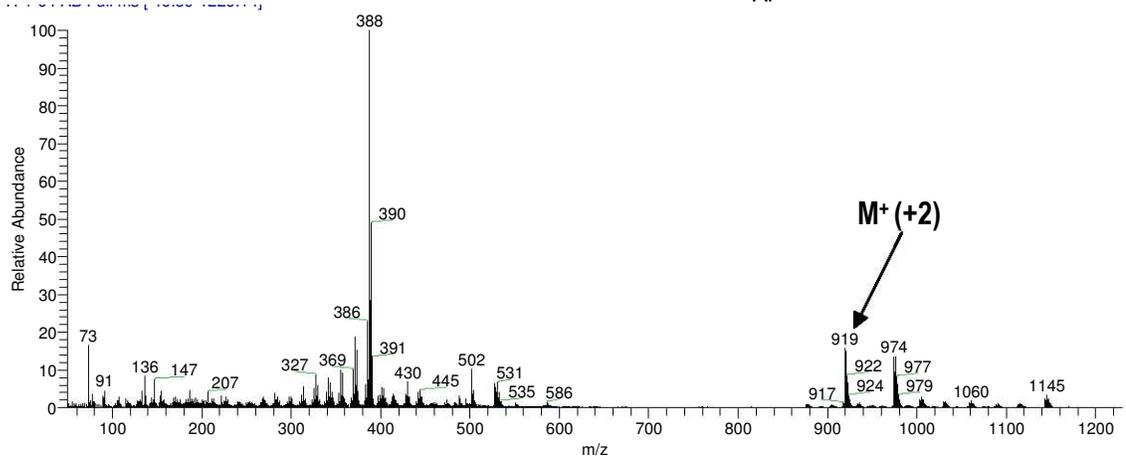
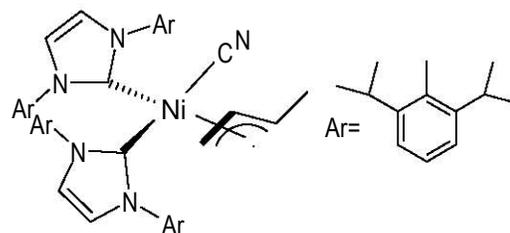


Fig. A84. Espectro de RMN HETCOR (THF- $d_8$ ) del complejo 32



Espectro de masas (FAB+) del complejo 32



## **8. PUBLICACIONES**



# Isomerization of 2-methyl-3-butenitrile with (bis-diphenylphosphinoferrocene)nickel compounds: Catalytic and structural studies

Alberto Acosta-Ramírez<sup>a</sup>, Miguel Muñoz-Hernández<sup>b</sup>,  
William D. Jones<sup>c</sup>, Juventino J. García<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México D.F. 04510, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos 62210, Mexico

<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, NY 14627, USA

Received 28 April 2006; received in revised form 19 May 2006; accepted 19 May 2006

Available online 3 June 2006

## Abstract

The catalytic isomerization of 2-methyl-3-butenitrile to 3-pentenitrile was carried out by (dppf)Ni species (dppf = bis-diphenylphosphinoferrocene) in the absence and the presence of Lewis acids. Studies in solution reveal the intermediacy of Ni(II) allyl complexes. Addition of Lewis acids such as  $\text{BEt}_3$  allow the crystallization and full characterization of the latter by X-ray diffraction studies. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Nitrile; Isomerization; Catalytic; Nickel; X-ray structure

## 1. Introduction

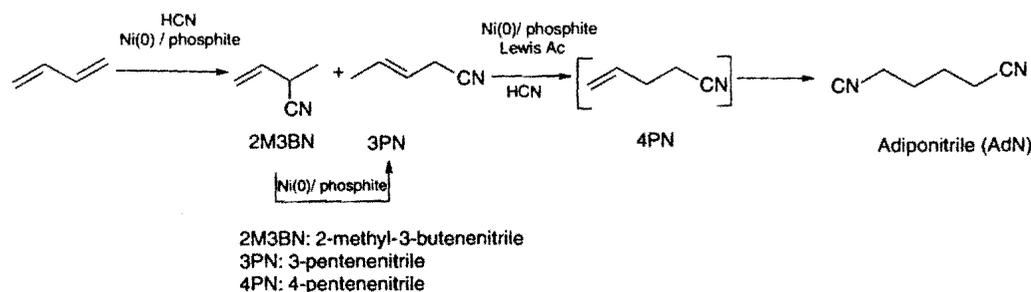
The production of adiponitrile (AdN) is among the most important industrial processes in existence. AdN is a precursor of 1,6-hexanediamine, which is used for the preparation of Nylon 66 [1]. AdN is prepared by the double catalytic hydrocyanation of butadiene using Ni(0)-phosphite complexes (Scheme 1). The first addition of HCN leads both to the desirable linear isomer 3-pentenitrile (3PN) and to the undesirable branched isomer 2-methyl-3-butenitrile (2M3BN) in a variable ratio, some times quoted as a 2:1 ratio, respectively [2]. Thermodynamics favours 3PN (about 9:1) and 2M3BN may be isomerized to 3PN in the presence of a nickel catalyst, through a C—CN bond breaking/forming reaction involving a Ni(II) allyl cyanide complex. The selective anti-Markovnikov addition of the second HCN to yield AdN requires the concurrent isomerization of 3PN to 4-pentenitrile (4PN) and

HCN addition to 4PN, in presence of a Ni(0) complex and Lewis acids (LA) as co-catalysts [3,4].

Since 1984, several mechanistic studies have been made using [(phosphite)Ni(0)] complexes, cyano-olefins, and HCN, to yield additions to C=C bonds, including the use of Lewis acids in such processes [5–7]. More recently, the use of [Ni(COD)<sub>2</sub>] as catalytic precursor, in combination with P-donor-bidentate ligands such as phosphines, [8–11] phosphonites [9] and phosphites, [12] has been reported to achieve the transformation of the branched nitrile (2M3BN) to the linear nitrile (3PN). Additionally, this reaction has been studied in aqueous media [13] and ionic liquids [14].

Due to the continued interest of our group in the activation of C—CN bonds in alkyl, aryl, and heterocyclic nitriles with the use of nickel complexes, [15,16] we have expanded the scope of these investigations to study the related reactions involving allyl nitriles and the isomerization of cyano-olefins [17]. We report here the study of the catalytic isomerization of 2M3BN using nickel(0) compounds with bis-diphenylphosphinoferrocene (dppf).

\* Corresponding author. Tel.: +52 55 56223514; fax: +52 55 56162010.  
E-mail address: [juvent@servidor.unam.mx](mailto:juvent@servidor.unam.mx) (J.J. García).



Scheme 1.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Isomerization of 2M3BN using Ni(0) compounds

The isomerization of neat 2M3BN using  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  as catalyst precursor and dppf, both in the presence and the absence of LA, was explored at 100 °C. The corresponding catalytic results using a 110-fold excess of substrate are summarized in Table 1.

The most active catalytic system found was that of  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  and dppf without the use of Lewis acids (entries 1–3), producing 79% conversion and 67% yield of 3PN in 1 h. After 2.5 h, all the substrate was converted, with a yield of 83% for 3PN. This result is slightly better than the one reported by Sabo–Etienne's group using  $\text{PPh}_3$  under similar reaction conditions (96% conversion, 3 h, 81% 3PN), [8] which in our hands and reaction apparatus, systematically gave 58% yield. The system reported herein also outperformed in terms of activity and selectivity the bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether (DPEphos) catalytic system reported by Vogt and co-workers [10]. The reaction was followed up to a 75% conversion, but the precise yield of 3PN was not reported, and the formation of additional by products was not mentioned. In our hands and in our apparatus, the same experiment was followed up to 90% conversion at 16 h, with a yield of 82% of 3PN and 8% other nitriles (3:1, *cis*-2-pentenitrile: *Z*-2-methyl-butenitrile).

The use of Lewis acids with the  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{dppf}$  catalytic system resulted in a dramatic drop in catalytic activity giving no conversion at all after 1 h of reaction. On  $\text{ZnCl}_2$ , 5 h at 100 °C were necessary to obtain total conversion with a moderate yield of 3PN (54%). The reaction using  $\text{BEt}_3$  gave just 10% conversion after 120 h. In the cases where activity was observed (entries 4–3, 5–7), the other nitriles produced were mainly *Z*-2-methyl-butenitrile, with small amounts of *cis*-2-pentenitrile and *E*-2-methyl-2-butenitrile.

### 2.2. Synthesis and characterization of Ni(II)-allyl cyanide complex (1)

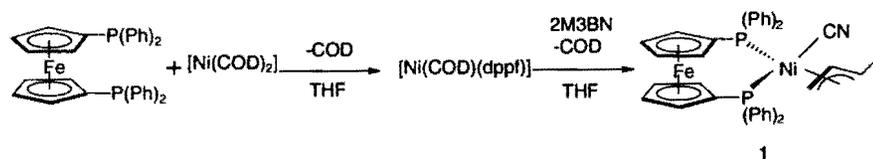
The reaction of  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  with one equivalent of 2M3BN in a THF solution produced an instantaneous color change from yellow to orange. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum in toluene- $d_8$  revealed the presence of a singlet at 33.0 ppm assigned to the complex  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{dppf})]$ . Addition of one equivalent of 2M3BN to  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{dppf})]$  produced a color change to red to yield complex 1 (Scheme 2).

The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of 1 in toluene- $d_8$  at room temperature showed several broad signals in the range 20.6–13.3, which did not change on cooling to –60 °C, a low-temperature limit was not observed. Similar behavior was observed by  $^1\text{H}$  NMR at room temperature. A CO NMR spectrum allowed us to propose the existence of two species or conformers for the allyl cyanide complex in a 1:1 ratio.

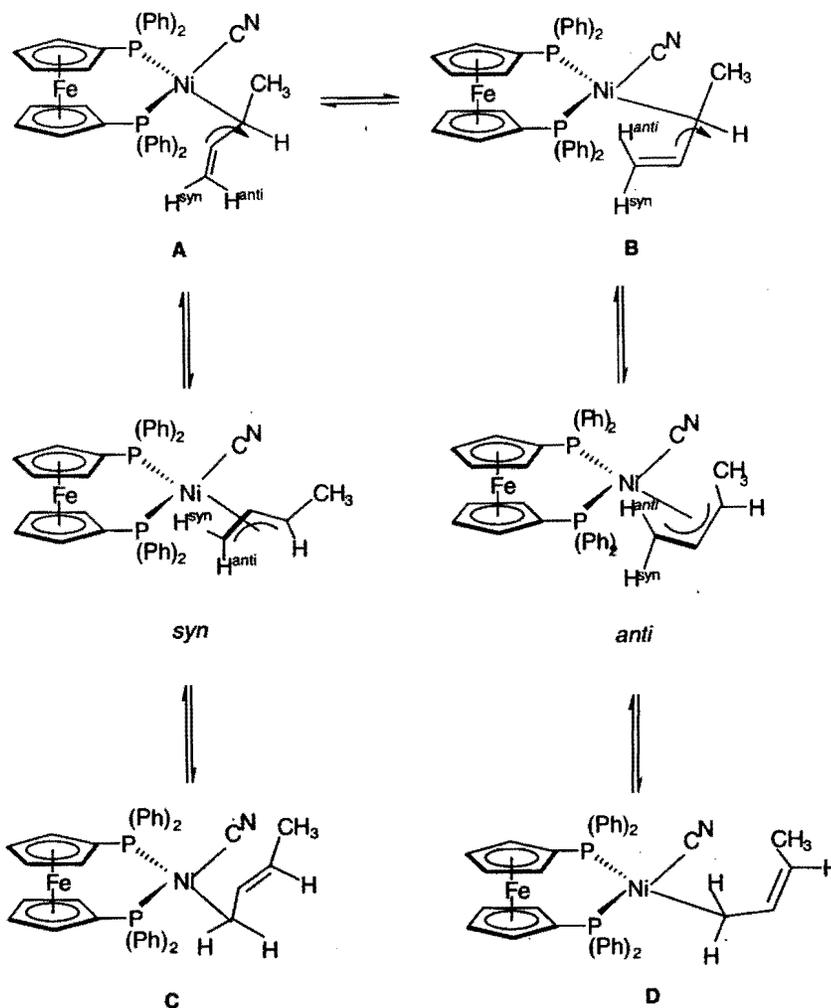
Table 1  
Catalytic isomerization of 2M3BN

Entry	System	<i>t</i> (h)	Conversion (%)	Yield of 3-PN (%)	Other nitriles (%)
1	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}$	1	79	67	12
2	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}$	2	93	76	17
3	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}$	2.5	100	83	16
4	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}/\text{ZnCl}_2$	1	0	–	–
5	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}/\text{ZnCl}_2$	5	100	54	46
6	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}/\text{BEt}_3$	1	0	–	–
7	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}/\text{BEt}_3$	120	10	7	3

Neat substrate:ligand: $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ :Lewis acid = 110:1:1:1, *T* = 100 °C. 2M3BN conversion % and yield were obtained by GC–MS and confirmed by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. GC error  $\pm 1\%$ .



Scheme 2.

Scheme 3.  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  isomerization.

Both species may be assigned to the *syn* and *anti* conformers of the allyl moiety, formed via a  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  isomerization (Scheme 3), but by analogy to complex 3, vide infra, therefore at least one is likely to be the *syn* isomer [18]. However, we cannot discard the co-formation of species A, B, C or D in the same isomerization process.

In agreement with the existence of at least two species in solution, two broad resonances for each type of allyl proton environment were observed at:  $\delta$  4.82 and 4.71 (*CH* central), 4.19 and 4.15 (*CHMe*), 2.77 and 2.66 (*CHH*), 1.77 and 1.68 ( $\text{CH}_3$ ), and 1.55 and 1.44 (*CHH*). This was also corroborated by  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy, where

two signals for each carbon of the allyl ligand were detected ( $\delta$  112.7 and 111.7 (*CH* central), 85.3 and 82.7 (*CHMe*), 48.9 and 47.3 ( $\text{CH}_2$ ), and 18.7 and 17.8 ( $\text{CH}_3$ )). The CN ligand gives one broad signal only at 145.6.

Most of the signals in the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra are in the range reported for closely related allyl compounds with diphenylphosphinobutane (dppb), [8] with the exception of the resonance for the central *CH* of the allyl moiety, located at  $\delta$  112.7 and 111.7 for both isomers containing dppf and reported at 96.2 for dppb. NMR assignments were in most cases corroborated by a series of 2D NMR experiments.

### 2.3. Synthesis and characterization of Ni(II) allyl cyanide–Lewis acid complexes (2) and (3)

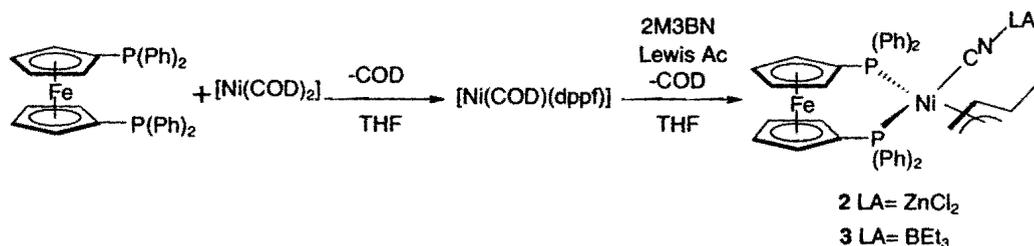
The *in situ* reaction of [Ni(COD)(dppf)] in THF with an equimolar ratio of 2M3BN/ZnCl<sub>2</sub> or 2M3BN/BEt<sub>3</sub> in THF solution produced a red–orange solution in either case. After evaporation of the solvent an orange solid for complex 2 and a red–orange solid for complex 3 were obtained (Scheme 4).

The <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at room temperature for complex 2 displayed two overlapping very broad signals roughly centered at 24.6 and 23 ppm, indicative of an interchange, and also two sharp doublets at 24.5 and 23.1 ppm (<sup>2</sup>J<sub>P–P</sub> = 19.5 Hz) (see Fig. 1a). On cooling the sample to 0 °C, the broad overlapping signals begin to sharpen into two signals at δ 25.4 and 22.5. Total decoalescence is reached at –60 °C, resulting in two doublets at δ 25.7 and 22.3 (<sup>2</sup>J<sub>P–P</sub> = 20.1 Hz, 70%), along with the two doublets originally observed at room temperature (δ 24.5 and 23.1, <sup>2</sup>J<sub>P–P</sub> = 19.5 Hz, 30%) that remain unchanged. The two doublets involved in coalescence are for one isomer, probably the *syn* isomer, based on the X-ray structure determined for 3, *vide infra*, that undergoes rotation upon warming. The unchanging doublets can be assigned again with the related species C or D, depicted in Scheme 3,

but with a coordinated LA to the CN moiety or alternatively to the cation [Ni(dppf)(π-allylMe)]<sup>+</sup> which can be static because it is a d<sup>8</sup> square planar, having the cyanide out of the coordination sphere due to removal by the LA [17]. Alternatively, the unchanged doublets can also be associated with a 4-coordinate Zn species, in different coordination environments, as represented in Scheme 4. Closely related species have been structurally characterized by Vogt and co-workers [10].

In agreement with the above description, the <sup>1</sup>H NMR spectrum for complex 2 at room temperature displays two sets of signals for each allyl group proton, with signals located at: δ 5.81 and 5.55 (m, CH central), 3.35 and 3.05 (m, CHMe), 2.63 and 2.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 14.1 Hz, CHH), 1.63 and 1.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 13.3 Hz, CHH), and 1.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>) and 1.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>). In sharp contrast, the <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} spectrum at room temperature displayed only one resonance for each carbon of the allylic moiety at δ 88.4 (CH central), 69.6 (CHMe), 51.5 (CH<sub>2</sub>) and 20.5 (CH<sub>3</sub>), the resonance for CN appearing at 144 ppm. All the above quoted chemical shifts are similar to the ones reported in closely related allylic systems [10].

Complex 3 presents a fluxional behavior in the <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum, i.e., a very broad signal at room tempera-



Scheme 4.

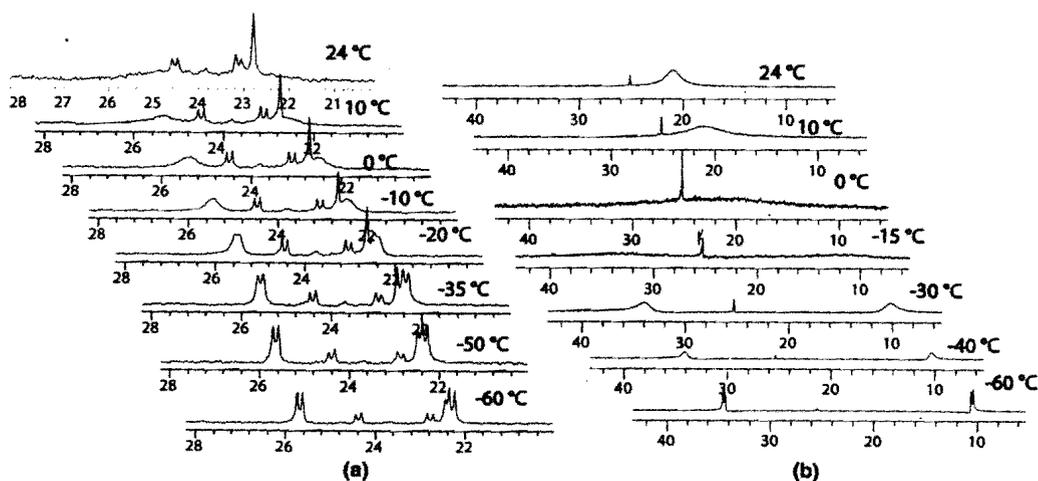


Fig. 1. Variable temperature <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR for complexes 2 (a) and 3 (b). Signals at δ 22.8 in (a) and 25.1 ppm in (b) are impurities.

ture located at  $\delta$  20.9, indicative of exchange, that on cooling to  $-60^\circ\text{C}$  decoalesces to give two sharp doublets located at  $\delta$  34.4 and 10.5 ppm ( $^2J_{\text{P-P}} = 32.9$  Hz) (see Fig. 1b). The activation energy for this process, again assigned as allyl group rotation, was determined to be  $11.0$  kcal  $\cdot$  mol $^{-1}$ , which is almost half of the one reported in the case of cationic  $d^8$  square planar nickel-allylic systems [19].

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum for complex 3 displays only one signal for each allyl group proton, at room temperature:  $\delta$  4.83 (pq, CH central), 2.90 (m, CHMe), 2.98 (m, CHH), 1.51 (m, CHH), and 1.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$  Hz, CH $_3$ ). The bonding of  $\text{BEt}_3$  to the CN moiety was confirmed by the upfield shift to  $\delta$  0.63 (BCH $_2$ ) and 0.09 (CH $_3$ ) [20]. The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spectrum for complex 3 displays the relevant signals assigned as follows: the allyl ligand at  $\delta$  98.4 (CH central), 86.6 (CHMe), 52.2 (CH $_2$ ) and 15.7 (CH $_3$ ) ppm; the CN ligand at 142.2. The carbons of the ethyl groups for  $\text{BEt}_3$  produce resonances at  $\delta$  20.8 (CH $_2$ ) and 11.2 (CH $_3$ ).

Crystals suitable for X-ray diffraction studies of complex 3, isolated from the catalytic reaction mixture using  $\text{BEt}_3$ , were obtained upon cooling the mixture to  $-35^\circ\text{C}$  in the dry box. A summary of crystallographic results and the molecular structure of complex 3 are shown in Table 2 and Fig. 2, respectively. The geometry around the Ni center is pseudotetrahedral, as observed for the structure of  $[\text{Ni}(\text{DPEphos})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN-ZnCl}_2\text{-EtOH})]$ , [10] in contrast to the reported  $[\text{Ni}(\text{dppb})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$ ,

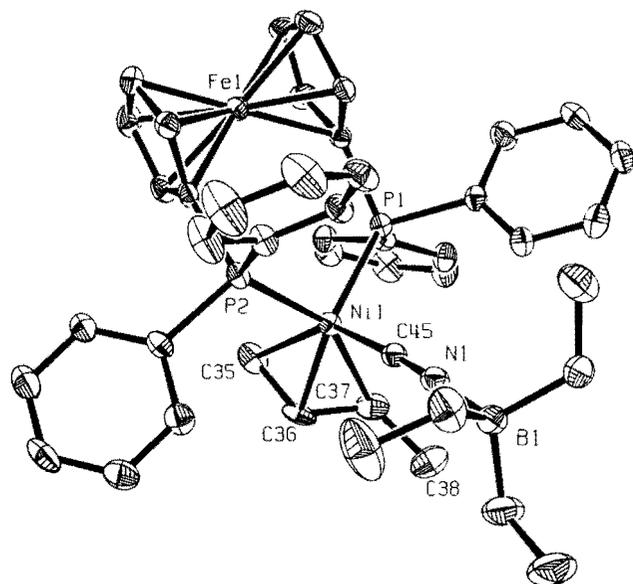


Fig. 2. Molecular structure of complex 3 at the 30% probability. Selected bond distances in Å: Ni–P1(2.3305(14)), Ni–P2(2.2143(14)), Ni–C45(1.898(5)), Ni–C35(2.075(4)), Ni–C36(2.007(5)), Ni–C37(2.150(5)), C35–C36(1.409(7)), C36–C37(1.387(8)), C37–C38(1.512(8)). Selected angles in  $^\circ$ : P1–Ni–P2(105.18(5)), P1–Ni–C45(109.51(14)), P2–Ni–C45(96.04(14)).

Table 2  
Summary of crystallographic results for 3

Empirical formula	$\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{BFennNiP}_2$
Formula weight	792.17
Temperature (K)	273(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	
$a$ (Å)	11.664(2)
$b$ (Å)	12.070(2)
$c$ (Å)	15.918(3)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	105.857(3)
$\beta$ ( $^\circ$ )	94.501(4)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	107.635(3)
Volume (Å $^3$ )	2022.4(7)
$Z$	2
Density (calculated) (Mg m $^{-3}$ )	1.301
Absorption coefficient (mm $^{-1}$ )	0.935
$F(000)$	832
Crystal size (mm $^3$ )	0.18 $\times$ 0.14 $\times$ 0.11
Theta range for data collection ( $^\circ$ )	1.35–25.00
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-18 \leq l \leq 18$
Reflections collected	19284
Independent reflections [ $R_{\text{int}}$ ]	7086 [0.0581]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$ (%)	99.4
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	7086/0/464
Goodness-of-fit on $F^2$	1.256
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0742$ , $wR_2 = 0.1627$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0887$ , $wR_2 = 0.1695$
Largest difference peak and hole (e Å $^{-3}$ )	0.826 and $-0.467$

[8]  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-allyl})(\text{CN-BPh}_3)]$ , [17a] and  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-allyl})(\text{CN})]$ , [17b] which are described as square-pyramidal at the metal center, with the CN ligand in the apical position.

The bond distances in complex 3 are in agreement with those found in closely related structures. A noteworthy feature of the structure is that no substantial effect is observed due to the LA coordination to the CN moiety. The C–N distance without LA being 1.173(6) Å in  $[\text{Ni}(\text{dppb})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$ , [8] and 1.146(4) Å in  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-allyl})(\text{CN})]$ , [17b] while in the case of complex 3 it is 1.144(6) Å. This distance is also very similar to those reported for  $[\text{Ni}(\text{DPEphos})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN-ZnCl}_2\text{-EtOH})]$  (1.150(3) Å), [10] and  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-allyl})(\text{CN-BPh}_3)]$  (1.1517(19) Å) [17a]. None of the Ni–CN bond distances showed dramatic differences, these being  $1.894 \pm 0.001$  Å in complex 3 and those with DPEphos [10] and dppb [8] ligands.

The lack of catalytic activity of compounds 2 and 3 for isomerization of 2M3BN, is consistent with the ability of  $\text{BEt}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  to stabilize the corresponding allyl complex upon coordination to the cyanide moiety. This coordination inhibits return of the cyanide to the allyl fragment for the formation of 3PN.

### 3. Conclusions

The use of both bis-diphenylphosphinoferrrocene and  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  as catalytic precursors gave improved yields and reaction times for the catalytic isomerization of

2M3BN to 3PN. Allyl species are involved as intermediates in the C–CN bond cleavage and formation. The use of Lewis acids decreases the activity of the complexes due to coordination to the nitrogen in the Ni–CN moiety, but allows full X-ray characterization. Further work is underway to expand the scope of this reaction with the use of closely related bis-diphosphinoferrocene ligands.

#### 4. Experimental

All manipulations were carried out using standard Schlenk and glove box techniques under argon (Praxair 99.998). THF (J.T. Baker) was dried and distilled from dark purple solutions of sodium/benzophenone ketyl. Deuterated solvents were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in an MBraun glove box (<1 ppm H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>). [Ni(COD)<sub>2</sub>] was purchased from Strem and purified from a THF solution, filtered through Celite, and vacuum dried to yield yellow crystalline [Ni(COD)<sub>2</sub>], which was further dried for 3 h in vacuo. BEt<sub>3</sub> and dppf were purchased from Aldrich and were used as received. 2M3BN (86.5% by GC–MS, see Fig. S-1) was purchased from TCI America, purged and stored in the glove box. ZnCl<sub>2</sub> was purchased from J.T. Baker and dried in vacuo. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded at room temperature on a 300 MHz Varian Unity spectrometer in THF-*d*<sub>8</sub>, Toluene-*d*<sub>8</sub> or CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} chemical shifts (δ) are reported relative to the residual proton resonances in the deuterated solvent. All <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded relative to external 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Variable temperature <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded on a 400 MHz Varian Unity. All NMR spectra and catalytic reactions were carried out using thin wall (internal diameter 0.38 mm) WILMAD NMR tubes with J. Young valves. A Bruker APEX CCD diffractometer with monochromatized Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å) was used for the X-ray structure determinations. A crystal of **3** was mounted under Paratone 8277 on a glass fiber and immediately placed under a cold stream of nitrogen. Mass determinations (FAB<sup>+</sup>) on a JEOL SX-102 A, using nitrobenzyl alcohol matrix and GC–MS determinations on a Varian Saturn 3, on a 30 m DB-5MS capillary column.

##### 4.1. Catalytic isomerization of 2M3BN in the absence of LA

A solution of 2M3BN (0.4 mL, 4.00 mmol) and dppf (19.9 mg, 0.036 mmol) was added to the yellow crystalline [Ni(COD)<sub>2</sub>] (10 mg, 0.036 mmol), producing a red solution. The mixture was transferred to an NMR tube with a J. Youngs valve, and the tube was heated at 100 °C in an oil bath with stirring. After cooling to room temperature, a sample of the reaction mixture was dissolved in THF inside the dry box and analyzed by GC–MS. A second sample was dissolved in toluene-*d*<sub>8</sub> and analyzed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, showing resonances identical to those of *trans*-3PN.

##### 4.2. Catalytic isomerization of 2M3BN in the presence of LA

A solution of 2M3BN (0.4 mL, 4.00 mmol), BEt<sub>3</sub> or ZnCl<sub>2</sub> (0.036 mmol), and dppf (19.9 mg, 0.036 mmol) was added to yellow crystalline [Ni(COD)<sub>2</sub>] (10 mg, 0.036 mmol), producing a red solution. The mixture was transferred to an NMR tube with a J. Youngs valve, and the tube was heated at 100 °C in an oil bath with stirring. After cooling to room temperature, a sample was dissolved in THF inside the dry box, and analyzed by GC–MS. Also a second sample was dissolved in toluene-*d*<sub>8</sub> and analyzed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy as described in the text.

##### 4.3. Preparation of [Ni(dppf)(η<sup>3</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN)] (1)

A solution of dppf (50 mg, 0.09 mmol) in 2 mL of THF was added dropwise to a stirred solution of [Ni(COD)<sub>2</sub>] (25 mg, 0.09 mmol) in 3 mL of THF, giving an orange solution of [Ni(COD)(dppf)] which was further stirred for 15 min. Nine microliters of 2M3BN (0.09 mmol) were then added, and after 30 min of stirring a red solution was obtained. The solvent was then removed in vacuo and the residue was dried for 3 h to give a red solid (57.3 mg, 92%). <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz): δ 4.82 (m, 1H, CH central) and 4.71 (m, 1H, CH central), 4.19 (m, 1H, CHMe) and 4.15 (m, 1H, CHMe), 2.77 (m, 2H, CHH) and 2.66 (m, 2H, CHH), 1.77 (m, 3H, CH<sub>3</sub>) and 1.68 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), and 1.55 (m, 2H, CHH) and 1.44 (m, 2H, CHH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.4 MHz): δ 145.6 (CN), 112.7 and 111.7 (CH central), 85.3 and 82.7 (CHMe), 48.9 and 47.3 (CH<sub>2</sub>), and 18.7 and 17.8 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz): δ 20.6–13.3. FAB<sup>+</sup>: 667 (M<sup>+</sup>–CN).

##### 4.4. Preparation of [Ni(dppf)(η<sup>3</sup>-1Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(CN–Lewis acid)]: LA=ZnCl<sub>2</sub> (2) and LA=BEt<sub>3</sub> (3)

To a stirred solution of **1**, prepared as above, 0.09 mmol of the corresponding LA in 1 mL of THF was added. After 30 min of stirring, an orange solution was obtained. The solvent was then removed *in vacuo* and the residue was further dried for 3 h, producing **2** as an orange solid (66.4 mg, 89%) or **3** as a red–orange solid (63.5 mg, 89.1%). <sup>1</sup>H NMR for **2** (299.7 MHz): δ 5.81 (m, 1H, CH central) and 5.55 (m, 1H, CH central), 3.35 (m, 1H, CHMe) and 3.05 (m, 1H, CHMe), 2.63 and 2.55 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 14.1 Hz, CHH), 1.63 and 1.61 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 13.3 Hz, CHH), and 1.72 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>) and 1.4 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.4 MHz) for **2**: δ 144 ppm (CN), 88.4 (CH central), 69.6 (CHMe), 51.5 (CH<sub>2</sub>), and 20.5 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} for **2** (100 MHz, 25 °C): δ 24.5, 23 (bs), 24.5(d) and 23.1(d) (<sup>2</sup>J<sub>P–P</sub> = 19.5 Hz). FAB<sup>+</sup>: 667 (M<sup>+</sup>–CN–ZnCl<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR for **3** (299.7 MHz): δ 4.83 (pq, 1H, CH central), 2.90 (m, 1H, CHMe), 2.98 (m, 1H, CHH), 1.51 (m, 1H, CHH), and 1.44 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 5.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.63 (m, 6H, BCH<sub>2</sub>) and 0.09 (m, 9H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.4 MHz) for **3**: δ 142.2 (CN), 98.4 (CH central), 86.6 (CHMe), 52.2 (CH<sub>2</sub>),

and 15.7 (CH<sub>3</sub>), 20.8 (BCH<sub>2</sub>) and 11.2 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR for **3**: δ 20.9 (br). FAB<sup>+</sup>: 667 (M<sup>+</sup>-CN-BE<sub>3</sub>).

### Acknowledgements

We thank CONACyT (Grant 42467-Q) and DGAPA-UNAM (Grant IN205603) for the financial support to this work. We also thank Dr. Alma Arévalo and M en C. Rosa Isela del Villar for technical assistance. AA-R also thanks CONACyT and DGEP-UNAM for graduate studies Grant. WDJ thanks NSF for a travel grant (NSF INT0102217).

### Appendix A. Supporting information

Tables of complete crystallographic data for **3**. Crystallographic data for the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 605934 for compound **3**. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jorganchem.2006.05.042.

### References

- [1] P.W.N.M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis*, Academic Publisher, London, 2004, pp. 229–233.
- [2] A.L. Casalnuovo, R.J. McKinney, C.A. Tolman, in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, London, 1994, pp. 1428–1432.
- [3] C.A. Tolman, R.J. McKinney, W.C. Seidel, J.C. Druliner, W.R. Steves, *Adv. Catal.* 33 (1985) 1.
- [4] R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, third ed., Wiley, USA, 2001, pp. 244–247.
- [5] C.A. Tolman, W.C. Seidel, J.D. Druliner, P.J. Domaille, *Organometallics* 3 (1984) 33.
- [6] J.D. Druliner, *Organometallics* 3 (1984) 205.
- [7] J.E. Bäckvall, O.S. Andell, *Organometallics* 5 (1986) 2350.
- [8] A. Chaumonnot, F. Lamy, S. Sabo-Etienne, B. Donnadieu, Chaudret, J.C. Barthelat, J.C. Galland, *Organometallics* 23 (2004) 3363.
- [9] J.I. Van der Vlugt, A.C. Hewat, S. Neto, R. Sablong, A.M. Mills, Lutz, A.L. Spek, C. Müller, D. Vogt, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 993.
- [10] J. Wiltig, C. Müller, A.C. Hewat, D.D. Ellis, D.M. Tooke, A. Spek, D. Vogt, *Organometallics* 24 (2005) 13.
- [11] A. Chamard, J.C. Galland, B. Didillon, Method for transform ethylenically unsaturated compounds into nitriles and branched nitriles into linear nitriles. PAT. WO 03/031392, 2002.
- [12] (a) M. Bartsch, R. Bauman, D.P. Kunsman-Keietel, G. Haderlein, T. Jungkamp, M. Altmayer, W. Seigel, Catalyst system containing Ni(0) for hydrocyanation. US/2004 0176622, 2004; (b) M. Bartsch, D.P. Kunsman-Keietel, R. Bauman, G. Haderlein, W. Seigel, (BASF) Zur Herstellung von Nitrilen, geeigneter Katalysator und verfahren zur herstellung von nitrilen 100380, 2002.
- [13] F. Mathey, P. Savignac, F. Ymery, P. Burattin, Nouvelles furylphosphines et complexes organometalliques les comprennent. PA WO9960003, 1999.
- [14] C. Vallé, C. Valério, Y. Chauvin, G.P. Nicolai, J.M. Basset, C. Sautini, J.C. Galland, B. Didillon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204 (2004) 71.
- [15] J.J. García, A. Arévalo, N.M. Brunkan, W.D. Jones, *Organometallics* 23 (2004) 3997.
- [16] (a) J.J. García, N.M. Brunkan, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9545; (b) J.J. García, W.D. Jones, *Organometallics* 19 (2000) 5544.
- [17] (a) Recent examples of cyano-olefin isomerization using Ni complexes: N.M. Brunkan, D.M. Brestensky, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3627; (b) N.M. Brunkan, W.D. Jones, *J. Organomet. Chem.* 683 (2003) 249.
- [18] B.M. Trost, *Chem. Rev.* 96 (1996) 395.
- [19] J.W. Strautch, G. Kehr, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 683 (2003) 249.
- [20] Free BE<sub>3</sub> in THF-*d*<sub>8</sub> gives resonances at 1.02 ppm (CH<sub>2</sub>) and 0.12 ppm (CH<sub>3</sub>) ppm, respectively.

## Nickel Complexes Involved in the Isomerization of 2-Methyl-3-butenitrile

Alberto Acosta-Ramírez,<sup>†</sup> Areli Flores-Gaspar,<sup>‡</sup> Miguel Muñoz-Hernández,<sup>§</sup> Alma Arévalo,<sup>†</sup> William D. Jones,<sup>‡</sup> and Juventino J. García\*<sup>†</sup>

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México D. F. 04510, México. Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos. 62210, México, and Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, New York 14627

Received November 10, 2006

The nickel(0) fragment [(P–P)Ni], where (P–P) = dcype (1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane) or dtbpc (1,2-bis(di-*tert*-butylphosphino)ethane), reacts with the cyano-olefins involved in the isomerization process of 2-methyl-3-butenitrile (2M3BN), producing the corresponding complex [(P–P)Ni( $\eta^2$ -C–C-cyano-olefin)]. In the case of 2M3BN and 3-pentenitrile (3PN), the  $\pi$ -methylallyl metal complex was observed in solution. All of the intermediates in the catalytic cycle were detected and characterized by heteronuclear NMR spectroscopy; some of these were also characterized by single-crystal X-ray diffraction studies. The initial catalytic behavior of this system for the isomerization of 2M3BN was studied also.

### Introduction

Ever since the discovery of Nylon-66 (poly(hexamethylene adipamide)),<sup>1</sup> the large-scale production of adiponitrile (AdN)—a precursor of 1,6-hexanediamine—has been a very important industrial process.<sup>2</sup> The catalytic industrial process requires the double hydrocyanation of butadiene, with Ni(0)-phosphite complexes typically being added as catalysts to drive this process. The first HCN addition produces a kinetic mixture of isomers, composed of the desirable linear isomer 3-pentenitrile (3PN) and the undesirable branched isomer 2-methyl-3-butenitrile (2M3BN); the latter is converted *in situ* into 3PN by means of a catalytic C–CN bond breaking/forming reaction, driven by a Ni(II) allyl cyanide complex. Once formed, 3PN is catalytically isomerized further to the terminal olefin derivative 4-pentenitrile (4PN). The process is carried out in the presence of a Ni(0) complex and Lewis acids (LA), which are used as cocatalysts. The addition of a second HCN to the olefin in this linear nitrile ultimately takes place, producing AdN.<sup>3</sup>

2M3BN and 3PN may also undergo a rearrangement of the C=C bond through a C–H bond activation reaction to produce other stable products, such as *Z*- or *E*-2-methyl-2-butenitrile (2M2BN) and the linear 2-pentenitrile (2PN) isomer, the stability of these isomers being associated with the conjugation of the C=C bond in these compounds with the C≡N moiety. All eight possible isomers are shown in Figure 1.

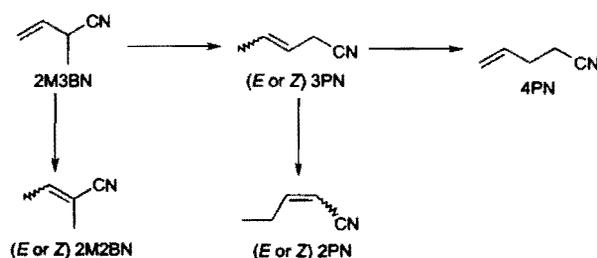


Figure 1. Isomerization of 2-methyl-3-butenitrile catalyzed by Ni(0).

Several mechanistic studies have been made using [(phosphite)Ni(0)] complexes, cyano-olefins, and HCN, to yield additions to C=C bonds, including the use of Lewis acids in such processes.<sup>4–6</sup> More recently, the use of [Ni(COD)<sub>2</sub>] as catalytic precursor, in combination with P-donor-bidentate ligands such as phosphines,<sup>7–11</sup> phosphonites,<sup>8</sup> and phosphites,<sup>12</sup> has been reported to achieve the transformation from the

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: juventino@servidor.unam.mx.

<sup>†</sup> Universidad Nacional Autónoma de México.

<sup>‡</sup> Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

<sup>§</sup> University of Rochester.

(1) (a) Kohan, M. I. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Polyamides*, 6th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Vol. 28, pp 25–53. (b) Estes, L. L. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Fibers. A. Synthetic Organic*, 6th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Vol. 13, pp 467–479.

(2) van Leeuwen, P. W. N. M. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2004; pp 229–233.

(3) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001; pp 244–247.

(4) Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Druliner, J. D.; Domaille, P. J. *Organometallics* 1984, 3, 33.

(5) Druliner, J. D. *Organometallics* 1984, 3, 205.

(6) Bäckvall, J. E.; Andell, O. S. *Organometallics* 1986, 5, 2350.

(7) Chaumonnot, A.; Lamy, F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadicu, B.; Chaudret, B.; Barthelat, J. C.; Galland, J. C. *Organometallics* 2004, 23, 3363.

(8) Van der Vlugt, J. I.; Hewat, A. C.; Neto, S.; Sablong, R.; Mills, A. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Müller, C.; Vogt, D. *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 993.

(9) Wiltling, J.; Müller, C.; Hewat, A. C.; Ellis, D. D.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Organometallics* 2005, 24, 13.

(10) Chamard, A.; Galland, J. C.; Didillon, B. Method for transforming ethylenically unsaturated compounds into nitriles and branched nitriles into linear nitriles. Pat. WO 03/031392, 2002.

(11) Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 3895.

(12) (a) Bartsch, M.; Bauman, R.; Kunsmann-Keietel, D. P.; Haderlein, G.; Jungkamp, T.; Altmayer, M.; Seigel, W. Catalyst system containing Ni(0) for hydrocyanation. US 0176622, 2004. (b) Bartsch, M.; Kunsmann-Keietel, D. P.; Bauman, R.; Haderlein, G.; Seigel, W. (BASF) Zur Herstellung von Nitrilen, geeigneter katalysator und verfahren zur herstellung von nitrilen. 10038037, 2002.

## Nickel Complexes Involved in the Isomerization of 2-Methyl-3-butenitrile

Alberto Acosta-Ramírez,<sup>†</sup> Areli Flores-Gaspar,<sup>‡</sup> Miguel Muñoz-Hernández,<sup>§</sup> Alma Arévalo,<sup>†</sup> William D. Jones,<sup>‡</sup> and Juventino J. García\*<sup>†</sup>

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México D. F. 04510, México, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, 62210, México, and Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, New York 14627

Received November 10, 2006

The nickel(0) fragment [(P–P)Ni], where (P–P) = dcypc (1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane) or dtbpc (1,2-bis(di-*tert*-butylphosphino)ethane), reacts with the cyano-olefins involved in the isomerization process of 2-methyl-3-butenitrile (2M3BN), producing the corresponding complex [(P–P)Ni( $\eta^2$ -C,C-cyano-olefin)]. In the case of 2M3BN and 3-pentenitrile (3PN), the  $\pi$ -methylallyl metal complex was observed in solution. All of the intermediates in the catalytic cycle were detected and characterized by heteronuclear NMR spectroscopy; some of these were also characterized by single-crystal X-ray diffraction studies. The initial catalytic behavior of this system for the isomerization of 2M3BN was studied also.

### Introduction

Ever since the discovery of Nylon-66 (poly(hexamethylene adipamide)),<sup>1</sup> the large-scale production of adiponitrile (AdN)—a precursor of 1,6-hexanediamine—has been a very important industrial process.<sup>2</sup> The catalytic industrial process requires the double hydrocyanation of butadiene, with Ni(0)-phosphite complexes typically being added as catalysts to drive this process. The first HCN addition produces a kinetic mixture of isomers, composed of the desirable linear isomer 3-pentenitrile (3PN) and the undesirable branched isomer 2-methyl-3-butenitrile (2M3BN); the latter is converted *in situ* into 3PN by means of a catalytic C–CN bond breaking/forming reaction, driven by a Ni(II) allyl cyanide complex. Once formed, 3PN is catalytically isomerized further to the terminal olefin derivative 4-pentenitrile (4PN). The process is carried out in the presence of a Ni(0) complex and Lewis acids (LA), which are used as cocatalysts. The addition of a second HCN to the olefin in this linear nitrile ultimately takes place, producing AdN.<sup>3</sup>

2M3BN and 3PN may also undergo a rearrangement of the C=C bond through a C–H bond activation reaction to produce other stable products, such as *Z*- or *E*-2-methyl-2-butenitrile (2M2BN) and the linear 2-pentenitrile (2PN) isomer, the stability of these isomers being associated with the conjugation of the C=C bond in these compounds with the C≡N moiety. All eight possible isomers are shown in Figure 1.

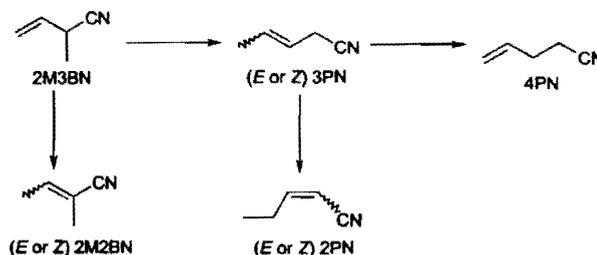


Figure 1. Isomerization of 2-methyl-3-butenitrile catalyzed by Ni(0).

Several mechanistic studies have been made using [(phosphite)Ni(0)] complexes, cyano-olefins, and HCN, to yield additions to C=C bonds, including the use of Lewis acids in such processes.<sup>4–6</sup> More recently, the use of [Ni(COD)<sub>2</sub>] as catalytic precursor, in combination with P-donor-bidentate ligands such as phosphines,<sup>7–11</sup> phosphonites,<sup>8</sup> and phosphites,<sup>12</sup> has been reported to achieve the transformation from the

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: juveni@servidor.unam.mx.

<sup>†</sup> Universidad Nacional Autónoma de México.

<sup>‡</sup> Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

<sup>§</sup> University of Rochester.

(1) (a) Kohan, M. I. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Polyamides*, 6th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Vol. 28, pp 25–53. (b) Estes, L. L. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Fibers, J. Synthetic Organic*, 6th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Vol. 13, pp 467–479.

(2) van Leeuwen, P. W. N. M. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2004; pp 229–233.

(3) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001; pp 244–247.

(4) Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Druliner, J. D.; Domaille, P. J. *Organometallics* 1984, 3, 33.

(5) Druliner, J. D. *Organometallics* 1984, 3, 205.

(6) Bäckvall, J. E.; Andell, O. S. *Organometallics* 1986, 5, 2350.

(7) Chaumonnot, A.; Lamy, F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadieu, B.; Chaudret, B.; Barthelat, J. C.; Galland, J. C. *Organometallics* 2004, 23, 3363.

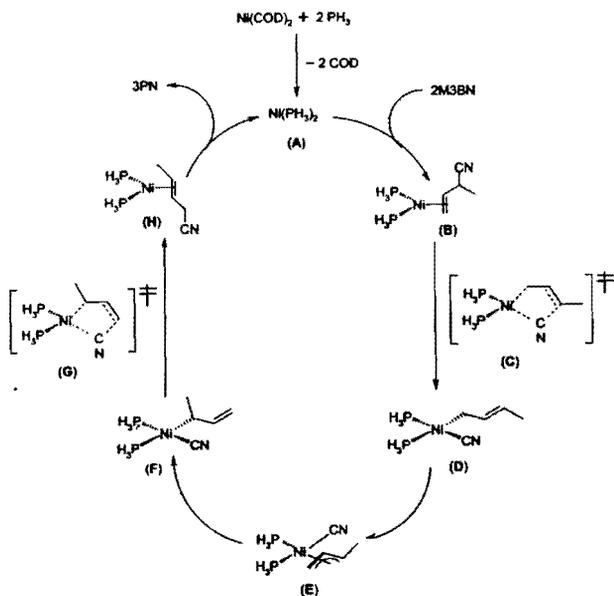
(8) Van der Vlugt, J. I.; Hewat, A. C.; Neto, S.; Sablong, R.; Mills, A. M.; Lutz, M.; Speck, A. L.; Müller, C.; Vogt, D. *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 993.

(9) Wilting, J.; Müller, C.; Hewat, A. C.; Ellis, D. D.; Tooke, D. M.; Speck, A. L.; Vogt, D. *Organometallics* 2005, 24, 13.

(10) Chamard, A.; Galland, J. C.; Didillon, B. Method for transforming ethylenically unsaturated compounds into nitriles and branched nitriles into linear nitriles. Pat. WO 03/031392, 2002.

(11) Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 3895.

(12) (a) Bartsch, M.; Bauman, R.; Kunsmann-Keitel, D. P.; Haderlein, G.; Jungkamp, T.; Altmayer, M.; Seigel, W. Catalyst system containing Ni(0) for hydrocyanation. US 0176622, 2004. (b) Bartsch, M.; Kunsmann-Keitel, D. P.; Bauman, R.; Haderlein, G.; Seigel, W. (BASF) Zur Herstellung von Nitrilen, geeigneter katalysator und verfahren zur herstellung von nitrilen. 10038037, 2002.



**Figure 2.** Catalytic cycle proposed for the isomerization of 2M3BN to 3PN.<sup>7</sup>

branched nitrile (2M3BN) to the linear nitrile (3PN). Although some mechanistic details are still unknown, Sabo-Etienne recently disclosed a proposal for the catalytic isomerization of 2M3BN to 3PN on the basis of DFT calculations (see Figure 2),<sup>7</sup> in which the substitution of COD ligands by phosphines in  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  produces the reactive intermediate  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2]$  (A). The latter was proposed to react with a molecule of 2M3BN to give an  $\eta^2$ -C,C bound olefin complex of the formula  $[(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-2M3BN})]$  (B), in which the C–CN bond oxidative cleavage by nickel(0) occurs producing a  $\sigma$ -allyl nickel(II) complex of the type  $[(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\eta^1\text{-allyl})(\text{CN})]$  (D). A transition state metallacycle of the type  $[(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\eta^1\text{-C-allyl}, \eta^1\text{-C-CN})]$  (C), resulting from the rearrangement of the nitrile ligand, was proposed to exist prior to the oxidative addition of the C–CN bond to form complex D. This species was then proposed to isomerize into a  $\pi$ -allyl complex,  $[(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\eta^3\text{-1-methylallyl})(\text{CN})]$  (E), which evolved into a second  $\sigma$ -allyl complex,  $[(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\eta^1\text{-allyl})(\text{CN})]$  (F), with the inner skeleton of the allyl now bound to the nickel(II) center, proximal to the –CN ligand. From this intermediate, re-formation of the C–CN bond through another metallacycle transition state (G) leads to the  $\eta^2$ -C,C linear bound 3PN nickel(0) complex (H), from which 3PN could be obtained along with the original catalyst species A, thereby continuing the catalytic cycle.

For a number of years, our group has been interested in the activation of C–CN bonds of aryl-, heteroaryl-, and alkyl-nitriles using nickel(0) complexes of the general formula  $[(\text{P-P})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ , in which (P–P) is a chelating diphosphine ligand such as dcype (1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane), dtbpe (1,2-bis(di-*tert*-butylphosphino)ethane), or dippe (1,2-bis(diisopropylphosphino)ethane).<sup>13,14</sup> The reactions that occur result in the immediate formation of nickel(0) complexes of the type  $[(\text{P-P})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,N-R})]$  (R = aryl, heteroaryl,<sup>14</sup> alkyl<sup>13</sup>), in which the nitrile is *side-on* coordinated to the  $[(\text{P-P})\text{Ni}]$  moiety. Under certain conditions (thermal<sup>14</sup> or photochemical<sup>13</sup>) and depending

on the substituent that is present (except for adamantyl-nitrile, which is stable to further reaction<sup>13</sup>), these  $\eta^2$ -nitrile complexes undergo oxidative addition of the C–CN bond to the nickel(0) center, producing the nickel(II) derivatives of the type  $[(\text{P-P})\text{Ni}(\text{CN})(\text{R})]$ . The latter results have prompted us to study the reactivity of nickel complexes containing the moiety  $[(\text{P-P})\text{Ni}]$  in reactions using unsaturated nitriles. In particular, the catalytic isomerization of 2M3BN to 3PN using the  $[(\text{dppf})\text{Ni}]$  species (dppf = 1,2-bis(diphenylphosphino)ferrocene) has recently been reported.<sup>11</sup> The catalytic isomerization of 2M3BN was achieved with 100% conversion using  $[(\text{dppf})\text{Ni}]$ , and the yield of 3PN was found to be 83% by both GC-MS and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.<sup>11</sup> In this study, the methodology for the characterization and quantification of products was rigorously demonstrated, the available literature addressing the mechanistic details of such process being very limited,<sup>7–10</sup> and a lack of hard analytical data being cited to permit reproduction of the reported results (see ref 11). Recently, Jones and co-workers have extended the chemistry of the  $[(\text{dippe})\text{Ni}]$  moiety to the C–CN activation of allylnitrile in order to investigate the C–H and C–CN cleavage reaction in this substrate. The reaction of  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{H})_2]$  with allyl cyanide at low temperature quantitatively generated the  $\eta^2$ -olefin complex  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-CH}_2\text{=CHCH}_2\text{CN})]$ , which at ambient temperature or above was converted to a mixture of the C–CN cleavage product  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CN})]$  and the olefin-isomerization products *cis*- and *trans*- $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-crotononitrile})]$ , formed via C–H activation.<sup>15</sup> Ultimately, only the latter products were observed, as they represent the thermodynamic sink for the reaction. Herein, we report the isolation of the key intermediates involved in the isomerization of 2M3BN to the linear 3- and 4-PN products using nickel(0) complexes, the  $[(\text{dcype})\text{Ni}]$  moiety being particularly useful for such ends. Spectroscopic characterization of Ni(0) complexes of all eight isomers of 2M3BN is provided, as well as characterization of  $\sigma$ - and  $\pi$ -allyl cyanide intermediates in the isomerizations.

## Results and Discussion

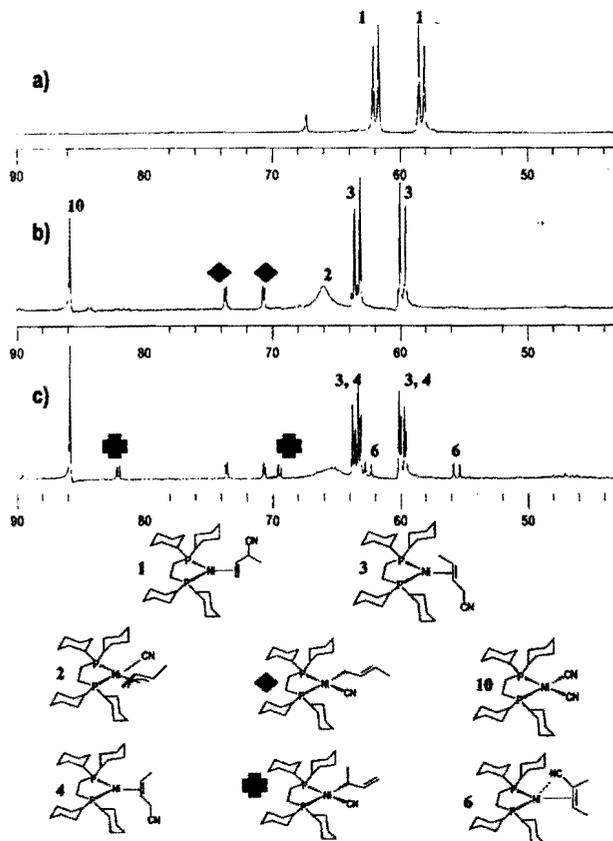
**Reactions of 2M3BN and 3PN.** The *in situ* reaction of  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\text{COD})]$ <sup>16</sup> with a 2-fold excess of 2M3BN in toluene-*d*<sub>8</sub> solution produces an instantaneous color change from brown-red to brown-yellow. After 15 min of stirring, the <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum showed two doublets centered at  $\delta$  58.3 and 61.9 ( $J_{\text{P-P}}$  = 52 Hz), the magnitude of the coupling constant being indicative of a nickel(0) complex with two distinct phosphorus environments.<sup>13,14</sup> This initial complex was assigned as  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-2M3BN})]$ , **1** (Figure 3a). After 6 h at room temperature, four new species were observed to form gradually, the evolution of reaction intermediates being determined by the corresponding <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum at different reaction times (15 min, 6 h, and 12 h, see Figure 3). The new species can be described in these spectra as follows: (1) two doublets at  $\delta$  63.5 and 59.1, with  $J_{\text{P-P}}$  = 52.2 Hz, attributed to  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-*trans*-3PN})]$ , **3**. (2) a broad signal centered at  $\delta$  66.0 indicative of an exchange process, assigned as a fluxional  $\eta^3$ -1-methylallyl complex, **2**. (3) a singlet at  $\delta$  85.8 ppm due to

(13) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997.

(14) (a) García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9545. (b) García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544.

(15) (a) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627. (b) Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 77.

(16) The reaction of  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  with 1 equiv of dcype in a toluene solution produced an instantaneous color change from yellow to brown-red. The <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectrum in toluene-*d*<sub>8</sub> revealed the presence of a singlet at 67.3 ppm, assigned to the complex  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\text{COD})]$ .

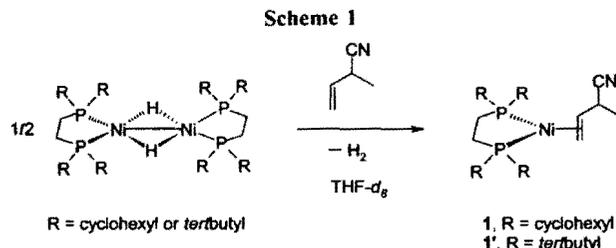


**Figure 3.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra in toluene- $d_6$  at different times, for the isomerization of 2M3BN using nickel complexes: (a) 15 min, (b) 6 h, (c) starting from *trans*-3PN, 12 h.

the nickel(II) complex  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\text{CN})_2]$ , **10** (confirmed further by X-ray structure analysis, *vide infra*; the latter being analogous with the complex  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})_2]$ ,<sup>13</sup> and (4) two small doublets centered at  $\delta$  73.6 and 71.3 with  $^2J_{\text{P-P}} = 16.3$  Hz characteristic of a nickel(II) complex.

Confirmation of the new nickel(0) and nickel(II) intermediates was obtained by using pure *trans*-3PN. (These intermediates are labeled in Figure 3b as **3** and **◆**, respectively.) The reaction of  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\text{COD})]$  with a 2-fold excess of *trans*-3PN at ambient temperature in toluene- $d_6$  gave rise after 15 min to signals in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum at  $\delta$  63.5 and 59.1 with  $^2J_{\text{P-P}} = 52.2$  Hz, the same as observed in the reaction using 2M3BN after 6 h of reaction and thereby assigned to  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-}i\text{trans-3PN})]$ . The same reaction with pure *trans*-3PN was also examined after 12 h at room temperature (Figure 3c). The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum displayed some of the signals observed in the reaction starting with 2M3BN after 6 h, as well as some additional signals that were assigned as follows: (a) two small doublets centered at  $\delta$  82.2 and 69.5 with  $^2J_{\text{P-P}} = 25.9$  Hz, assigned to a nickel(II) complex, (b) two small doublets at  $\delta$  62.5 and 55.8 with  $^2J_{\text{P-P}} = 57.9$  Hz, attributed to the nickel(0) complex  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-E-2M3BN})]$ , **6** (*vide infra*), and (c) two signals at  $\delta$  63.3 and 58.9 with  $^2J_{\text{P-P}} = 52.1$  Hz, which were assigned to  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-cis-3PN})]$ , **4** (*vide infra*).

The above nickel(II) complexes were tentatively assigned to Ni- $\sigma$ -allyl species depicted in Figure 2 as **D** and **F**, respectively, the small coupling constants of 16.3 and 25.9 Hz being consistent with this formulation. The compound labeled as **◆** in Figure 3 was observed on using 2M3BN or starting from *trans*-3PN, whereas the complex labeled as **+** was formed only



on using *trans*-3PN. Consequently complex **◆** may be the analogue of complex **D** in Figure 2 and complex **+** may be the analogue of complex **F** in Figure 2. Similar reactions were performed using  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  as nickel source, giving similar behavior, ruling out the involvement of COD in these species. The above assignment requires that the broadness of  $\pi$ -allyl cyanide **2** be attributed to hindered rotation of the allyl group, not  $\pi \rightarrow \sigma$  interconversion.

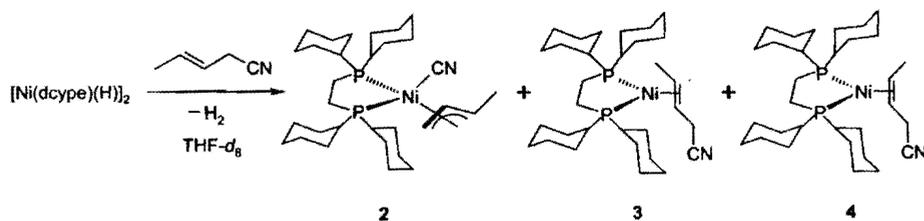
**Characterization of the Complexes  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-2M3BN})]$  (**1**) and  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-2M3BN})]$  (**1'**).** The reaction of the nickel(I) dimer  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  in toluene- $d_6$  with 2M3BN immediately yielded the olefinic complex **1** with evolution of  $\text{H}_2$  gas (color change of the solution from dark red to yellow). The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum displayed the signals mentioned above for this complex, located at  $\delta$  58.3 and 61.9 ( $^2J_{\text{P-P}} = 52$  Hz). In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum the resonances assigned to the coordinated olefinic protons were shifted upfield from those in free 2M3BN ( $\delta$  5.80 and 5.28) and overlapped with the signals rising from the alkylphosphine ligand, consistent with the *side-on* coordination of the C=C bond to the nickel center (Scheme 1). No  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  is available for **1** due to the reactivity of the sample at room temperature during the acquisition process. The presence of two  $^{31}\text{P}$  resonances indicates that the olefin lies in the  $\text{NiP}_2$  plane and is not rotating rapidly.

On using a bulkier diphosphine as dtbpe, the analogous complex **1'** was obtained. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum displayed two sharp doublets at 89.5 and 91.7 ppm, with  $^2J_{\text{P-P}} = 64.7$  Hz. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum depicted no signals for the free olefin, and only slightly broad multiplets between  $\delta$  2.4 and 0.8 were observed. The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum was more informative, the olefinic carbons appearing as doublets of doublets at  $\delta$  47.7 ( $J_1 = 25.7$  Hz,  $J_2 = 2.7$  Hz) and  $\delta$  32.9 ppm ( $J_1 = 20.8$  Hz,  $J_2 = 2.6$  Hz), the two chemical shifts for these carbons shifted substantially upfield from those of the free ligand ( $\delta$  135.2 for  $\text{CHR}=\text{}$  and  $\delta$  117.4 ppm for  $\text{CH}_2=\text{}$ ), which appear as singlets. The  $-\text{CN}$  signal was located at  $\delta$  123.8, close to the resonance of this moiety in the free ligand in the same solvent (121.4 ppm), thereby indicating no  $\eta^2\text{-CN}$  coordination to the nickel(0) center. In both cases (**1** and **1'**) only one isomer was detected at room temperature in the NMR spectra for  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , despite the fact that the double bond in 2M3BN has two distinct faces. This may be due to small NMR differences between the diastereomers not resolved or to the nickel preferentially binding to one particular face of the olefin.

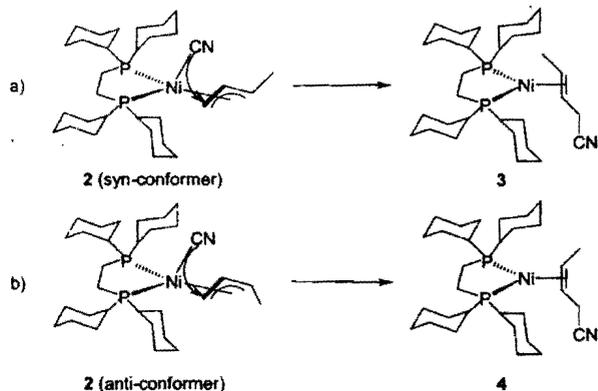
**Characterization of Complexes  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^3\text{-1-methylallyl)(CN})]$  (**2**),  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-}i\text{trans-3PN})]$  (**3**), and  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-}i\text{cis-3PN})]$  (**4**).** The reaction of  $[(\text{dcype})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$  with *trans*-3PN produces a mixture of the complexes **2**, **3**, and **4** (Scheme 2): complex **3** forms first and isomerizes into complexes **2** and **4** after 12 h.

Complex **2** was separated from the other two by column chromatography over silica gel and was characterized separately; separation of complexes **3** and **4** was not possible, and the two complexes were characterized in the mixture. In the case of **2**,

Scheme 2



Scheme 3



the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of this complex showed only a broad signal centered at  $\delta$  66.0 ppm, indicative of an exchange process consistent with the hindered rotation of the  $\pi$ -allyl ligand (*syn*- and *anti*-conformers illustrated in Scheme 3, *vide infra*).<sup>17</sup> The same kind of spectrum has been observed in closely related compounds such as  $[(\text{dppb})\text{Ni}(\eta^3\text{-1-methylallyl})(\text{CN})]_2^7$  and  $[(\text{dppf})\text{Ni}(\eta^3\text{-1-methylallyl})(\text{CN}-\text{BEt}_2)]_2^{11}$ . The  $^1\text{H}$  NMR spectrum displayed one resonance for each allylic proton in the complex, the latter being located at  $\delta$  4.93 (s, br, CH central), 4.41 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$  Hz, CHMe), and 3.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$  Hz, CH<sub>2</sub>). The resonance for the methyl group was obscured by the resonances of the cyclohexyl groups from the phosphine. The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spectrum of complex 2 displayed the expected signals for the allylic ligand at  $\delta$  107.8 (br, CH central), 83.7 (pt, CHMe), and 51.2 (pt, CH<sub>2</sub>). The signal for the -CN moiety in the same spectrum appeared as a broad signal centered at 146.5 ppm.

The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectrum of the mixture of 3 and 4 showed two slightly asymmetric doublets with coupling constants of 52 Hz, consistent with the presence of nickel(0): in the case of 3, at  $\delta$  3.5 ( $^2J_{\text{P-P}} = 52.2$  Hz) and 59.1 ( $^2J_{\text{P-P}} = 52.2$  Hz), and in the case of 4, at  $\delta$  63.3 ( $^2J_{\text{P-P}} = 52.1$  Hz) and 58.9 ( $^2J_{\text{P-P}} = 52.1$  Hz). The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spectrum of this mixture displayed signals for the olefinic carbons in both complexes shifted upfield from those in the free ligand ( $\delta$  130.6, =CHCH<sub>2</sub>CN and  $\delta$  120.7, =CHMe): at  $\delta$  52.6 ( $^2J_{\text{C-P}} = 26.8$  Hz) and 35.3 ( $^2J_{\text{C-P}} = 15.5$  Hz) for 3, and at  $\delta$  50.1 ( $^2J_{\text{C-P}} = 26.9$  Hz) and 35.1 ppm ( $^2J_{\text{C-P}} = 15.5$  Hz) for 4. The uncoordinated -CN moieties were located at  $\delta$  125.9 and 124.6 for 3 and 4, respectively. In both cases, the chemical shifts appear slightly downfield from that of free *trans*-3PN ( $\delta$  118.5, s), due to coordination through the double bond to the metal center. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the mixture was also obtained, showing two slightly broad multiplets at  $\delta$  3.7 and 2.55, attributed to olefinic proton resonances. The two resonances overlap partially with those of the phosphine ligand and are shifted upfield from those of the free 3PN ligand ( $\delta$  7.8 (=HCH<sub>2</sub>CN) and  $\delta$  5.38 (=HMe)).

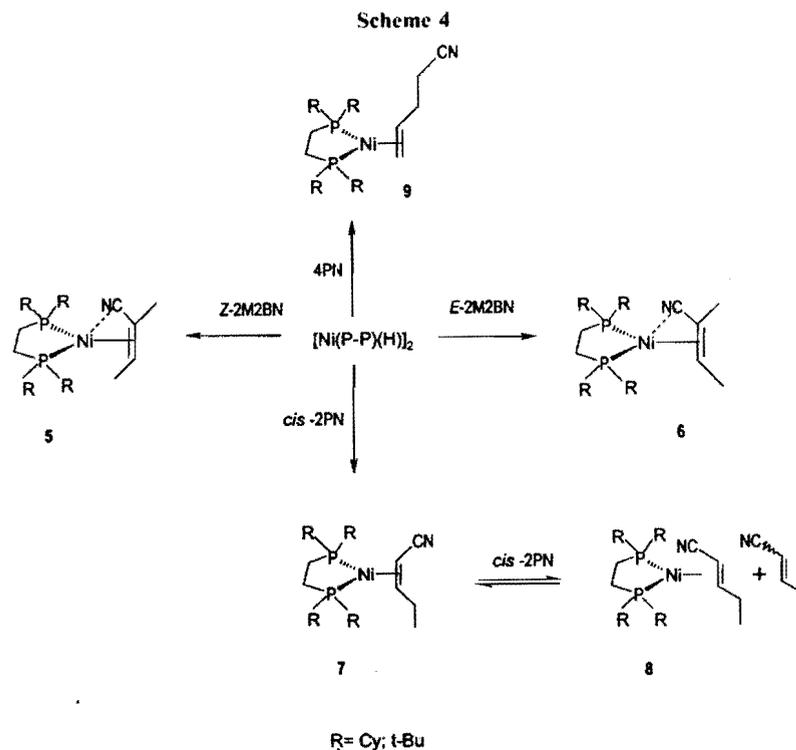
The formation of the *cis*- and *trans*-3PN isomers can be explained on the basis of the coexistence of *syn*- and *anti*-conformers within the 1-methylallyl complex, arising from  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  isomerization.<sup>17</sup> Reductive elimination of the -CN moiety in the *syn*-isomer will produce the *trans*-3PN isomer 3, while reductive elimination in the *anti*-allyl conformer will produce the corresponding nickel(0) *cis*-3PN complex 4. Alternatively, these reductive eliminations might proceed through a transition state similar to that in G. This type of reactivity has already been established for closely related allyl-palladium complexes.<sup>18</sup>

**Reactions of  $[(\text{dcybe})\text{Ni}(\eta\text{-H})]_2$  with 4PN, *E*-2M2BN, *Z*-2M2BN, and *cis*-2PN.** Given that 2M3BN not only isomerizes to 3PN and 4PN but also produces *E*- and *Z*-2M2BN and 2PN, the reactions of the nickel(II) hydride dimer  $[(\text{dcybe})\text{Ni}(\eta\text{-H})]_2$  were also studied with these nitriles under stoichiometric conditions (Scheme 4). In all cases, the reactions occurred instantaneously upon addition of the corresponding nitrile (two per nickel center), resulting in the immediate change of color from the solution from dark red to yellow and the sudden evolution of  $\text{H}_2$  gas. After 15 min, complexes 5–7 and 9 were obtained. These compounds were characterized by heteronuclear NMR and in the case of 6' and 7' by single-crystal X-ray diffraction studies (*vide infra*). None of the complexes derive from C–CN bond cleavage. On using a 2-fold excess of *cis*-2PN, the isomerization from *cis*- to *trans*-isomer on the olefin was observed, giving rise to complex 8, a feature that can be explained by a reversible C–H breaking/forming reaction (*vide infra*).

**Characterization of  $[(\text{dcybe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-4PN})]$  (9).** As in all other nickel complexes containing the  $[(\text{dcybe})\text{Ni}]$  moiety, the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of complex 9 displayed two sharp doublets at  $\delta$  62.0 ( $^2J_{\text{P-P}} = 65.5$  Hz) and 57.5 ( $^2J_{\text{P-P}} = 65.5$  Hz), characteristic of nickel(0). The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9 was indicative of  $\eta^2$ -coordination of the C=C bond in 4PN, showing two multiplets at  $\delta$  2.57 and 2.35 (overlapping with the resonances for the dcybe ligand). Both sets of signals are shifted upfield from those in the free ligand ( $\delta$  6.0 and 5.22). The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum is consistent with  $\eta^2\text{-C,C}$  coordination of the C=C bond, with signals being observed at  $\delta$  47.7 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 21.2$  Hz, CH) and  $\delta$  35.1 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 18.5$  Hz, CH<sub>2</sub>). The signal for the uncoordinated -CN moiety in 9 was located at  $\delta$  120.9. For comparison, the signals for the free ligand appear as singlets at  $\delta$  135.5 (CH), 117.3 (CH<sub>2</sub>), and 121.2 (CN).

**Characterization of Complexes  $[(\text{dcybe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-}Z\text{-2M2BN})]$  (5),  $[(\text{dcybe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-}E\text{-2M2BN})]$  (6), and  $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-}E\text{-2M2BN})]$  (6').** Complexes 5 and 6 exhibit similar spectroscopic features in  $\text{THF-}d_6$  solution. Complex 5 has  $^{31}\text{P}$  resonances at 61.0 and 54.1 ppm ( $^2J_{\text{P-P}} = 58.3$  Hz), while complex 6 has resonances at 62.5 and 55.8 ppm ( $^2J_{\text{P-P}} = 57.9$  Hz). The  $^1\text{H}$  NMR spectra for both compounds reveal

(18) van Haaren, R. J.; Oevering, H.; Coussens, B. B.; van Strijdonck, G. P. F.; Reck, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 1237.



that the signal for the single olefinic proton was shifted from its free ligand position ( $\delta$  6.3 for *Z*-2M2BN and 6.4 for *E*-2M2BN) to overlap with the phosphine signals. The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra provided better evidence for the  $\eta^2$ -coordination of the olefin moiety. The signal for the CH olefinic carbon shifted significantly upfield from  $\delta$  143.24 (free *Z*-2M2BN) to  $\delta$  47.9 ppm (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 26.4$  Hz) in **5**. The same effect was observed in the case of **6** with the resonance shifting from  $\delta$  143.27 (*E*-2M2BN) to  $\delta$  47.9 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 26.5$  Hz) for complex **6**. The methyl groups in **5** give resonances at  $\delta$  17.9 ppm (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 3$  Hz, Me-*cis* to CN) and  $\delta$  16.3 ppm (bs, Me *gem* to CN). The corresponding resonances in **6** appear at  $\delta$  17.9 (s, br, Me *trans* to CN) and  $\delta$  16.3 (s, br, Me *gem* to CN). An interesting feature in complexes **5** and **6** is that the signal for the -CN moiety is shifted downfield to  $\delta$  128.6 in both complexes (from  $\delta$  120.9 in *Z*-2M2BN and  $\delta$  118.2 in *E*-2M2BN). This observation may be due to a weak interaction between the Ni center and the C $\equiv$ N moiety.<sup>15a</sup>

On using a bulkier diphosphine such as dtbpe, the analogous complex **6'**, [(dtbpe)Ni( $\eta^2$ -*C,C*-*E*-2M2BN)],<sup>19</sup> was isolated and characterized by single-crystal X-ray diffraction. A summary of crystallographic results and the molecular structure for **6'** are shown in Table 1 and Figure 4, respectively. The Ni center in **6'** adopts a pseudo-square-planar geometry, as observed in other related Ni-cyano-olefin complexes.<sup>15a</sup> The bond distances in complex **6'** are in agreement with those found in closely related structures where *cis*- and *trans*-crotonitrile were used. No significant differences in the C=C bond distance in the three complexes were detected, the latter being 1.442(3) Å in complex **6'**, 1.441(4) Å in [(dippe)Ni( $\eta^2$ -*C,C*-*trans*-crotonitrile)], and 1.442(5) Å in [(dippe)Ni( $\eta^2$ -*C,C*-*cis*-crotonitrile-BPh<sub>3</sub>)]. As mentioned above, the interaction between the nickel center and the -CN moiety was also corroborated in the solid state. The Ni1-C21 distance is 2.885 Å, where the sum of the van der Waals radii is 3.33 Å, indicative of this interaction.<sup>14a,15a</sup>

(19) Complex **6'** displays in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR two sharp doublets at  $\delta$  83.5 and 80.9 with  $^2J_{\text{P-P}} = 61.4$  Hz.

**Characterization of Complexes [(dcype)Ni( $\eta^2$ -*C,C*-*cis*-2PN)] (**7**), [(dtbpe)Ni( $\eta^2$ -*C,C*-*cis*-2PN)] (**7'**), and [(dcype)Ni( $\eta^2$ -*C,C*-*trans*-2PN)] (**8**).** Complex **7** was formed by the reaction of [(dcype)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> and *cis*-2PN. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of this complex depicts two large doublets at  $\delta$  61.8 and 65.4, with coupling constants of 52.8 Hz, confirming the formation of a Ni(0) complex. Two additional small doublets were observed at  $\delta$  65.6 ( $^2J_{\text{P-P}} = 52$  Hz) and  $\delta$  62.0 ( $^2J_{\text{P-P}} = 52$  Hz). The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of **7** permitted further characterization of the  $\eta^2$ -*C,C*-coordinated C=C bond to the nickel(0) center. The signals for the olefinic carbons appear at  $\delta$  49.8 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 27.3$  Hz, EtCH=) and  $\delta$  18.7 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 19.7$  Hz, =CHCN), downfield from the free ligand ( $\delta$  157.8 and 101.2). The -CN resonance was located at  $\delta$  124.5 as a slightly broad singlet, again indicating an interaction of the nickel(0) center with the -CN moiety (cf. the free ligand at  $\delta$  117.6).

Addition of a 2-fold excess of *cis*-2PN to the THF-*d*<sub>6</sub> solution of **7** resulted in the increase of the two small signals in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum after 30 min at room temperature. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum permitted confirmation of the presence of free *trans*-2PN, therefore suggesting that this second species corresponds to the nickel(0) complex [(dcype)Ni( $\eta^2$ -*C,C*-*trans*-2PN)] (**8**). After 12 h at room temperature, the **7/8** ratio had increased to 2:1, as indicated by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy. The key signals establishing the presence of a bound olefin in **8** in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum were at  $\delta$  52.4 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 27.3$  Hz, CHCN) and 19.0 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 15.2$  Hz, CHEt), with the uncoordinated -CN moiety appearing at  $\delta$  125.8.

The *cis*-*trans* isomerization reaction can be described as occurring via a C-H activation reaction to form a  $\pi$ -allyl hydride species, although no hydride species was detected by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (see Scheme 5).

**X-ray Structure of [(dtbpe)Ni( $\eta^2$ -*C,C*-*cis*-2PN)] (**7'**).** Complex **7'** was prepared following the same methodology used for **7**,<sup>20</sup> providing crystals suitable for X-ray diffraction. A summary

(20) Complex **7'** displays in the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR two sharp doublets at  $\delta$  90.2 and 86.6 with  $^2J_{\text{P-P}} = 57.3$  Hz.

Table 1. Summary of Crystallographic Data for 6', 7', and 10

	6'	7'	10
empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>47</sub> NNiP <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> NNiP <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub>
fw	458.27	457.23	533.33
temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K
wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
cryst syst	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	P2(1)/n	C2/c	P1
unit cell dimens	<i>a</i> = 11.1322(15) Å <i>b</i> = 14.1435(19) Å <i>c</i> = 16.532(2) Å $\alpha$ = 90° $\beta$ = 102.732(2)° $\gamma$ = 90°	<i>a</i> = 18.886(4) Å <i>b</i> = 10.536(2) Å <i>c</i> = 12.667(3) Å $\alpha$ = 90° $\beta$ = 91.843(4)° $\gamma$ = 90°	<i>a</i> = 7.4217(18) Å <i>b</i> = 9.326(2) Å <i>c</i> = 10.718(3) Å $\alpha$ = 93.263(4)° $\beta$ = 108.721(4)° $\gamma$ = 101.016(4)°
volume	2539.0(6) Å <sup>3</sup>	2519.2(10) Å <sup>3</sup>	1.295(3) Å <sup>3</sup>
Z	4	4	1
density (calcd)	1.199 Mg/m <sup>3</sup>	1.206 Mg/m <sup>3</sup>	1.295 Mg/m <sup>3</sup>
absorb coeff	0.899 mm <sup>-1</sup>	0.906 mm <sup>-1</sup>	0.845 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1000	996	288
cryst size	0.31 × 0.23 × 0.17 mm <sup>3</sup>	0.2 × 0.14 × 0.1 mm <sup>3</sup>	0.08 × 0.14 × 0.17 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	1.92 to 24.99	2.16 to 28.27°	2.02 to 28.28°
index ranges	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 13
no. of refls collected	6320	11 295	4747
no. of indep refls	4050 [ <i>R</i> (int) = 0.0198]	2993 [ <i>R</i> (int) = 0.0604]	4180 [ <i>R</i> (int) = 0.0220]
completeness to $\theta_{\max}$	90.6%	95.7%	83.1%
refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
no. of data/restraints/params	4050/0/258	2993/0/154	4180/3/298
goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.679	1.000	1.062
final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0311, <i>wR</i> 2 = 0.0856	<i>R</i> 1 = 0.0562, <i>wR</i> 2 = 0.1322	<i>R</i> 1 = 0.0346, <i>wR</i> 2 = 0.0833
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0349, <i>wR</i> 2 = 0.0896	<i>R</i> 1 = 0.0808, <i>wR</i> 2 = 0.1430	<i>R</i> 1 = 0.0353, <i>wR</i> 2 = 0.0837
largest diff peak and hole	0.563 and -0.252 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0.466 and -0.304 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0.826 and -0.548 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>

Table 2. Isomerization of 2M3BN Using Ni(0) Complexes<sup>a</sup>

entry	precursor	<i>t</i> (h)	conversion (%)	yield of 3-PN (%)	yield of 4-PN (%)	yield of E-2M2BN (%)	other nitriles (%)
1	[(dippe)Ni(H)] <sub>2</sub>	1	68	0	0	57	11
2	[(dtbpc)Ni(H)] <sub>2</sub>	1	100	0	0	85	15
3	complex 9 <sup>b</sup>	192	100	39	22	36	3
4	complex 9	24	77	66	2	2	7

<sup>a</sup> Neat substrate:precursor = 110:1, *T* = 25 °C. 2M3BN conversion % and yields were obtained by GC-MS and confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

<sup>b</sup> This reaction was evaluated using a substrate:precursor ratio of 2:1 and THF as solvent (1 mL).

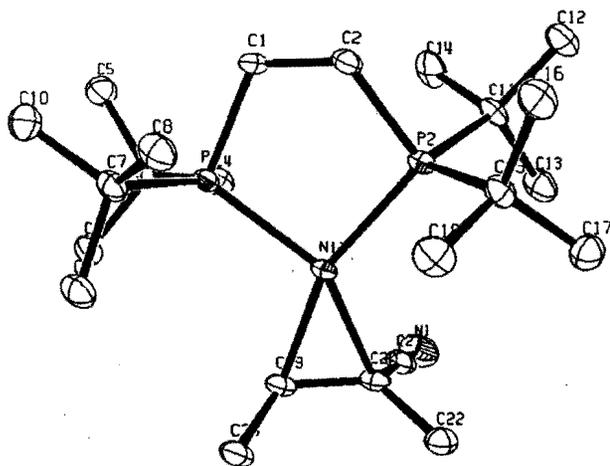


Figure 4. Molecular structure of complex 6' at 50% probability. Selected bond distances (Å): Ni1–P1 (2.1930(6)), Ni1–P2 (2.2072(6)), C19–C20 (1.442(3)), C21–Ni1 (1.150(3)), Ni1–C19 (1.9590(19)), Ni1–C20 (1.9936(18)), Ni1–C21 (2.885). Selected angles (deg): P1–Ni1–P1A (92.49(4)), C11–Ni1–C12 (43.1(3)).

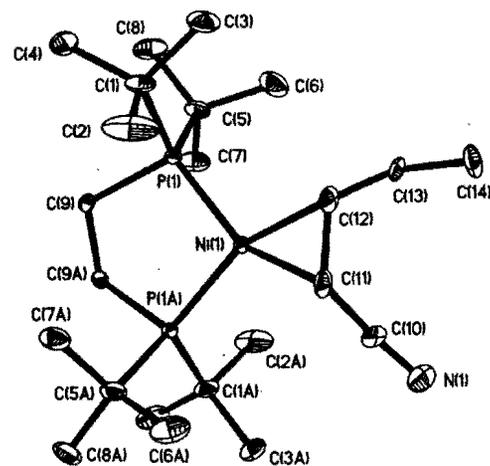
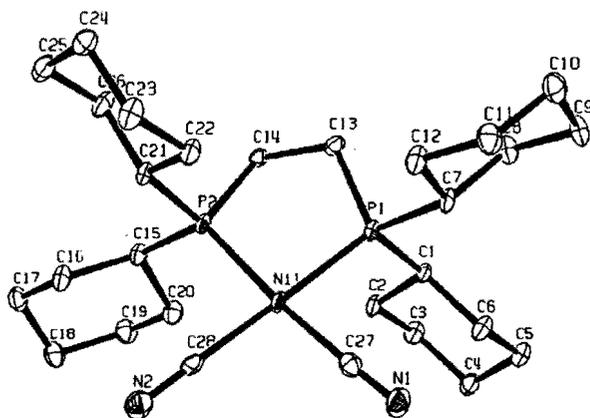


Figure 5. Molecular structure of complex 7' at 50% probability. Selected bond distances (Å): Ni1–P1 (2.1792(18)), Ni1–P1A (2.1945(18)), C11–C12 (1.441(9)), C10–Ni1 (1.17(3)), Ni1–C11 (1.968(6)), Ni1–C12 (1.954(6)). Selected angles (deg): P1–Ni1–P1A (92.49(4)), C11–Ni1–C12 (43.1(3)).

of crystallographic results and the molecular structure for 7' are shown in Table 1 and Figure 5, respectively. The ethyl group and the nitrile ligand are disordered. In the crystallographic model, the nickel lies slightly off of the crystallographic 2-fold

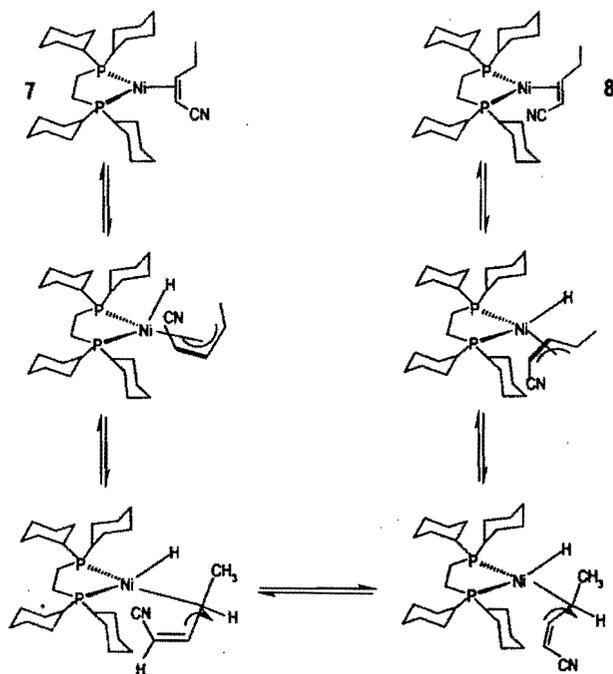
axis, which generates a second nickel (population 50%) and a second orientation of the nitrile and ethyl groups (population 50%).

The structure is rather similar to that reported for [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,C,-*trans*-crotylnitrile)] and [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,C,-*cis*-cro-



**Figure 6.** Molecular structure of complex **10** at 50% probability. Selected bond distances (Å): Ni1–C27 (1.871(4)), Ni1–C28 (1.879(4)), Ni–P1 (2.1693(10)), Ni–P2 (2.1657(11)), C27–N1 (1.151(5)), C28–N2 (1.144(4)). Selected angles (deg): C27–Ni1–C28 (93.30(16)), C28–Ni1–P2 (89.72(12)), C27–Ni1–P1 (88.72(11)), P1–Ni–P2 (88.38(4)).

**Scheme 5**



tylnitrile-B(Ph)<sub>3</sub>].<sup>15a</sup> All of these complexes present a pseudo-square-planar geometry around the nickel(0) center. Bond distances are in agreement with these related structures, the C=C bond distance being the same in the three cases: 1.441(9) Å, complex **7**: 1.441(4) and 1.442(5) Å in the complexes with *trans*- and *cis*-crotonitrile, respectively. The Ni–C bond distances are also very similar between complex **7** (1.959(2) Å) and [(dippe)Ni(η<sup>2</sup>-C,C-*trans*-crotonitrile)] (1.949(2) Å).

**X-ray Structure of [(dcype)Ni(CN)<sub>2</sub>] (10).** Yellow crystal-line cubes of complex **10**, suitable for X-ray determination, were obtained during the isomerization reaction of 2M3BN with [(dcype)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> (the product of this reaction confirmed by an independent reaction of [(dcype)NiCl<sub>2</sub>] with NaCN). The molecular structure is depicted in Figure 6, and crystallographic data are summarized in Table 1. The structure shows a square planar geometry around the nickel(II) center, the distances and angles within the structure being in agreement with the

analogous structure of [(dippe)Ni(CN)<sub>2</sub>] reported previously.<sup>15a</sup> Complex **10** is believed to form in these reactions when butadiene reacts with 2M3BN to produce small amounts of (dcype)Ni(CN)<sub>2</sub> and (dcype)Ni(CN)<sub>2</sub>. The latter loses H<sub>2</sub> and continues in the reaction with 2M3BN.

**Isomerization of 2M3BN.** Since the [(dcype)Ni] moiety is known to isomerize 2M3BN to 3PN under stoichiometric conditions,<sup>15a</sup> the isomerization using catalytic amounts of [(dcype)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> as catalyst precursors was also examined. The results using a 110-fold excess of the 2M3BN substrate are summarized in Table 2.

In sharp contrast with the results observed in the stoichiometric reaction with the [(dcype)Ni] moiety, the reaction under catalytic conditions using neat substrate showed that the selectivity for linear 3PN decreased significantly, producing *E*-2M2BN in the latter being obtained as the major product. The use of the bulkier dtbpe ligand resulted in a more active catalytic system, producing mainly *E*-2M2BN. In the case of **9** as a convenient precursor to [(dcype)Ni], the use of catalytic conditions resulted in increased catalyst activity, with equilibrium being reached after 24 h (entry 4), giving 77% conversion and a modest selectivity for 3PN (66%) and a small amount of *E*-2M2BN, implying a better performance of complex **9** under the catalytic conditions than those observed in the stoichiometric situation (entry 3).

## Conclusions

The use of σ-donor P-ligands as dcype and dtbpe has allowed the detection and in some cases isolation of the nickel(0) moieties involved in the isomerization of 2M3BN to 3PN. The nickel(0) moieties [(dcype)Ni] and [(dtbpe)Ni] convert 2M3BN to 3PN under catalytic conditions in high efficiency, although with a preference for the branched *E*-2M2BN isomeric product, in sharp contrast to the stoichiometric reaction where the opposite occurs. The use of [(dcype)Ni(η<sup>2</sup>-C,C-*trans*-crotonitrile)] (**9**) resulted in a different outcome, a moderate yield of the linear 3PN isomer been obtained under both stoichiometric and catalytic conditions.

Comparison of the current report with previous results from our group<sup>11</sup> allowed us to conclude that the use of electron-rich ligands (σ-donor ligands) in the isomerization reaction of 2M3BN yields much more 2M2BN and favors net H<sup>+</sup> transfer rather than CN<sup>-</sup> transfer. relative to electron-poor ligands (σ-donor, π-acceptor ligand), a general statement that is probably applicable to other similar ligands. Further studies are currently underway to extend the scope of this research to other related bis(phosphino)ferrocenes.

## Experimental Section

All manipulations were carried out using standard Schlenk techniques under argon (Praxair 99.998). THF (Baker) was dried and distilled from dark purple solutions of sodium benzophenone ketyl. Deuterated solvents were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and stored over 3 Å molecular sieves in an MBraun glovebox (< 1 ppm H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>). [Ni(COD)<sub>2</sub>] was purchased from Strem and purified from a THF solution filtered through Celite, and vacuum-dried to yield yellow, crystalline [Ni(COD)<sub>2</sub>], which was further dried for 3 h *in vacuo*. dcype was purchased from Strem and was used as received. dtbpe was purchased according to the previously reported procedure.<sup>21</sup> The synthesis of [(dcype)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> and [(dtbpe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> was carried out u-

(21) Pörschke, K. R.; Pluta, C.; Prof., B.; Lutz, F.; Krüger, C. *forsch. B. Anorg. Chem. Org. Chem.* **1993**, *48*, 608.

previously reported procedure.<sup>22</sup> 2M3BN and *E*- and *Z*-2M2BN were purchased from TCI America, purged, and stored in the glovebox. *trans*-3PN, *cis*-2PN, and 4PN were purchased from Aldrich, purged, and stored in the glovebox. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded at room temperature on a 300 MHz Varian Unity spectrometer in THF-*d*<sub>6</sub>, toluene-*d*<sub>8</sub>, or CDCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} chemical shifts ( $\delta$ ) are reported relative to the residual proton resonances in the deuterated solvent. All <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded relative to external 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. All NMR spectra and catalytic reactions were carried out using thin-wall (0.38 mm) WILMAD NMR tubes with J. Young valves. Elemental analyses were carried out by USAI-UNAM using an EA 1108 FISOONS Instruments analyzer; reproducible elemental analyses could not be obtained due to the samples' high instability. A Bruker APEX CCD diffractometer with monochromatized Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) was used for the X-ray structure determinations. Crystals of **6'**, **7'**, and **10** were mounted under Paratone 8277 on a glass fiber and immediately placed under a cold stream of nitrogen.

**Isomerization of 2M3BN to 3PN.** A solution of dcype (46 mg, 0.109 mmol) in toluene-*d*<sub>8</sub> was added to the yellow, crystalline [Ni(COD)<sub>2</sub>] (30 mg, 0.109 mmol), producing a brown-red solution. The mixture was transferred to an NMR tube with a J. Young valve, and 2M3BN was added (10  $\mu$ L, 0.109 mmol). The reaction was followed by <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopy.

**Preparation of [(dcype)Ni( $\eta^2$ -C,C-2M3BN)] (**1**) and [(dtbpe)Ni( $\eta^2$ -C,C-2M3BN)] (**1'**).** To a stirred solution of [(dcype)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> or [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.08 mmol) in 10 mL of THF was added 16  $\mu$ L (0.16 mmol) of 2M3BN. On using [(dcype)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> an instantaneous color change from dark red to brown was observed, while on using [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> the solution turned orange-yellow but only after overnight reaction at room temperature. In both cases, the solvent was removed *in vacuo* and the residue was dried for 3 h to give red solids (**1**, 80.9 mg, 90% and **1'**, 62.5 mg, 89%). **1**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.5 (br, m). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.3 MHz, toluene-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  58.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52 Hz), 61.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52 Hz). **1'**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.1 (br, m), 2.3 (m, 1H, CH=), 2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  89.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 64.7 Hz), 91.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 64.7 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  47.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 25.7 Hz and 2.7 Hz, CH=), 32.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 20.8 and 2.6 Hz, CH<sub>2</sub>=), 123.8 (s, CN). Crystallization of [(dcype)Ni(CN)<sub>2</sub>] (**10**) was achieved from the above reaction mixture after 2 days at room temperature. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>) at 85.8 ppm (s).

**Preparation of [(dcype)Ni( $\eta^2$ -1-methylallyl)(CN)] (**2**), [(dcype)Ni( $\eta^2$ -C,C-*trans*-3PN)] (**3**), and [(dcype)Ni( $\eta^2$ -C,C-*cis*-3PN)] (**4**).** To a stirred solution of [(dcype)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (110 mg 0.114 mmol) in 10 mL of THF was added 22  $\mu$ L (0.224 mmol) of *trans*-3PN. An instantaneous color change from red-wine to brown-yellow and a strong effervescence were observed, and all the gas vented into the box. After 15 min, the solvent was removed *in vacuo* and the residue was dried for 3 h to give a red solid. Complexes **3** and **4** were separated as a mixture from complex **2** by column chromatography on silica gel (complexes **3** and **4** with hexane/THF = 10:1 and complex **2** with THF). **2**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  4.93 (pq, 1H, CH central), 4.41 (m, 1H, CHMe), 3.35 (m, 1H, CHH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.4 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  146.5 (s, CN), 107.8 (pt, CH central), 83.7 (pt, CHMe), 51.2 (CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  66.0 (br). **3**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.5 (br, m), 3.37 (m, 1H, CNCH<sub>2</sub>CH=), 2.55 (m, 2H, MeCH=). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, toluene-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  63.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52.2 Hz), 59.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52.2 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  52.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 26.8 Hz, CNCH<sub>2</sub>CH=), 35.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15.5 Hz, MeCH=), 125.9 (s, CN). **4**: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, toluene-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  63.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52.1 Hz), 58.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52.1 Hz). <sup>13</sup>C-

<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  50.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 26.9 Hz, CNCH<sub>2</sub>CH=), 35.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15.5 Hz, MeCH=), 124.6 (s, CN).

**Preparation of [(dcype)Ni( $\eta^2$ -C,C-4PN)] (**9**).** To a stirred solution of [(dcype)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (100 mg 0.104 mmol) in 10 mL of THF was added 20.5  $\mu$ L (0.208) of 4PN to give an instantaneous color change from dark wine to brown-yellow along with a strong effervescence; all the gas vented into the box. After 15 min the solvent was removed *in vacuo* and the residue was dried for 3 h to give a red solid (111 mg, 95%). <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.2 (br, m), 2.57 (m, 1H, CHH=), 2.35 (m, 1H, CHH=). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  62.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 65.5 Hz), 57.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 65.5 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  47.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 21.2, CH=), 35.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 18.5 Hz, CH<sub>2</sub>=), 120.9 (s, CN).

**Preparation of Complexes [(dcype)Ni( $\eta^2$ -C,C-*Z*-2M2BN)] (**5**), [(dcype)Ni( $\eta^2$ -C,C-*E*-2M2BN)] (**6**), and [(dtbpe)Ni( $\eta^2$ -C,C-*E*-2M2BN)] (**6'**).** Complexes **5** and **6** were prepared using the same procedure as described above for complex **4**, using 25 mg of [(dcype)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.026 mmol) and 5.1  $\mu$ L of *Z*-2M2BN or *E*-2M2BN (0.052 mmol), obtaining in both cases yellow-brown solutions and after evaporation brown solids (**5** 25.7 mg, 88% and **6** 26.8 mg, 92%). Complex **6'** was prepared using the same procedure as used for complex **1'**, using 30 mg of [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.04 mmol) and 8  $\mu$ L of *E*-2M2BN (0.08 mmol), obtaining a red-brown solution and dark red solid after solvent evaporation (31.8 mg, 87%). Suitable crystals for X-ray diffraction of **6'** were obtained by slow diffusion of hexane in a THF solution of the complex. **5**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.5 (br, m), 2.58 (m, 1H, MeCH=). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  61.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 58.3 Hz), 54.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 58.3 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  47.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 26.4, MeCH=), 17.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 3 Hz, Me *cis* to CN), 16.3 (bs, Me *gem* to CN), 128.6 (CN). **6**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.5 (br, m), 2.59 (m, 1H, MeCH=). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, toluene-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  62.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 57.9 Hz), 55.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 57.9 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  47.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 26.5, MeCH=), 17.9 (bs, Me *trans* to CN), 16.3 (bs, Me *gem* to CN), 128.6 (s, CN). **6'**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.0 (br signals) and 2.65 (br). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  17.2 (Me, *gem* CN), 19.3 (Me *trans* to CN), 28.4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 22.8 Hz C), 47.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 26.5 Hz, =CHMe), 128.6 (CN). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  84.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 61.4 Hz), 87.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 61.4 Hz).

**Preparation of Complexes [(dcype)Ni( $\eta^2$ -C,C-*cis*-2PN)] (**7**) and [(dtbpe)Ni( $\eta^2$ -C,C-*cis*-2PN)] (**7'**), and [(dcype)Ni( $\eta^2$ -C,C-*trans*-2PN)] (**8**).** Complex **7** was prepared using the same procedure used for complex **4**, using 30 mg of [(dcype)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.031 mmol) and 6  $\mu$ L of *cis*-2PN (0.062 mmol), obtaining a yellow-brown solution and brown solid after solvent removal (7 31.1 mg, 95%). Complex **7'** was prepared using the same procedure as used for complex **1'**, using 30 mg of [(dtbpe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.04 mmol) and 8  $\mu$ L of *cis*-2PN (0.08 mmol), to yield a red-brown solution and dark red solid (**7'** 34.4 mg, 94%). Complex **8** was prepared by adding a 2-fold excess of *cis*-2PN to a solution of **7** in THF-*d*<sub>6</sub> solution. After 12 h at room temperature complex **8** was obtained. On cooling to -35 °C in the drybox, crystals of **7'** suitable for X-ray diffraction were obtained. **7**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.35 (br, m), (m, 1H, CNCH=), 2.10 (m, 1H, EtCH=). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  61.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52.8 Hz), 65.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52.8 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  49.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 27.3 Hz, CNCH=), 18.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 19.7 Hz, EtCH=), 124.5 (CN). **7'**: <sup>1</sup>H NMR (299.7 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.8–2.4 (br signals). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  14.6 (CH<sub>3</sub>), 18.0 (CH<sub>2</sub>), 20.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 19.8 Hz, CH<sub>2</sub>Et), 50.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 27.8 Hz, CHCN), 125.1 (CN). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  90.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 57.3 Hz), 86.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 57.3 Hz). **8**: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.3 MHz, THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  65.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52 Hz), 62.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 52 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (THF-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  52.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 27.3 Hz, CNCH=), 19 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15.2 Hz, EtCH=), 125.9 (CN).

**Catalytic Isomerization of 2M3BN.** 2M3BN (0.4 mL, 4.00 mmol) was added to the precursor [(dcypc)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>, [(dtbpc)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>, or complex **4** (0.036 mmol), producing red-colored solutions. The mixture was stirred at room temperature and was analyzed by GC-MS taking a sample from the reaction mixture and dissolved in THF inside the drybox. Simultaneously, a second sample was taken and dissolved in toluene-*d*<sub>8</sub> and analyzed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

**Acknowledgment.** We thank CONACyT (grant 42467-Q) and DGAPA-UNAM (grant IN205603) for the financial support for this work and Marco G. Crestani for technical assistance.

A.A.-R. also thanks CONACyT for a graduate studies grant. A.F.-G. thanks Subprograma 127-FQ-UNAM. W.D.J. thanks NSF INT-0102217 for travel support.

**Supporting Information Available:** Detailed GC-MS determinations and tables of complete crystallographic data for **6'**, **7'**, and **10**. NMR spectra are included for the compounds lacking elemental analyses. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM061037G

# Communications

## Catalytic Isomerization of 2-Methyl-3-butenitrile by Nickel Systems Using Bis-diphosphinoferrocene Ligands: Evidence for Hemilability

Alberto Acosta-Ramírez,<sup>†</sup> Miguel Muñoz-Hernández,<sup>§</sup> William D. Jones,<sup>‡</sup> and Juventino J. García<sup>\*†</sup>

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, 04510 México, Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos, 62210 México, and Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, New York 14627

Received September 18, 2007

**Summary:** The use of catalytic amounts of  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  and a series of bis-diphosphinoferrocene ligands allows the catalytic isomerization of 2-methyl-3-butenitrile to the linear 3-pentenitrile, via allyl intermediates that display hemilability.

The catalytic isomerization of the branched nitrile 2-methyl-3-butenitrile (2M3BN) to the linear isomer 3-pentenitrile (3PN) is a key step in the hydrocyanation of butadiene, from which adiponitrile, a precursor of the building blocks for Nylon 6,6, is produced.<sup>1</sup> Despite the importance of this topic, there are a relatively small number of papers concerning this reaction. By using  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  as a metal precursor, different P-donor ligands (phosphines and phosphites) have been used in the catalytic rearrangement of 2M3BN to the linear 3PN isomer, giving selectivities from 70 to 95%.<sup>2–6</sup> The reaction has been studied in aqueous media<sup>7</sup> and in ionic liquids.<sup>8</sup> Some recent mechanistic proposals have been made using DFT calculations;<sup>2</sup> other proposals include the addition of HCN to the C=C bond

of cyano-olefins in the presence of Lewis acids (LA), the latter compounds apparently playing a critical role within the actual catalytic cycle.<sup>9–11</sup>

Our group has been interested in the activation of C=C bonds of a variety of nitriles.<sup>12,13</sup> We reported the use of Ni-(dppf) compounds (dppf = bis-diphenylphosphinoferrocene) in the catalytic isomerization of 2M3BN to 3PN. The catalytic system reached 100% conversion within 2.5 h, to yield 83% 3PN.<sup>14</sup> Recently, we extended such studies to the use of nickel and  $\sigma$ -donor alkyl-diphosphine systems and fully characterized all the intermediates involved in the catalytic cycle.<sup>15</sup> In the current work, we have now expanded the scope of such reactions to the use of closely related bis-diphosphinoferrocene ligands in which the  $\sigma$ -donor/ $\pi$ -acceptor character of the diphosphines has been modified, and their resulting influence in lowering the catalytic activity in order to trap key intermediates has also been studied.

The isomerization of 2M3BN using  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  as catalytic precursor and bis-diphosphinoferrocene ligands (Figure 1), both in the presence and in the absence of LA, has been explored. Relevant catalytic results are presented in Tables 1 and 2. The catalytic results of the isomerization experiments in the absence of LA are summarized in Table 1. The results showed a decrease in the catalytic activity of the systems when the electronic properties of the phosphorus atom were varied from dppf, a  $\sigma$ -donor/ $\pi$ -acceptor ligand that already displayed a moderate activity (entry 1), to a stronger  $\sigma$ -donor such as tBuppf (entries 2 and 3). The effect was found to be even more dramatic in the case of dipf, in which two alkyl substituents are present on each P-donor atom (entries 4 and 5). In a general way, the selectivities of the systems were also driven to give poor yields of 3PN when a  $\sigma$ -donor substituent on the ligand was present. It is noteworthy,

\* To whom the correspondence should be addressed. E-mail: juven@servidor.unam.mx.

<sup>†</sup> Universidad Nacional Autónoma de México.

<sup>§</sup> Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

<sup>‡</sup> University of Rochester.

(1) van Leeuwen, P. W. N. M. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2004; pp 229–233.

(2) Chaumonnot, A.; Lamy, F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadieu, B.; Chaudret, B.; Barthelat, J. C.; Galland, J. C. *Organometallics* **2004**, *23*, 3363.

(3) Van der Vliet, J. I.; Hewat, A. C.; Neto, S.; Sablong, R.; Mills, A. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Müller, C.; Vogt, D. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 993.

(4) Wilting, J.; Müller, C.; Hewat, A. C.; Ellis, D. D.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 13.

(5) Chamard, A.; Galland, J. C.; Didillon, B. Method for transforming ethylenically unsaturated compounds into nitriles and branched nitriles into linear nitriles. Pat. WO 03/031392, 2002.

(6) (a) Bartsch, M.; Bauman, R.; Kunsmann-Keicel, D. P.; Haderlein, G.; Jungkamp, T.; Altmayer, M.; Seigel, W. Catalyst system containing Ni(0) for hydrocyanation. US/2004 0176622, 2004. (b) Bartsch, M.; Kunsmann-Keicel, D. P.; Bauman, R.; Haderlein, G.; Seigel, W. (BASF) Zur Herstellung von Nitrilen, geeigneter katalysator und verfahren zur herstellung von nitrilen. Pat. WO10038037, 2002.

(7) Mathy, F.; Savignac, P.; Ymery, F.; Burattin, P. Nouvelles furylphosphines et complexes organometalliques les comprennent. Pat. WO9960003, 1999.

(8) (a) Vallé, C.; Valério, C.; Chauvin, Y.; Niccolai, G. P.; Basset, J. M.; Santini, C. C.; Galland, J. C.; Didillon, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 71. (b) Leocq, V.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Basset, J. M.; Galland, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *246*, 242.

(9) Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Druliner, J. D.; Domaille, P. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 33.

(10) Druliner, J. D. *Organometallics* **1984**, *3*, 205.

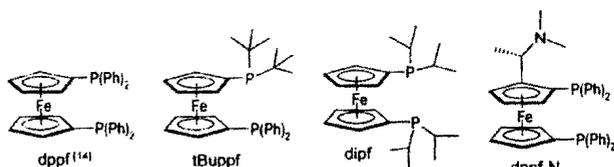
(11) Bäckvall, J. E.; Andell, O. S. *Organometallics* **1986**, *5*, 2350.

(12) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997.

(13) (a) García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9545. (b) García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544.

(14) Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3895.

(15) Acosta-Ramírez, A.; Flores-Gaspar, A.; Muñoz-Hernández, M.; Arévalo, A.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1712.



**Figure 1.** Bis-diphosphinoferrocene ligands used in the catalytic isomerization of 2M3BN.

**Table 1.** Catalytic Isomerization of 2M3BN<sup>a</sup>

entry	system	<i>t</i> (h)	conversion (%)	yield of 3-PN (%)	other nitriles (%) <sup>b</sup>
1	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dppf <sup>14</sup>	2.5	100	83	16
2	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/tBuppf	2.5	7	6	1
3	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/tBuppf	15	98	76	22
4	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dipf	2.5	0	0	0
5	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dipf	120	39	8	31
6	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dppf-N	2.5	0	0	0
7	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dppf-N	36	95	70	25

<sup>a</sup> Neat substrate:ligand:[Ni(COD)<sub>2</sub>] = 110:1:1. *T* = 100 °C. 2M3BN conversion % and yields were determined by GC-MS and confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. <sup>b</sup> Mainly *E*-2M2BN and small amounts of *Z*-2M2BN and *cis*-2PN.

**Table 2.** Catalytic Isomerization of 2M3BN Using ZnCl<sub>2</sub> as Cocatalyst<sup>a</sup>

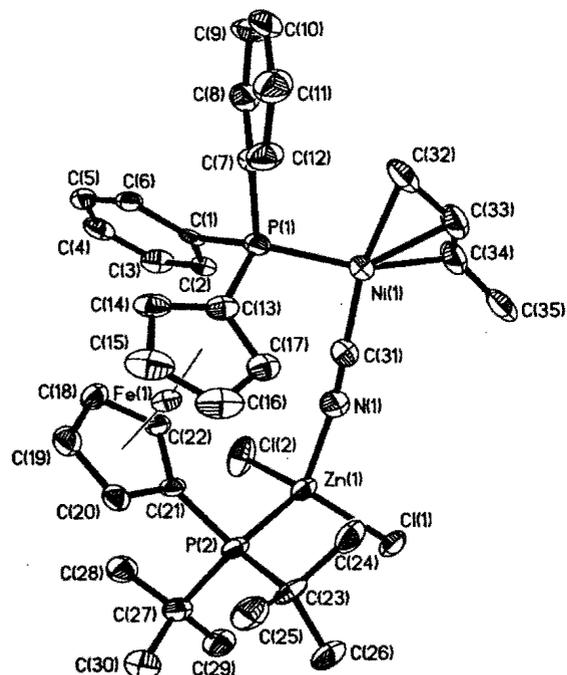
entry	system	<i>t</i> (h)	conversion (%)	yield of 3-PN (%)	other nitriles (%) <sup>b</sup>
1	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dppf <sup>14</sup>	5	100	54	46
2	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/tBuppf	15	8	3	5
3	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/tBuppf	144	100	70	30
4	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dipf	15	18	0	100
5	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dipf	144	100	14	86
6	[Ni(COD) <sub>2</sub> ]/dppf-N	15	100	9	91
7	complex 1	144	100	71	29

<sup>a</sup> Neat substrate:ligand:[Ni(COD)<sub>2</sub>]: ZnCl<sub>2</sub> = 110:1:1:1. *T* = 100 °C. 2M3BN conversion % and yield were determined by GC-MS and confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. <sup>b</sup> Mainly *E*-2M2BN and small amounts of *Z*-2M2BN and *cis*-2PN.

however, that in the case of the tBuppf ligand, which contains alkyl and aryl substituents on the phosphorus, the yield and selectivity to the linear product was affected very little compared to dppf.

When ZnCl<sub>2</sub> was used as cocatalyst, the activity of these catalytic systems was affected, as indicated in Table 2. Again, as mentioned above, the ligands bearing alkyl substituents on the phosphorus atoms gave low performances (reaching total conversion at 144 h), the dppf-N system being the least affected, yet producing mainly undesirable isomers (100% conv 15 h, entry 6, Table 2). On reaching equilibrium, the selectivity of the Ni-tBuppf/ZnCl<sub>2</sub> system for 3PN was superior to that of the Ni-dppf/ZnCl<sub>2</sub> system, with 70% 3PN being attained with the use of tBuppf (entry 3, Table 2), while only 54% yield was obtained with dppf (entry 1, Table 2). Similarly, the use of Ni-dipf/ZnCl<sub>2</sub> and Ni-dppf-N/ZnCl<sub>2</sub> produced mainly the *E*-2M2BN isomer (entries 5 and 6).

In contrast with the Lewis acid ZnCl<sub>2</sub>, the results using BEt<sub>3</sub> as cocatalyst produced in general slightly more active catalytic systems (see Supporting Information Table S-1). The most active of these series was the Ni-dppf-N system/BEt<sub>3</sub> (entries 7 and



**Figure 2.** Structure of complex 1 at the 50% probability level. Crystallization solvent and hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond distances [Å]: Ni–P1 (2.1789(19)), Zn–P2 (2.452(2)), Ni–C32 (2.012(8)), Ni–C33 (2.013(9)), Ni–C34 (2.073(9)), Ni–C31 (1.859(8)), C32–C33 (1.36(2)), C33–C34 (1.418(14)), C34–C35 (1.419(14)), N–C31 (1.157(8)). Selected angles [deg]: P1–Ni–C32 (93.6(3)), P1–Ni–C31 (99.5(2)), C31–Ni–C32 (94.5(4)), P2–Zn–N (105.07(17)), N–Zn–Cl1 (108.24(17)), N–Zn–Cl2 (104.01(18)).

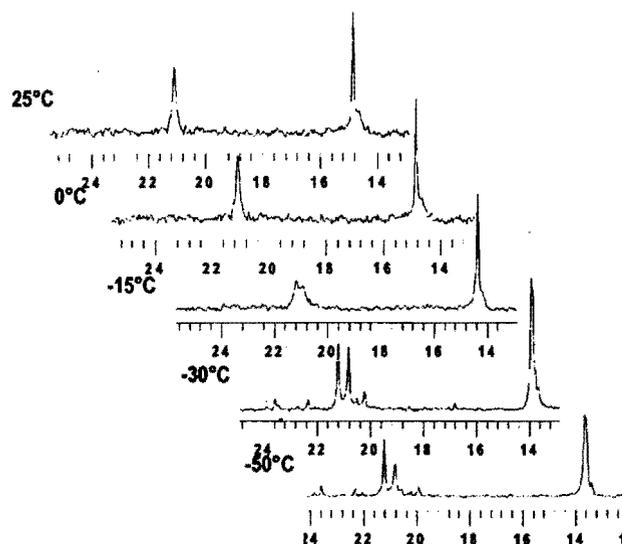
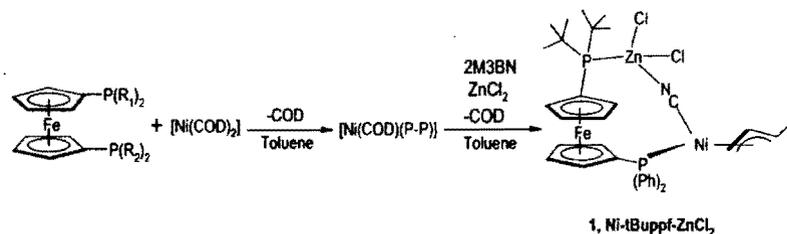
8), which is very similar to the Ni-dppf-N/ZnCl<sub>2</sub> system. An interesting feature was the increase in selectivity to 3PN with the tBuppf ligand and BEt<sub>3</sub>, which contains both types of electronic properties on the P-donor atoms ( $\sigma$ -donor and  $\pi$ -acceptor ligand) (entry 4), giving an 80% yield of 3PN. Again, when only alkyl substituents on the phosphorus atoms are present, the selectivity favors the formation of *E*-2M2BN and only 5% of the linear product was obtained (entry 6).

The reaction of [Ni(COD)(P–P)] (P–P = tBuppf) with an equimolar ratio of 2M3BN/ZnCl<sub>2</sub> produced an orange solution. After reaction (30 min), the solvent was evaporated and an orange solid was isolated for complex 1, Ni-tbuppf-ZnCl<sub>2</sub>, in very high yield (89% isolated) (Scheme 1).

Crystals of complex 1 suitable for single-crystal X-ray diffraction studies<sup>16</sup> were obtained by vapor diffusion of hexane/toluene system. The molecular structure of complex 1 is depicted in Figure 2. The structure shows that for the tBuppf ligand only the phosphorus bearing the phenyl substituents is coordinated to the nickel center, while the phosphorus bearing the alkyl substituents is coordinated to the zinc atom. The latter is also bonded to the nitrogen of the –CN ligand, bridging

(16) Crystallographic data deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC 644364. C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>FeNiP<sub>2</sub>Zn; fw 836.54; 0.21 × 0.17 × 0.13 mm; monoclinic; *P*2(1)/*c*; *a* = 19.301(3) Å, *b* = 9.7826(19) Å, *c* = 20.697(4) Å,  $\alpha$  = 90°,  $\beta$  = 103.064(4)°,  $\gamma$  = 90°; *V* = 3806.7(12) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; *R*<sub>calcd</sub> = 1.460 Mg m<sup>-3</sup>; abs coeff 1.743 mm<sup>-1</sup>; wavelength 0.71073 Å; temp 100(2) K;  $\theta$  range 1.08 to 25.01°; reflns collected 17 794 independent 6670 [*R*(int) = 0.0684]; data/restraints/parameters 6670/8/44; final *R* indices [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)] *R*1 = 0.0740, *wR*2 = 0.1501; *R* indices (all data) *R*1 = 0.1016, *wR*2 = 0.1627; largest diff peak and hole 1.463 and –0.636 e Å<sup>-3</sup>; full-matrix least-squares on *F*<sup>2</sup>.

Scheme 1

Figure 3. VT  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR for complex **1**.

through the carbon atom to the nickel center, forming a hetero-trimetallic macrocycle. To the best of our knowledge, this is the first structure in which a Lewis acid used in the isomerization reaction of 2M3BN appears simultaneously bonded to the  $-\text{CN}$  moiety and to the P-donor ligand in a bridging fashion, despite the fact that several LA/nickel-cyano X-ray structures have been reported;<sup>4,14,17</sup> particularly in our group we had previously structurally characterized related nickel compounds where both phosphorus atoms of the phosphinoferrrocene ligand coordinate to nickel.<sup>14</sup> Consequently, the current structure provides evidence for hemilability at the phosphine ligand, presumably switching from a dicoordinated phosphine at the nickel center to a monocoordinated one during the actual catalytic isomerization process in solution. The geometry around the Ni center in **1** is square-planar, while being tetrahedral around the Zn atom. Full comparisons with other structures cannot be established due to the disorder displayed by the allyl moiety. The bond distances and angles are in general similar to those observed in the closely related square-planar Ni allyl complex  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ,<sup>17</sup> although most of the nickel-carbon distances in the allyl fragment in complex **1** (Ni-C32 (2.012(8)), Ni-C33 (2.013(9)), Ni-C34 (2.073(9) Å) are slightly shorter than those in  $[\text{Ni}(\text{dppb})(\eta^3\text{-1Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN})]$  (2.064(6), 1.970(6), 2.130(6) Å),<sup>2</sup>  $[\text{Ni}(\text{DPEphos})(\eta^3\text{-1-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN-ZnCl}_2\cdot\text{EtOH})]$  (2.067(3), 2.000(3), 2.148(3) Å),<sup>4</sup> and  $[\text{Ni}(\text{dpp})(\eta^3\text{-1Me-C}_3\text{H}_4)(\text{CN-BEt}_3)]$  (2.075(4), 2.007(5), 2.150(5) Å).<sup>14</sup>

The structure depicted for complex **1** corresponds to the *syn* allyl isomer. This complex showed a high selectivity for

formation of 3PN during the isomerization of 2M3BN in solution, and consequently, the hemilability of the coordinated ligand may play an important role around the Ni coordination sphere during the catalytic isomerization reaction. The role of the hemilabile ligand might be to allow substrates, products, and solvents to go in and out of the coordination sphere of the nickel center.

The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum for complex **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at room temperature showed two broad singlets at 21.1 and 14.8 ppm, assigned to two different phosphine groups present. VT-NMR experiments showed that at  $-30^\circ\text{C}$  the downfield singlet decoalesced, producing two sharp singlets at  $\delta$  21.2 and 20.8 and four small singlets nearby, at  $\delta$  23.6, 22.3, 20.5, and 20.2. The activation energy for this process was determined to be  $14.3\text{ kcal mol}^{-1}$ , which is  $1.6\text{ kcal mol}^{-1}$  smaller than those found in other closely related square-planar allyl complexes.<sup>17</sup> At  $-50^\circ\text{C}$ , the upfield resonance displayed two major resonances at  $\delta$  13.7 and 13.6. No further changes in the multiplicity for this signal were observed at  $-80^\circ\text{C}$  (Figure 3).

According to this evidence, the resonance at 21.1 ppm (at room temperature) was assigned to the aromatic phosphine moiety coordinated to the nickel center in **1**, the signals at 21.2 and 20.8 ppm (at  $-30^\circ\text{C}$ ) being associated with the *syn* and *anti* allyl isomers and the small additional signals attributed to other species involved in the isomerization process. The signal at 14.8 ppm (also at room temperature) was assigned to the dialkyl phosphine moiety bonded to the zinc center; that at low temperature hardly provided a distinctive difference between the *syn* and *anti* allyl isomers. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum for **1** at room temperature displayed one broad signal for each proton in the allyl moiety:  $\delta$  5.38 (CH central), 3.19 (CHMe), 2.0 ( $\text{CH}_2$ ), and 1.22 ( $\text{CH}_3$ ). The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  confirmed the identity of the allyl ligand in **1**; NMR signals were found at  $\delta$  116.7 (CH central), 91.1 (CHMe), 61.6 ( $\text{CH}_2$ ), and 18.8 ( $\text{CH}_3$ ) and the CN ligand at  $\delta$  151, all of them broad.

The catalytic isomerization of 2M3BN in the presence of  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  and bis-phosphinoferrrocene ligands containing aromatic substituents on the phosphorus donor atom ( $\sigma$ -donor/ $\pi$ -acceptor substituents) was found to yield linear 3PN as the major product of the reaction. The use of alkyl substituents on the phosphorus atom ( $\sigma$ -donor substituents) was found to dramatically decrease the selectivity to this product.

The use of Lewis acids such as  $\text{ZnCl}_2$  as cocatalyst, combined with the presence of phenyl-phosphine donor atoms, highly decreases the activity and causes a significant drop in the selectivity to 3PN. The same decrease in selectivity was observed on having only  $\sigma$ -donor substituents on the phosphine. The use of phosphines combining both types of substituents (i.e.,  $\sigma$ -donor and  $\sigma$ -donor/ $\pi$ -acceptor) increases the selectivity to 3PN with only slight variations in the overall activity of the catalytic system. Allyl species were found to be

(17) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627.