



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS

REACTIVIDAD DE NITRILFURANOS CON NÍQUEL (0)

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ILNETT UZI GARCÍA VENTURA

TUTOR

DR. JUVENTINO J. GARCÍA ALEJANDRE

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM MÉXICO , D.F., 2015



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.

*Dedicada a mi amiga y hermana, Esperanza Espino,
que aún con la obscuridad que hubo en su vida,
me enseñó que siempre hay que luchar y brillar en la vida.*

Te quiero.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de México, por mi formación a lo largo de todos estos años y a la Facultad de Química, por haberme brindado la mejor experiencia estudiantil.

Al Dr. Juventino J. García Alexandre, por su gran contribución a mi formación y fortalecimiento académico y personal. Gracias por la paciencia y el tiempo que me fue dedicado. A la Dra. Alma Areválo Salas, por su invaluable afecto y amistad. Gracias por todas las experiencias compartidas, tanto académicas como personales.

A mi mejor amigo, Luis Ángel Martínez, por tantos años de comprensión, amistad y peleas. Gracias por siempre tener un buen consejo para mí en los tiempos difíciles y recordarme en los tiempos felices que hay que mantener los pies en la tierra. A mi amigo Ulrich Briones, quién siempre fue una excelente compañía y un gran amigo con el cuál pude desahogar mis mayores temores. Gracias.

A mis personas favoritas Saray Oliveros y Jorge Garduño, por su invaluable cariño y su siempre oportunas discusiones que alegraron más de un día durante estos años, sin los cuáles no tendría ni historias alocadas que valiera la pena contar ni kilos que debería perder.

A mis también amigos Nahury Castellanos y Daniel Zurita, excelentes personas que me enseñaron grandes lecciones de vida además de nuevo vocabulario en español. Los quiero. A mis compañeros de laboratorio 304 Carmen Ortiz, Elia Islas, Nora Pérez, Tamara Jurado y Javier Pérez.

A mis padres, Ariel García y Judith Ventura a quienes les debo la persona en la que me he convertido, gracias por mi educación y por su cariño. A mis abuelos Constantino García, Alejo Ventura, Remedios Aquino y Elsa Mateos, por que con la sabiduría que los años brinda, siempre supieron guiarme adecuadamente a través de mi camino.

Al Conacyt, por la beca No. 293314 otorgada para los estudios de maestría y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la participación en el evento "QUIMIUNAM 2015". A los proyectos DGAPA-UNAM IN-210613 y CONACYT 178265 por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto.

Abreviaturas

atm: atmósfera.

COD: 1,5-Ciclooctadieno.

D: Debyes.

dippe: Di-isopropilfosfino-etano por sus siglas en inglés.

dippeO₂: O=P(iPr₂)-CH₂-CH₂-(iPr₂)P=O.

dmpe: Di-metilfosfino-etano por sus siglas en inglés.

NBR: Goma de Nitrilo Butadieno por sus siglas en inglés.

OTf⁻: Ión Triflato.

PCy₃: Triciclohexilfosfina.

TsOH: Ácido *p*-toluensulfónico.

RMN-¹H: Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

RMN-³¹P{¹H}: Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31 desacoplada de protón.

RMN-¹³C{¹H}: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 desacoplada de protón.

Índice general

1	Antecedentes	3
1.1	Heterociclos de 5 miembros con un heteroátomo	3
1.1.1	Estructura	3
1.1.2	Coordinación de furanos a centros metálicos	5
1.2	Nitrilos	12
1.2.1	Estructura	12
1.2.2	Tipos de coordinación	13
1.3	Activación de enlaces C-CN	17
1.3.1	Uso de complejos de Ni(0) en la activación de enlaces C-CN	21
1.3.1.1	Reactividad de cianotiofeno con Ni(0)	33
2	Objetivos	37
3	Hipótesis	39
4	Resultados y Discusión	40

4.1	2-Furonitrilo	40
4.1.1	Reactividad estequiométrica respecto a níquel entre el complejo [(dippe)NiH] ₂ (1) y 2-furonitrilo (2), a temperatura ambiente. Experimento A.	40
4.1.2	Reactividad estequiométrica respecto a níquel entre el complejo [(dippe)NiH] ₂ (1) y 2-furonitrilo (2). Estudio de Termólisis del Experimento A.	50
4.1.3	Reactividad entre el complejo [(dippe)NiH] ₂ (1) y 2-furonitrilo (2), en presencia de exceso de 2 a temperatura ambiente. Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)(2-C ₄ H ₃ O)]. Experimento B.	60
4.1.4	Reactividad en presencia de un exceso de 2 y a temperatura ambiente. Reacción en presencia de H ₂ O. Experimento C.	68
4.1.5	Termólisis del complejo aislado [(dippe)Ni(CN)(2-C ₄ H ₃ O)] (8)	73
4.2	3-Furonitrilo	80
4.2.1	Reactividad entre el complejo [(dippe)NiH] ₂ (1) y 3-furonitrilo (20), en presencia de exceso de 20 a temperatura ambiente. Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)(3-C ₄ H ₃ O)].	80
4.2.2	Termólisis del complejo aislado [(dippe)Ni(CN)(3-C ₄ H ₃ O)] (22)	86
5	Resumen y conclusiones	90
6	Sección Experimental	93

6.1	Consideraciones Generales	93
6.2	Reactividad estequiométrica respecto a níquel entre el complejo [(dippe)NiH] ₂ (1) y 2-furonitrilo (2), a temperatura ambiente. Experimento A.	94
6.3	Reactividad estequiométrica respecto a níquel entre el complejo [(dippe)NiH] ₂ (1) y 2-furonitrilo (2). Estudio de Termólisis del Experimento A	95
6.4	Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)] ₂ (12).	96
6.5	Síntesis independiente del complejo [(dippe)Ni(CN) ₂] (10).	96
6.6	Síntesis del complejo [(dippe)Ni(COD)] (16). y reactividad en presencia de 10.	97
6.7	Reactividad en proporciones estequiométricas entre [(dippe)Ni(COD)] (16) y [(dippe)Ni(CN) ₂] (10). Termólisis.	98
6.8	Reactividad entre el complejo [(dippe)NiH] ₂ (1) y 2-furonitrilo (2), en presencia de exceso de 2 a temperatura ambiente. Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)(2-C ₄ H ₃ O)]. Experimento B	98
6.9	Obtención de los cristales del compuesto [(dippe)Ni(CN)(2-C ₄ H ₃ O)], (8).	99
6.10	Reactividad en presencia de un exceso de 2 y a temperatura ambiente. Reacción en presencia de H ₂ O. Experimento C	100
6.11	Termólisis del compuesto [(dippe)Ni(CN)(2-C ₄ H ₃ O)], (8).	101
6.12	Reactividad entre el complejo [(dippe)NiH] ₂ (1) y 3-furonitrilo (20), en presencia de exceso de 20 a temperatura ambiente. Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)(3-C ₄ H ₃ O)].	101

6.13 Obtención de los cristales del compuesto [(dippe)Ni(CN)(3-C ₄ H ₃ O)], (21).	102
6.14 Termólisis del compuesto [(dippe)Ni(CN)(3-C ₄ H ₃ O)], (21).	103
A Espectros de RMN	104
B Cromatogramas y espectros de Masas	112
Bibliografía	122

REACTIVIDAD DE NITRILFURANOS CON NÍQUEL (0)

Resumen

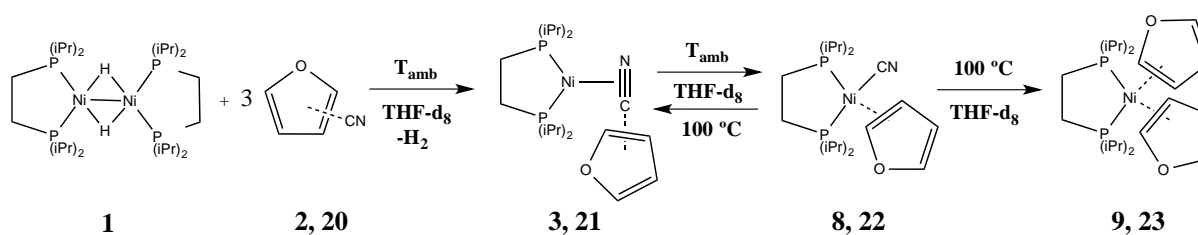
En los últimos años, se han reportado un número considerable de catalizadores homogéneos basados en diversos metales de transición capaces de lograr la activación C-C.^[1-4]

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado anteriormente la reactividad general de nitrilos aromáticos^[5] y heteroaromáticos^[6] en presencia de especies organometálicas de Ni(0); sistemas que han podido ser extendidos a su uso catalítico en la síntesis en un solo paso de trisfenilimidazoles.^[7]

En el presente trabajo, se evaluó la reactividad entre la especie $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ (**1**) el 2-furonitrilo y 3-furonitrilo (**2**, **20**) a temperatura ambiente, usando como disolvente THF- d_8 , (**Figura 0.1**).

De manera general, se encontró que la reacción principal de estos nitrilos en presencia de (**1**) es la adición oxidativa del enlace C-CN, donde los complejos coordinados de manera η^2 al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ solo pudieron ser caracterizados por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (especies que de acuerdo a los informes en el área, son precursoras de la activación C-CN en nitrilos aromáticos) [**3**, **21**].

Los complejos de Ni⁺² formados como el resultado de esta activación fueron completamente caracterizados mediante RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H}, además de haberse obtenido la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal de cada isómero, (**8**, **22**). También se realizó la termólisis de los complejos **8** y **22** para evaluar, entre otras cosas, la posible reversibilidad de la reacción de adición oxidativa. Finalmente, se encontró que la reacción de activación C-CN es reversible a 100 °C para los complejos **8** y **22**, (Figura 0.1).



Esquema 0.1: Reactividad general de nitrilfuranos con el complejo [(dippe)NiH]₂ (**A**).

Introducción

La química organometálica constituye una de las ramas más vanguardistas de la química inorgánica, siendo plausible a través de ésta, la creación de nuevos protocolos de síntesis que renuevan la química orgánica tradicional. Desde el descubrimiento del catalizador de Wilkinson,^[8] el cual dio lugar a una de las mayores aportaciones de esta área de la química a la industria, hasta las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio, merecedoras del Premio Nobel de Química en el 2010,^[9,10] el desarrollo de nuevos catalizadores y el uso de los ya existentes es, además, de gran importancia en la síntesis de nuevas moléculas orgánicas.

El desarrollo de estos nuevos protocolos y nuevas moléculas implica entender el funcionamiento de sistemas químicos sencillos. En los últimos años, la activación de una variedad de enlaces σ tales como enlaces C-H, C-F, C-S y C-C, típicamente enlaces muy fuertes e inertes, ha sido un tema de suma relevancia en este ámbito y se ha podido llevar a cabo de una manera exitosa mediante el uso de complejos organometálicos en fase homogénea basados en diversos metales de transición.^{[11][12]}

En particular, aunque la activación de enlaces C-CN de nitrilos (alquílicos o aromáticos) mediada por estos complejos ha sido documentada desde hace algunos años,^[4,13,14] la aplicación de este tipo de activación es relativamente escasa, aún cuando esta pudiera conducir a la funcionalización selectiva del enlace $\text{-C}\equiv\text{N}$ ó a la introducción de este grupo funcional en diversos compuestos de manera más eficiente y selectiva.^[13-16]

En el presente trabajo, se evaluó la reactividad entre la especie $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ (**1**) el 2-furonitrilo y 3-furonitrilo a temperatura ambiente, usando como disolvente THF- d_8 . De manera general, se encontró que la reacción principal de estos nitrilos en presencia de (**1**) es la adición oxidativa del enlace C-CN, donde los complejos coordinados de manera η^2 al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ solo pudieron ser caracterizados por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (especies que de acuerdo a los informes en el área, son precursoras de la activación C-CN en nitrilos aromáticos). Los complejos de Ni^{+2} formados como el resultado de esta activación fueron completamente caracterizados mediante RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, además de haberse obtenido la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal de cada isómero. También se realizó la termólisis de los complejos anteriores para evaluar, entre otras cosas, la posible reversibilidad de la reacción de adición oxidativa. Finalmente, se encontró que la reacción de activación C-CN es reversible a $100\text{ }^\circ\text{C}$ los dos isómeros.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Heterociclos de 5 miembros con un heteroátomo

1.1.1 Estructura

Los principales representantes de esta familia de heterociclos son el pirrol, el tiofeno y el furano, cuyas estructuras y momentos dipolares (en Debyes) se muestran en la **Figura 1.1**. Estos compuestos aparecieron por primera vez en la literatura química en 1857, 1870 y 1883 respectivamente.^[17]

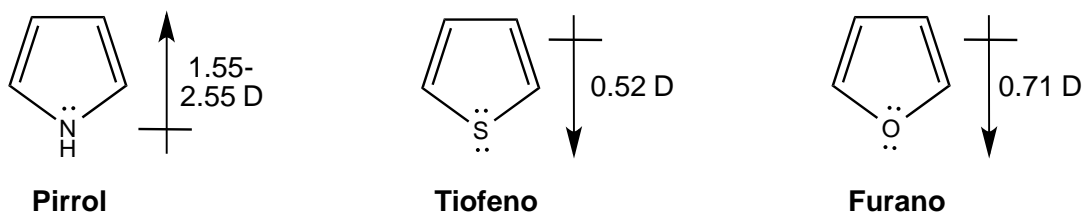


Figura 1.1: Principales sistemas heteroaromáticos de 5 miembros

Al igual que el benceno, estos heterociclos son compuestos planos que cumplen la regla de Hückel,¹ es decir, son aromáticos y como tales poseen cierta energía de estabilización² y experimentan reacciones de sustitución en lugar de reacciones de adición (con algunas excepciones).

El sistema aromático de 6 electrones π de estos compuestos se completa gracias a la inclusión de un par de electrones del heteroátomo en el sistema π del anillo (en el caso del azufre y del oxígeno, queda un par electrónico extra disponible que se encuentra localizado en un orbital híbrido sp^2 en el plano del anillo), como se ejemplifica en la **Figura 1.2** para el caso del furano.

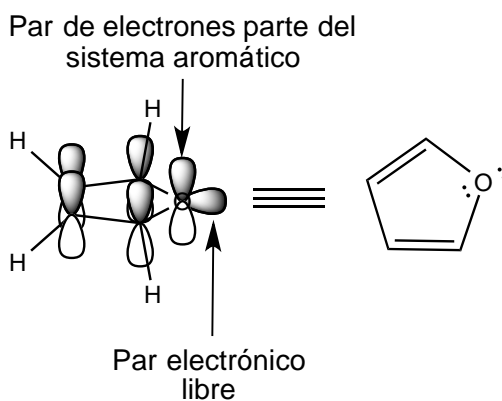


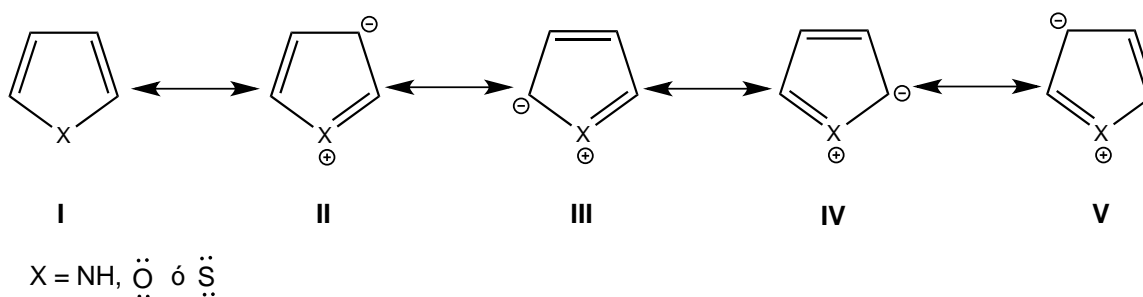
Figura 1.2: Estructura electrónica del furano

Estos tres heterociclos son moléculas isoelectrónicas al anión ciclopentadienilo, pero eléctricamente neutras. En cualquiera de los casos, la presencia del átomo de

¹Esta regla establece que el fenómeno de aromaticidad se observa en sistemas cíclicos conjugados y planos que posean $4n+2$ electrones π en donde $n= 1, 2, 3...$

²Para el benceno, por ejemplo, esta energía de estabilización es la diferencia de energías entre el estado basal del benceno y del hipotético 1, 3, 5-ciclohexatrieno.

nitrógeno, oxígeno o azufre como parte del anillo hace que, en comparación con el ión ciclopentadienilo, estos heterociclos posean 5 estructuras mesoméricas no equivalentes, representadas en el **Esquema 1.1**.

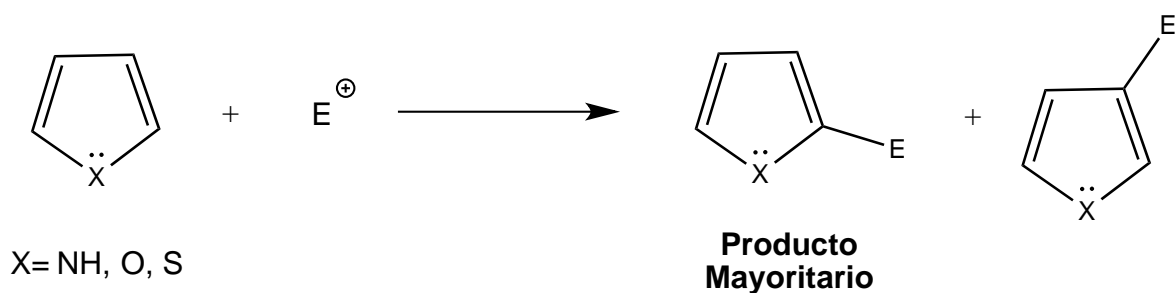


Esquema 1.1: Estructuras mesoméricas generales para los heterociclos de 5 miembros con un heteroátomo.

Estas formas no contribuyen en la misma magnitud a la resonancia total de la molécula, siendo el orden de importancia: **I > III, IV > II, V**.

1.1.2 Coordinación de furanos a centros metálicos

El furano, al igual que el pirrol y el tiofeno, se considera un sistema excesivo en electrones π (6 electrones π en un arreglo cíclico de 5 átomos). Por lo tanto, estos sistemas son típicamente susceptibles a sustituciones electrofílicas y no experimentan reacciones de sustitución nucleofílica. La reacción de un electrófilo con estos compuestos se lleva a cabo selectivamente en la posición α del anillo, a menos que esta posición se encuentre bloqueada, en cuyo caso la sustitución se lleva a cabo en la posición β , (**Esquema 1.2**).



Esquema 1.2: Esquema general de la sustitución electrofílica aromática en heterociclos de 5 miembros con un heteroátomo.

Los furanos son los compuestos menos aromáticos de los heterociclos de 5 miembros con un heteroátomo para los cuáles las energías de estabilización aromática son: tiofeno= 122 kJ/mol, pirrol= 90 kJ/mol y furano= 68 kJ/mol.^[18] Químicamente se asemejan mucho a los 1,3-dienos: llevan a cabo reacciones de sustitución electrofílica preferentemente en la posición α y reacciones de Diels-Alder.^[19]

Aunque de acuerdo con su estructura, el furano se clasifica como un ligante excesivo en electrones π , en general no es propenso a formar complejos π con compuestos de metales de transición. Uno de los complejos reportados que presenta el fragmento furano coordinado de manera η^5 es la especie $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}$, estructura que se muestra en la **Figura 1.3**.^[20]

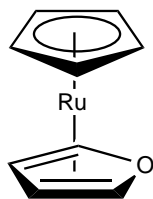
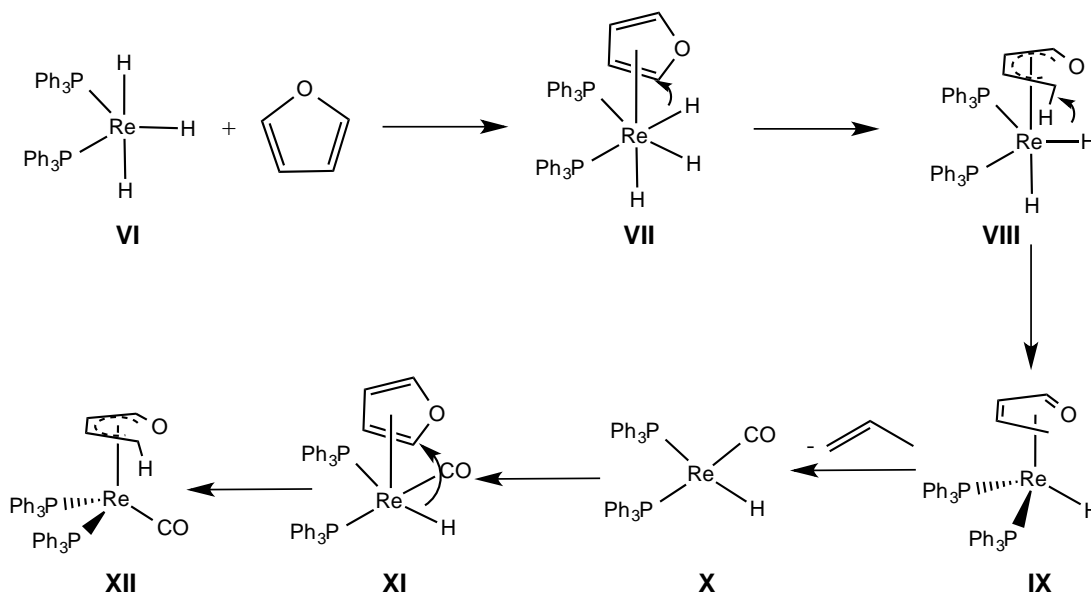


Figura 1.3: Primer complejo reportado que posee furano como ligante η^5

En casos muy particulares, la interacción de la molécula de furano con complejos organometálicos que posean hidruros en la esfera de coordinación da lugar a la formación de complejos que resultan de la apertura del anillo heteroaromático. Un ejemplo es el caso del complejo $\text{ReH}_3(\text{PPh}_3)_2$, el cual provoca la ruptura del enlace C-O y la formación de especies 1-oxapentadienilo, a través de la hidrogenación del heterociclo. El mecanismo propuesto para esta reacción se muestra en el **Esquema 1.3**, el cual esta basado en la caracterización por rayos X del complejo **XII**.^[21]



Esquema 1.3: Mecanismo propuesto para la activación del enlace C-O en furanos.^[21]

Los complejos 1-Oxapentadienil son escasos y a la fecha se cuenta con un número limitado de ejemplos caracterizados.^[22-31] El reporte de Baudry y colaboradores es el único ejemplo caracterizado en el que el ligante oxapentadienil proviene de la ruptura del enlace C-O del anillo de furano. Generalmente, el ligante oxapentadienil se introduce en la esfera de coordinación en presencia de metales alcalinos (como potasio, por ejemplo) a partir de complejo metálicos precursores que posean inicialmente ligantes halogenuro^[26,28] o mediante la reducción *in situ* del centro metálico en presencia de Zn para la posterior coordinación de cetonas α - β , insaturadas.^[24]

La coordinación κ^1 a través del par electrónico libre del oxígeno es poco frecuente. En el año 2011, Y. Aritake y colaboradores reportaron el primer complejo caracterizado por difracción de rayos X, donde el fragmento furano aparece coordinado a través del átomo de oxígeno a un complejo tiosemicarbazólico de Ni(II),^[32] estructura que se muestra en la **Figura 1.4**.

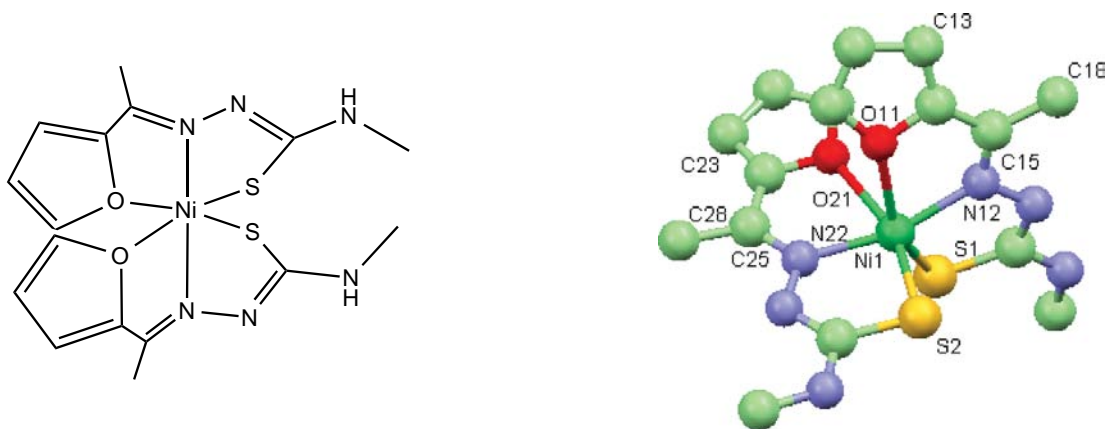


Figura 1.4: Primer complejo reportado κ^1 -furan.

Por otro lado, el modo de coordinación más frecuente para los furanos es la coordinación a través de uno de los enlaces dobles del anillo heteroaromático, η^2 , coordinación que se describe bajo el modelo propuesto por Chat-Dewar-Duncanson. [33,34]

En este tipo de coordinación, el ligante actúa en primera instancia como base, donando densidad electrónica π a un orbital d_σ vacío del metal a través de la doble ligadura, de tal manera que los electrones quedan deslocalizados sobre los átomos de carbono y el metal. A su vez, el metal retrodona densidad electrónica desde un orbital d_π al orbital π^* de la doble ligadura, como se ejemplifica en la **Figura 1.5**. Debido a la población de orbitales de antienlace en el furano, el orden de enlace decrece y esto promueve la pérdida de aromaticidad, lo cuál es una herramienta de gran utilidad en la funcionalización de esta molécula.

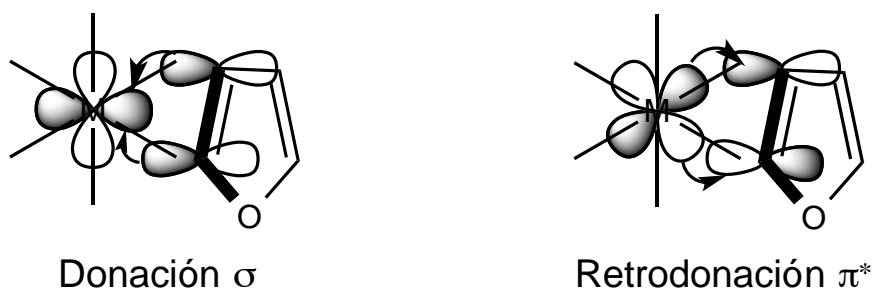


Figura 1.5: Coordinación de la molécula de furano a un metal de transición e interacción entre los orbitales

De acuerdo a lo anterior, este tipo de coordinación está favorecida para compuestos de metales de transición en bajo estado de oxidación. Actualmente, existen complejos

reportados para metales como Os(II),^[35] Re(I)^[36] y Mn(I),^[37] siendo los complejos de Osmio los más estudiados.^[38] Algunos ejemplos de complejos metálicos que presentan un ligante furano con este tipo de coordinación se muestran en la **Figura 1.6**.

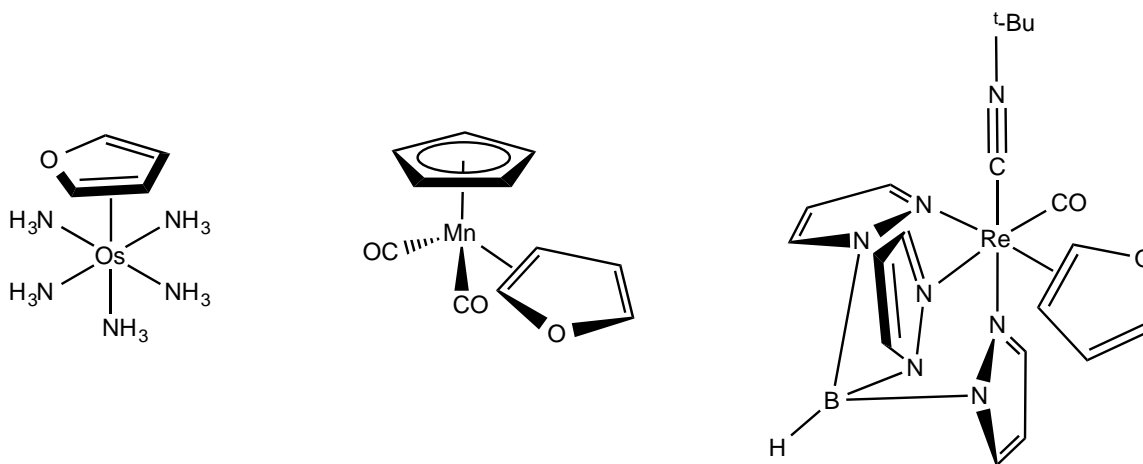
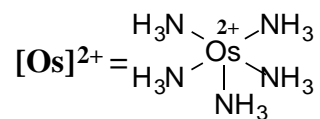
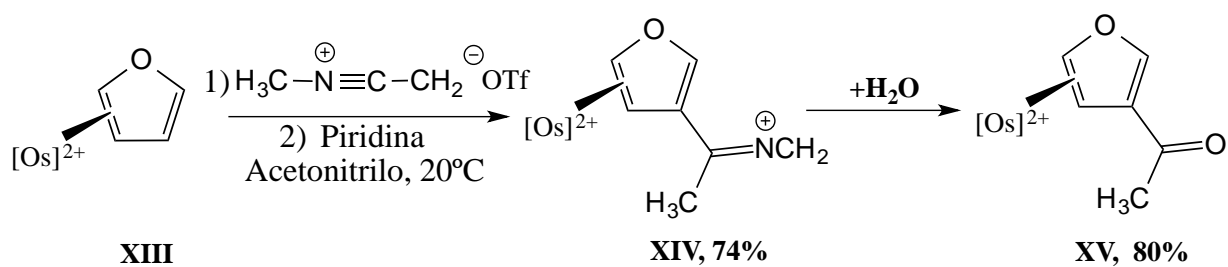


Figura 1.6: Ejemplos de complejos con un ligante furano η^2

La coordinación del furano a centros metálicos es de gran utilidad en la funcionalización selectiva en la posición β , que para los furanos libres es la menos favorecida, a menos que la posición α se encuentre bloqueada.

Por ejemplo, la reacción del complejo **XIII** con triflato de *N*-metil-acetonitrilo en acetonitrilo como disolvente da lugar al complejo **XIV**, resultado de la sustitución electrofílica del anillo del furano en la posición 3. Mediante una posterior hidrólisis, el complejo **XIV** da lugar al **XV**, obteniéndose el acetilfurfural en rendimientos buenos, (**Esquema 1.4**).^[35]



Esquema 1.4: Sustitución electrofílica aromática regioselectiva en furano coordinado.

1.2 Nitrilos

1.2.1 Estructura

Los nitrilos libres presentan una geometría lineal para el fragmento R -C≡N, que concuerda con la hibridación sp asignada a los átomos de carbono y de nitrógeno, (**Figura 1.7, derecha**). El par libre del nitrógeno reside en un orbital híbrido sp paralelo al enlace σ C-N. Los dos enlaces π de esta molécula se establecen entre dos pares de orbitales p ortogonales entre sí situados en cada átomo involucrado, como se muestra en la **Figura 1.7, izquierda**.

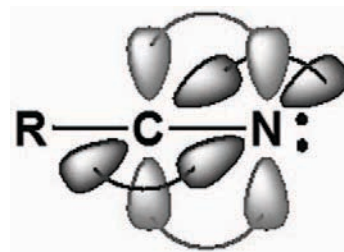
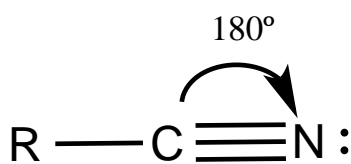


Figura 1.7: Izq.: Geometría de los nitrilos. Der.: Enlace π en los nitrilos.

Como resultado de lo anterior, el enlace C≡N consiste en un enlace σ rodeado por una nube π de forma cilíndrica. Esto confiere a este grupo funcional ciertas particularidades. Por ejemplo, este puede interactuar con sistemas π adyacentes independientemente de su orientación y además, una consecuencia importante debida a la forma de este enlace es que el grupo -CN es mucho más pequeño que otros grupos electroattractores, como el -NO₂ o el -CF₃, siendo muy parecido en tamaño al -Cl, (**Figura**

1.8). Por tanto, la mayoría de los compuestos pueden llegar a ser polisustituídos con grupos -CN sin problemas estéricos.^[39]

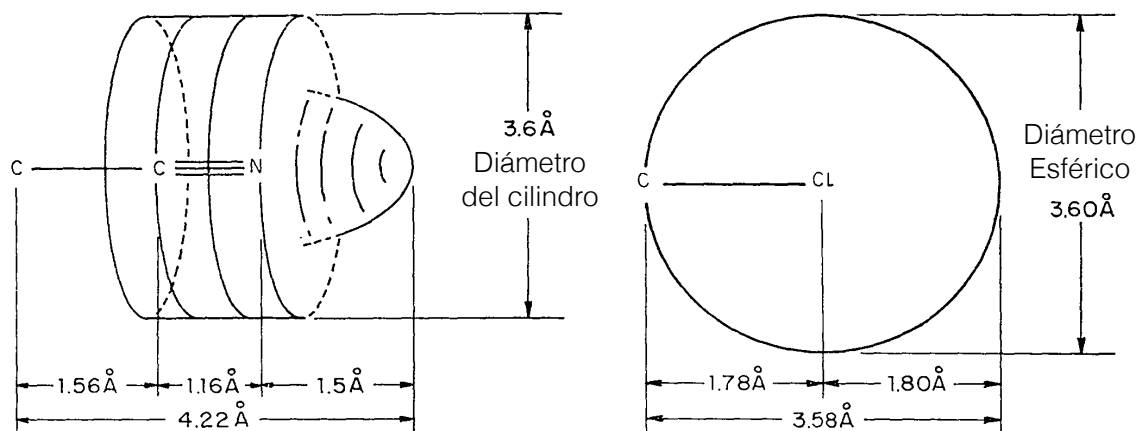


Figura 1.8: Tamaño y forma de los sustituyentes -CN (izquierda) y -Cl (derecha).^[39]

1.2.2 Tipos de coordinación

Los complejos de nitrilos son utilizados como materias primas, ya que debido a su débil carácter como donadores σ y aceptores π , pueden ser reemplazados de la esfera de coordinación con cierta facilidad y servir como precursores de una gran variedad de compuestos de coordinación.^[40] En la **Figura 1.9**, se muestran los 3 tipos de coordinación que puede presentar el fragmento $-C\equiv N$.

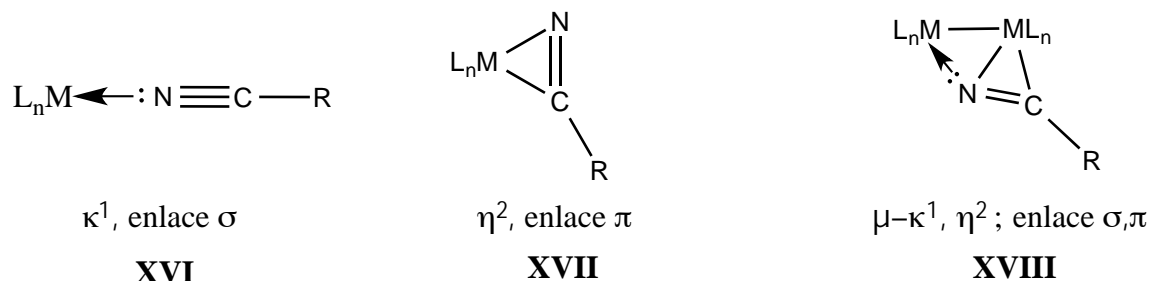


Figura 1.9: Modos de coordinación de los nitrilos.

La coordinación a través del par electrónico libre del nitrógeno (**XVI**) es la más común y conocida para estos ligantes, donde el ángulo M-N-C para la mayoría de los complejos es cercano a 180° , confirmando la coordinación terminal. Generalmente, este tipo de coordinación provoca un ligero aumento en la frecuencia de vibración del estiramiento del enlace $-C \equiv N$ en el IR, aunque existen casos donde esta frecuencia disminuye ($\sim 20-100 \text{ cm}^{-1}$) debido a la retrodonación de los orbitales d llenos del metal a los orbitales π^* del enlace triple. La coordinación tipo **XVI** se observa para compuestos de coordinación en donde el metal presenta estados de oxidación medios o altos, como en el complejo $[Ru(NH_3)_5(C_6H_5CN)]^{+2}$.^[41]

El modo de coordinación η^2 (**XVII**) está favorecido para complejos de metales de transición con una capacidad importante de retrodonación (en bajos estado de oxidación y en presencia de ligantes electrodonadores). En consecuencia, esta coordinación está generalmente acompañada por una fuerte disminución en la frecuencia de estiramiento del enlace $-C \equiv N$ coordinado ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ o más) respecto al nitrilo libre.

Los datos estructurales de estos compuestos muestran que el ángulo N-C-C se encuentra entre 128° - 141° y la distancia de enlace N-C entre 1.22 - 1.27\AA , distancia típicas para enlaces dobles π , lo cuál indica un carácter importante sp^2 en el enlace coordinado -CN.

Por último, la coordinación (**XVIII**) es muy común cuando los nitrilos interactúan con sistemas metálicos binucleares o polinucleares en donde estos ligantes se encuentra coordinados por el par de electrones libre del nitrógeno de manera σ a un metal y coordinado de manera η^2 a otro metal. En la mayoría de los casos donde se presenta esta coordinación, el ángulo N-C-C se encuentra significativamente doblado (~ 127 - 135°) y el enlace C-N presenta una distancia de $\sim 1.25\text{\AA}$, valores que concuerdan con los esperados para una disminución del orden de enlace del nitrilo, como en el caso del modo de coordinación (**XVII**). En la **Figura 1.10** se muestran ejemplos de cada uno de los tipos de coordinación arriba mencionados.^[42-44]

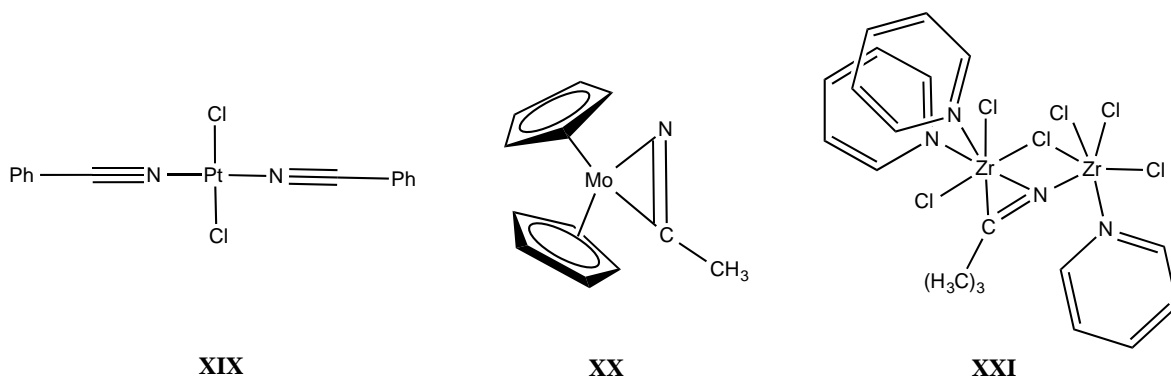


Figura 1.10: Ejemplos de los tipos de coordinación de nitrilos.^[42-44]

Gracias a la coordinación del fragmento $\text{-C}\equiv\text{N}$ a un centro metálico, las funcionalizaciones sobre esta insaturación como adiciones nucleófilas,^[39,40,45,46] adiciones electrofílicas,^[47] o cicloadiciones [2+3],^[47,48] que dan lugar a la formación de nuevos enlaces C-C, C-O, C-N, suelen llevarse a cabo bajo condiciones menos severas y con mayor selectividad, en comparación con las reacciones que no involucran una activación del enlace triple. Estas metodologías han cobrado gran importancia en años recientes, y a la fecha se conoce un número importante de aplicaciones.^[49]

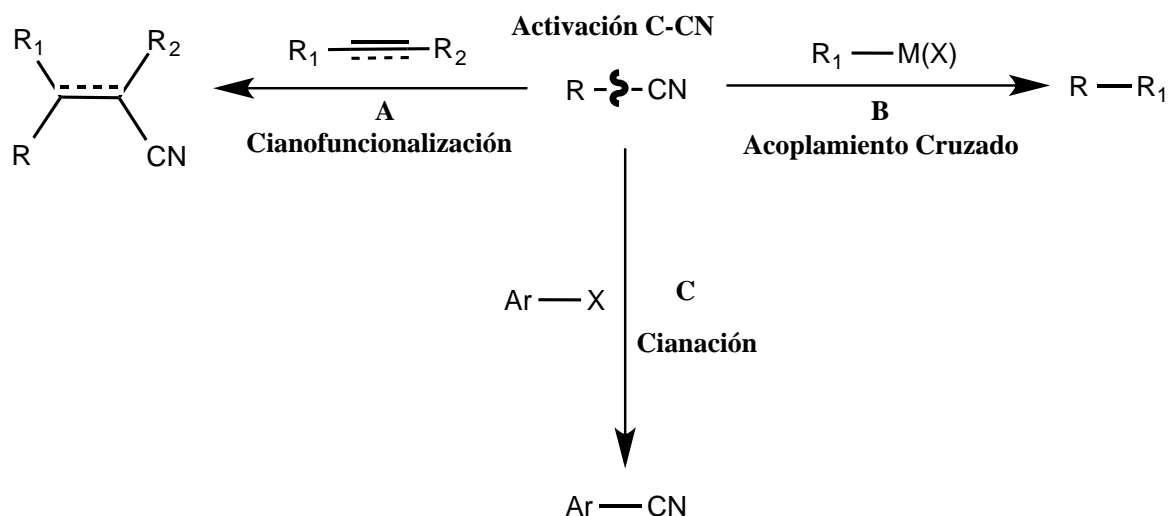
1.3 Activación de enlaces C-CN

Debido a que el enlace C-C es el tipo de enlace más común y abundante en los compuestos orgánicos presente en la principal fuente de energía del siglo XXI (el petróleo), una eficiente activación de este tipo de enlaces puede conducir a la conversión de moléculas tradicionalmente inertes, pero abundantes, en materias primas de gran utilidad. La activación de estos enlaces en la presencia de complejos de metales de transición continúa siendo uno de los temas de frontera en la química organometálica.

El enlace C-CN es relativamente fuerte y estable, en comparación con diferentes enlaces C-X a los que generalmente se les adjudica una alta energía de disociación. Por ejemplo, las energías de disociación de enlace C-CN en moléculas como CH₃-CN, CH₂=CH-CN, HC≡C-CN y Ph-CN son de 121.1, 132.1, 152.1 y 132.7 kcal/mol, respectivamente. En comparación, las energías de disociación de enlaces C-X tales como Ph-F, Ph-Cl, Ph-Br Ph-I son 127.4, 97.3, 82.7 y 66.9 kcal/mol.^[50]

Una reacción de gran importancia que se puede llevar a cabo a partir de la coordinación de fragmento -C≡N a metales de transición en bajo estado de oxidación, es la activación del enlace C-CN, la cual en la mayoría de los casos se inicia mediante la coordinación η^2 del nitrilo.^[15] La ruptura selectiva de este tipo de enlaces mediante el uso de catalizadores de metales de transición es una transformación de gran importancia en síntesis orgánica, ya que a través de ésta los nitrilos se pueden utilizar con

diferentes propósitos sintéticos, (**Esquema 1.5**).^[50]



Esquema 1.5: Aplicaciones de la activación -C-CN de nitrilos en diferentes funcionalizaciones.

Por otro lado, la activación C-H es una reacción en competencia que se encuentra considerablemente favorecida sobre la activación C-C. Existen varios factores, principalmente cinéticos, que explican este comportamiento:^[51]

- La interacción del metal con el enlace C-H es estéricamente más fácil que con el enlace C-C
- La gran abundancia de enlaces C-H presentes en las moléculas, que disminuye la probabilidad de interacción del metal con los enlaces C-C.
- Una barrera de energía de activación considerablemente más grande para la adición oxidativa del enlace C-C en comparación con el enlace C-H, debido a que este último interactúa mejor con los orbitales del metal (**Figura 1.11**).

Termodinámicamente, la formación de dos enlaces relativamente débiles M-C (\sim 20-30 kcal/mol por enlace) a expensas de un enlace fuerte C-C (\sim 90 kcal/mol) no está favorecida y en disolución los enlaces M-H, en general, son más fuertes que los enlaces M-C en complejos alquil metálicos.

Además, comparando entre sí enlaces C-C, la interacción de los orbitales del metal disminuye conforme la hibridación de los carbonos involucrados, sp^n , aumenta en n , lo cuál hace la interacción con un enlace $C(sp^3)-C(sp^3)$ la menos favorable, ya que entre más grande sea el coeficiente n , mayor será la cantidad de sustituyentes adicionales en los carbonos (mayor impedimento estérico), y además los orbitales p puros presentes en carbonos con bajos valores de n están mejor orientados para la interacción inicial con el centro metálico,^[52] (**Figura 1.11**).

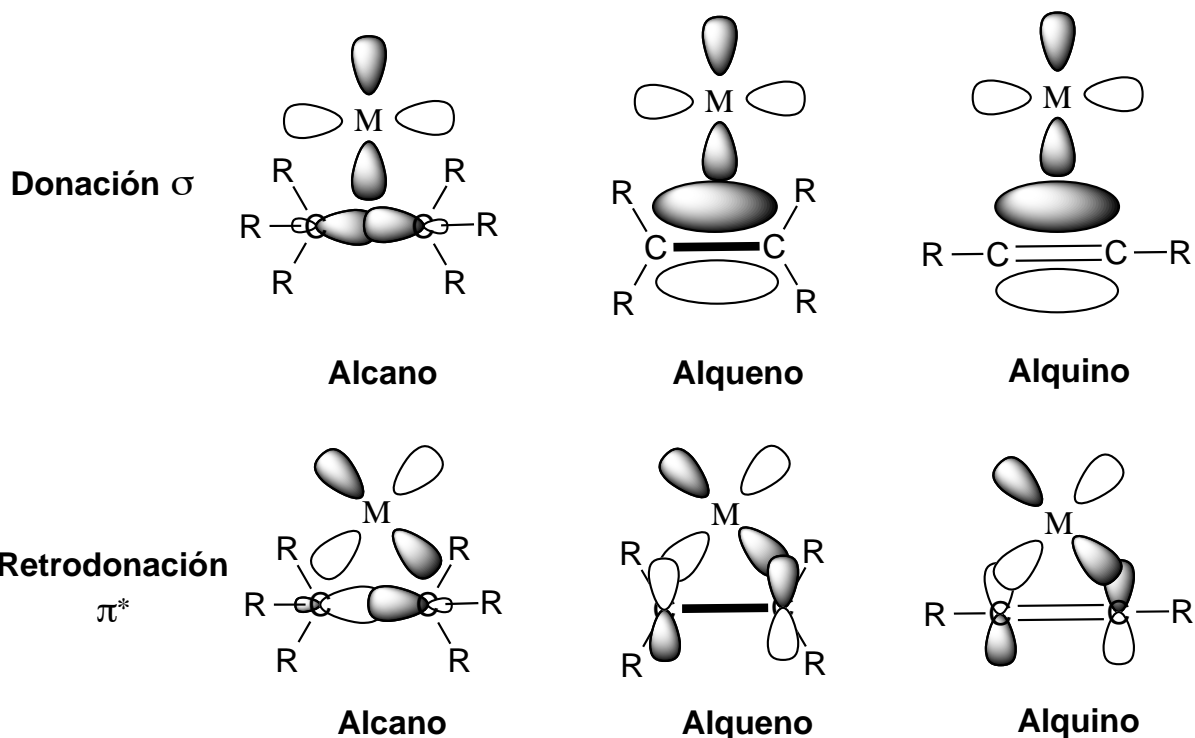
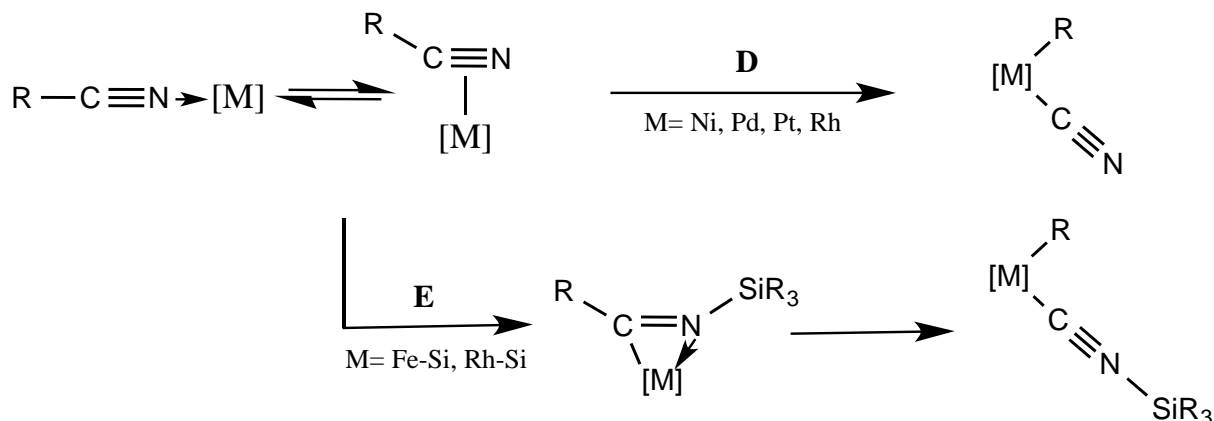


Figura 1.11: Comparación de la interacción de un centro metálico con un enlace C-C (sp^3), un enlace C=C (sp^2) y un enlace C \equiv C (sp)

Con el uso del fragmento metálico adecuado, se pueden encontrar sistemas en los que la inserción del metal en el enlace C-C sea termodinámicamente factible y esté cinéticamente favorecida sobre la adición oxidativa del enlace C-H, como es el caso de los nitrilos.

La adición oxidativa del enlace C-CN puede llevarse a cabo mediante dos rutas principales (**Esquema 1.6**).^[53] La ruta **D** se lleva a cabo generalmente en presencia de metales del final de la serie de transición en bajos estados de oxidación como son Ni(0),^[54] Pd(0),^[55,56] Pt(0),^[57,58] Ir(I)^[59] y Ag(I),^[60] debido a la gran capacidad de re-

trodonación π que estos presentan. Por otro lado, la ruta **E** ha sido reportada para complejos de Rh(III)^[61–63] o Fe(II),^[64] con la asistencia de ligantes sililo para llevar a cabo la ruptura del enlace C-C, que en este caso está dirigida por la des-inserción del silil-isocianato.

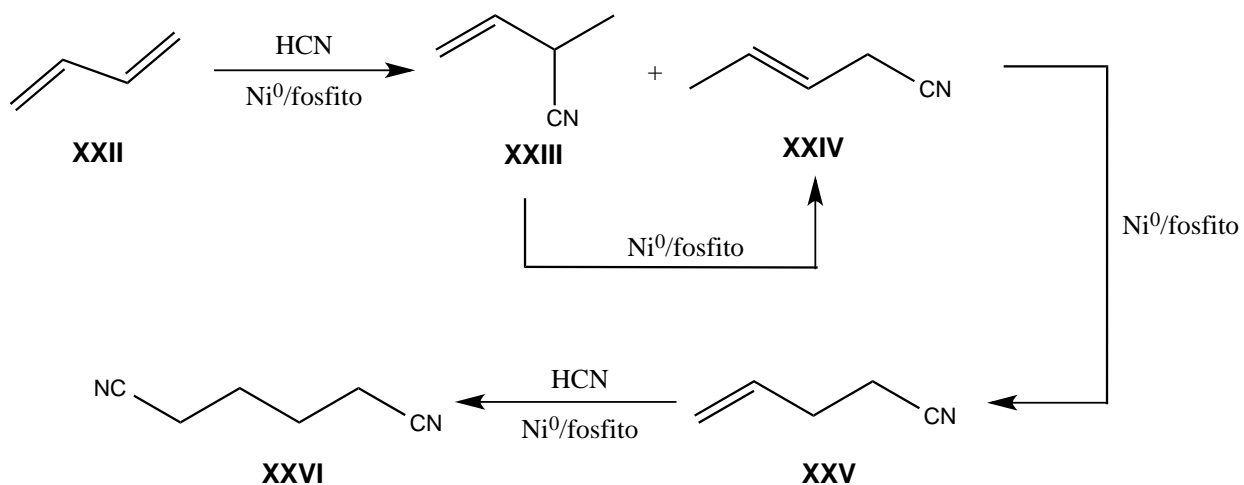


Esquema 1.6: Rutas principales para la activación C-CN por metales de transición mediante adición oxidativa

1.3.1 Uso de complejos de Ni(0) en la activación de enlaces C-CN

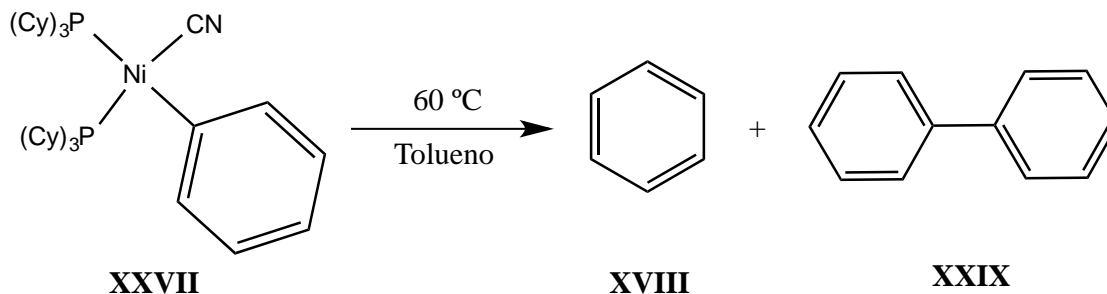
Gracias a la introducción del proceso DuPont de hidrocianación de butadieno en 1971, la adición oxidativa de enlaces C-CN a complejos metálicos de Ni(0) ha sido documentada durante varios años. En este proceso, la isomerización del 2-metil-3-buten-nitrilo (**XXIII**) a 3-pentenitrilo (**XXIV**) ocurre a través de una activación C-CN. Esta isomerización es un paso crucial para la obtención de adiponitrilo (**XXVI**), precursor de la 1,6-hexametilendiamina, utilizada para la obtención de Nylon 6,6. Debido a lo anterior, actualmente existen diversos estudios acerca de la coordinación y el mecanismo

de activación C-CN en alquil-,^[65,66] alqueni-^[67-70] y aril- nitrilos.



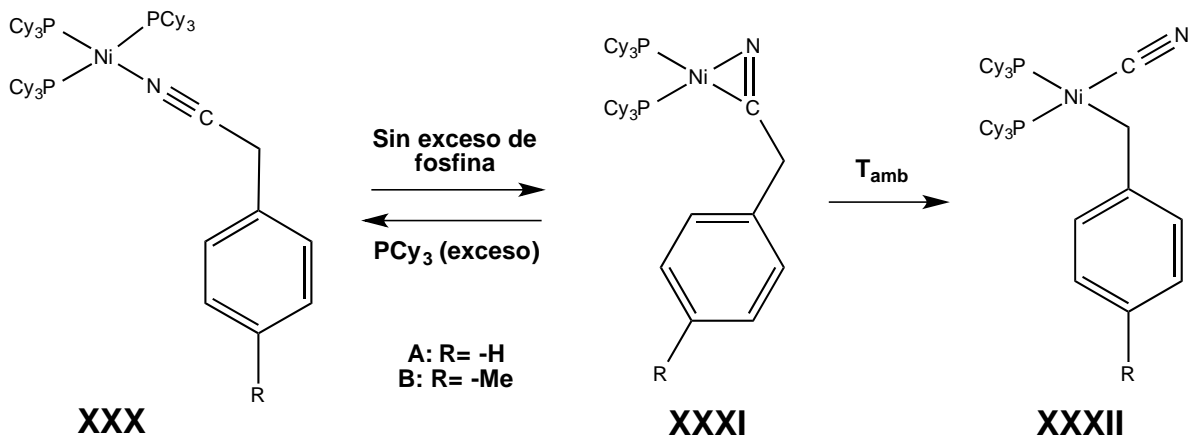
Esquema 1.7: Esquema general de la obtención de adiponitrilo en presencia de catalizadores de Ni(0)

En particular, para el caso de los nitrilos aromáticos, uno de los primeros reportes de esta activación se realizó en 1981.^[65] Turco y colaboradores reportaron como propuesta de reactividad la adición oxidativa de benzonitrilo a diferentes complejos de Ni(0) como son [Ni(PCy₃)₂], [Ni(PEt₃)₃], [Ni(PMe₃)₄] (en este estudio solo se caracterizaron los productos finales de reacción), (**Esquema 1.8**).



Esquema 1.8: Propuesta de reactividad del benzonitrilo en presencia del complejo XXVII.

Más adelante, en 1983, el mismo grupo de investigación indagó en la reactividad de nitrilos bencílicos en presencia solo del complejo $[(PCy_3)_2Ni]$, (**Esquema 1.9**).^[71] De acuerdo con los estudios de este trabajo, existe un equilibrio entre la coordinación κ^1 y η^2 del nitrilo.



Esquema 1.9: Reactividad de nitrilos bencílicos en presencia del complejo $[(PCy_3)_2Ni]$.^[71]

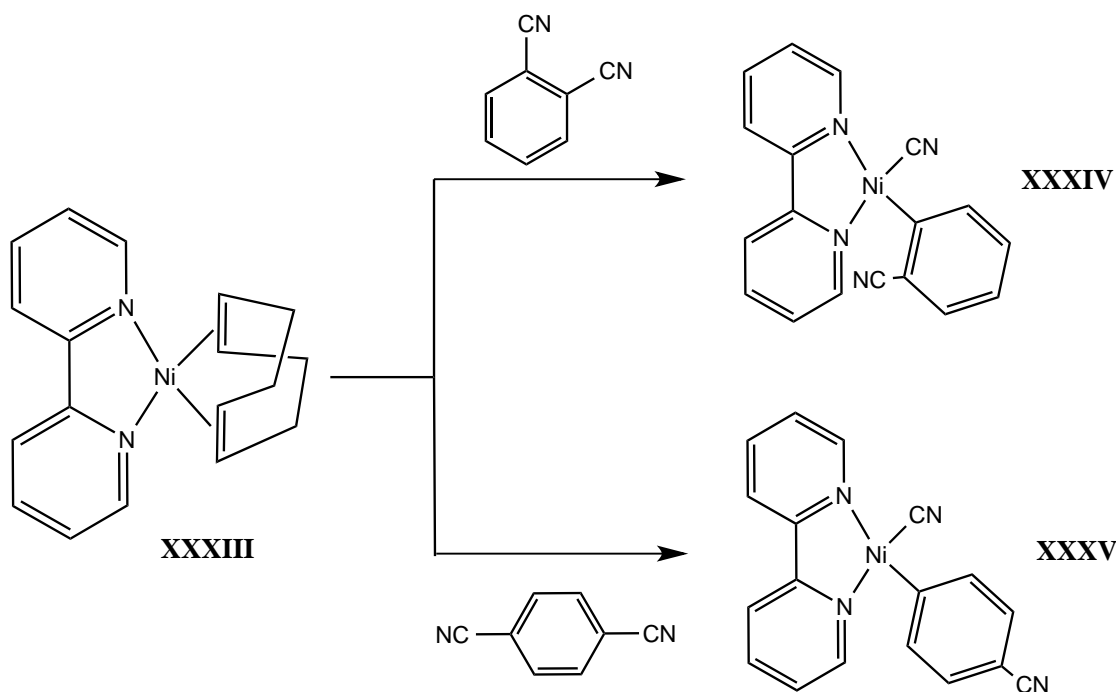
Cuando no se añade un exceso de fosfina, se favorece el complejo **XXXI**. Para el caso en el que existe un exceso de fosfina 5:1 con respecto a la concentración del complejo $[(PCy_3)_2Ni]$, el complejo **XXX** se ve favorecido. Lo anterior probablemente debido al menor impedimento estérico que la coordinación κ^1 implica, ya que gracias al exceso de fosfina presente en el medio, la esfera de coordinación en **XXX** se encuentra saturada.

En esta ocasión, fue posible caracterizar los complejos formados por mediciones en los cambios de frecuencia del ligante $-C\equiv N$ en espectroscopía infrarroja. Para el caso

del complejo **XXX**, un cambio hacia mayores frecuencias en el IR de aproximadamente 10 cm^{-1} y para el caso del complejo **XXXI** un cambio hacia menores frecuencias en el IR de $\sim 475\text{ cm}^{-1}$ respecto a la vibración del el nitrilo libre fueron indicativos de cada tipo de coordinación.

La reactividad posterior del complejo **XXXI** a temperatura ambiente, dió lugar al complejo **XXXII**, resultado de la adición oxidativa del correspondiente nitrilo, caracterizado por un desplazamiento de $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ hacia menores frecuencias de la señal en el IR, resepecto al nitrilo libre.

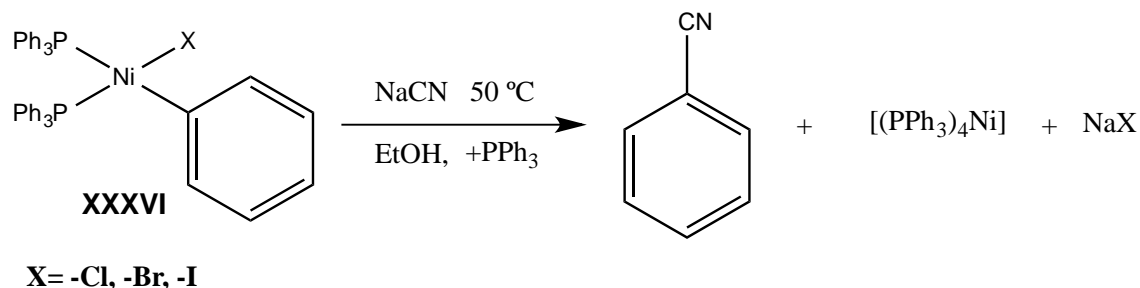
En 1997, T. Yamamoto reportó los primeros complejos de Ni(II) derivados de la activación C-CN caracterizados por difracción de rayos X , (**Esquema 1.10**).^[72] En este estudio, se reportó la caracterización inequívoca de los compuestos **XXXIV** y **XXXV** después de hacer reaccionar **XXXIII** con los dinitrilos aromáticos correspondientes, a temperatura ambiente en THF como disolvente.



Esquema 1.10: Primeros complejos de Ni(II) caracterizados mediante difracción de Rayos X

La eliminación reductiva de enlaces C-CN también ha sido reportada desde hace varios años, aunque con menor frecuencia que la adición oxidativa. El primer ejemplo de esta reactividad fue el estudio que Cassar realizó en 1973.^[73]

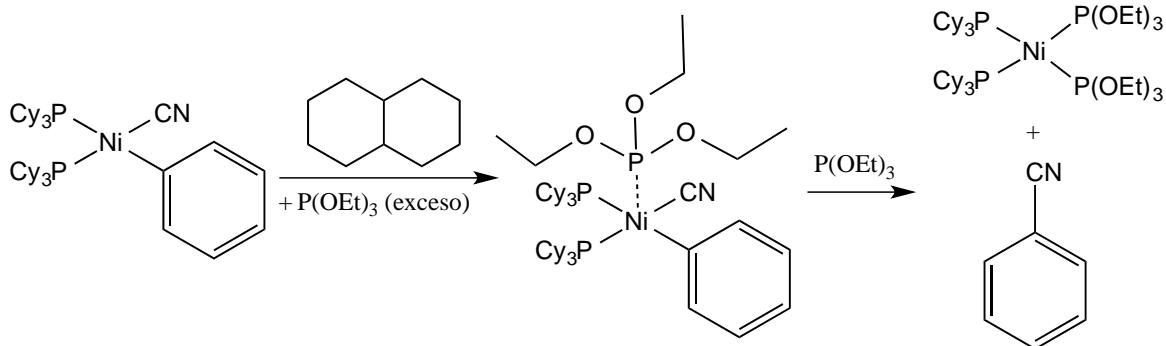
Cassar estudió la formación de benzonitrilo a partir de los complejos de Ni(II) provenientes de la adición oxidativa de halogenuros de arilo (**XXXVI**) en presencia de cianuro de sodio y un exceso de trifenilfosfina, **Esquema 1.11**.



Esquema 1.11: Formación de benzonitrilo a partir del complejo **XXXVI**, después del intercambio del anión **X** por el anión CN^- .

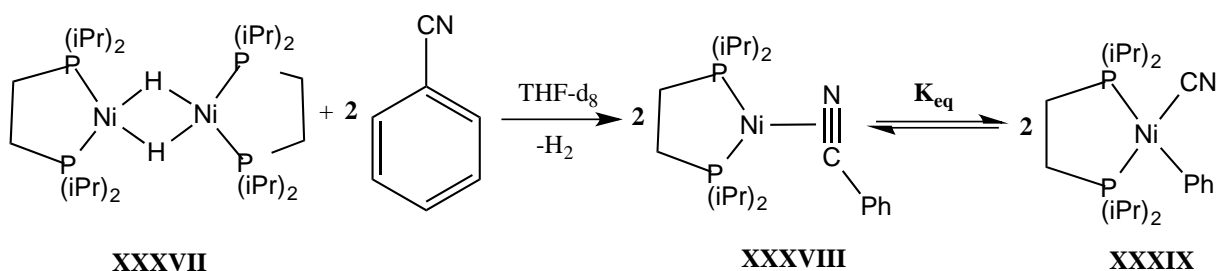
Favero y Turco dieron a conocer un segundo ejemplo de este tipo de reacción en el año de 1978, esta vez sin la necesidad de una fuente externa de cianuros, debido a que el punto de partida era el complejo de adición oxidativa del benzonitrilo, pero utilizando un ligante fosfito $\text{P}(\text{OEt})_3$ a temperatura ambiente, (**Esquema 1.12**).^[74]

En este sistema, de acuerdo a los estudios cinéticos de pseudo-primer orden, realizados mediante espectroscopía de infrarrojo, se propuso un mecanismo asociativo bimolecular (tipo $\text{S}_{\text{N}}2$), en el que la formación de una especie pentacoordinada de $\text{Ni}(\text{II})$ favorece la reacción de eliminación reductiva de enlace C-CN , debido a la saturación de la esfera de coordinación.



Esquema 1.12: Formación de benzonitrilo mediante la eliminación reductiva del complejo $[(PCy_3)_2Ni(CN)(Ph)]$, inducida por la saturación de la esfera de coordinación.

En este sentido, la reactividad reportada por nuestro grupo de investigación en el año 2000, para la reacción de adición oxidativa y la reversibilidad de esta activación usando benzonitrilo como sustrato modelo, en presencia de un centro metálico de níquel (0) que presenta como ligante auxiliar una fosfina alquilica quelato, es el único ejemplo reportado a la fecha en el que la reversibilidad de esta reacción se hace presente, sin la necesidad de la saturación de la esfera de coordinación o del uso de materia primas diferentes a los complejos de adición oxidativa C-CN, además de poseer una de las primeras caracterizaciones completas de un complejo η^2 de Ni(0), (**Esquema 1.13**).^[75]



Esquema 1.13: Reactividad de benzonitrilo en presencia de la especie [(dippe)NiH]₂

En este trabajo, se estudió la reacción entre el complejo dimerico (**XXXVII**), precursor del fragmento metálico [(dippe)Ni], y benzonitrilo a temperatura ambiente. La espectroscopía de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ reveló como especie inicial un doblete con $^2J_{\text{P-P}} = 68 \text{ Hz}$. En acuerdo con la espectroscopía adicional de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e IR donde la señal correspondiente a la vibración $\text{C}\equiv\text{N}$ se recorre de 2235 cm^{-1} para el nitrilo libre a 1745 cm^{-1} , esta especie se asignó como el complejo **XXXVIII**, donde el benzonitrilo se encuentra coordinado de manera η^2 al centro de níquel.

La reacción de **XXXVIII** en disolución de THF a temperatura ambiente durante algunos días, da lugar una nueva especie asimétrica de níquel con $^2J_{\text{P-P}} = 21 \text{ Hz}$ en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En este nuevo compuesto, la señal de IR correspondiente a la vibración del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ se encuentra en 2018 cm^{-1} , recorrida hacia menor frecuencia solo 217 cm^{-1} respecto al nitrilo libre, en comparación con los 490 cm^{-1} que se recorre en el complejo **XXXVIII**. Con la espectroscopía adicional de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ este compuesto fue asignado como el complejo correspondiente a la activación C-CN, (**XXXIX**). Los

complejos **XXXVIII** y **XXXIX** fueron adicionalmente confirmados mediante difracción de rayos X de monocristal, (**Figura 1.12**).

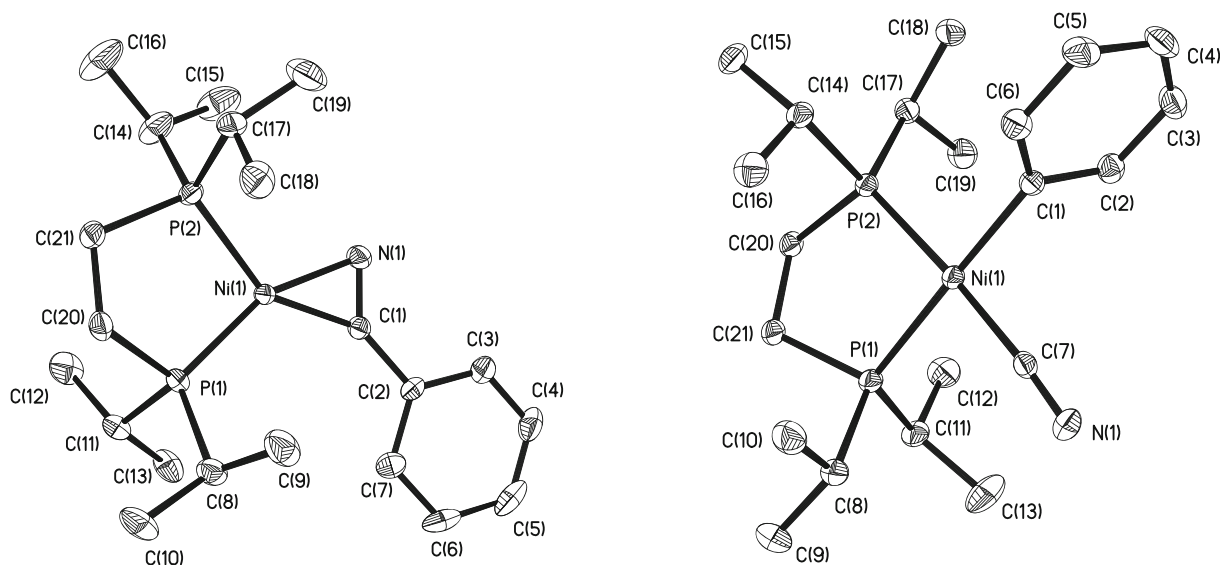


Figura 1.12: Dibujo ORTEP de **XXXVIII** (izq.) y **XXXIX** (der.). Elepsiodes mostradas a un nivel de 30% de probabilidad

En esta reacción, **XXXVIII** no desaparece completamente del medio de reacción para convertirse en **XXXIX**, estableciendo un equilibrio entre estas dos especies, cuya constante se determinó que posee un valor de $K_{eq} = 1$ a 91 °C.

Esta ruptura del enlace C-CN en el benzonitrilo también fue estudiada experimentalmente a baja temperatura (-60 °C) y mediante cálculos de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés).^[76] El estudio experimental a baja temperatura reveló la existencia de una nueva especie asimétrica de Ni(0) con $^2J_{P-P} = 80$ Hz, complejo que al ir aumentando la temperatura de la reacción desaparecía de la disolución para

dar lugar únicamente al complejo **XXXVIII**. Este complejo, de acuerdo con la evidencia experimental en RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se identificó como **XL**, (**Figura 1.13**).

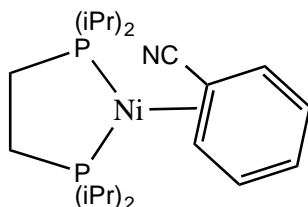
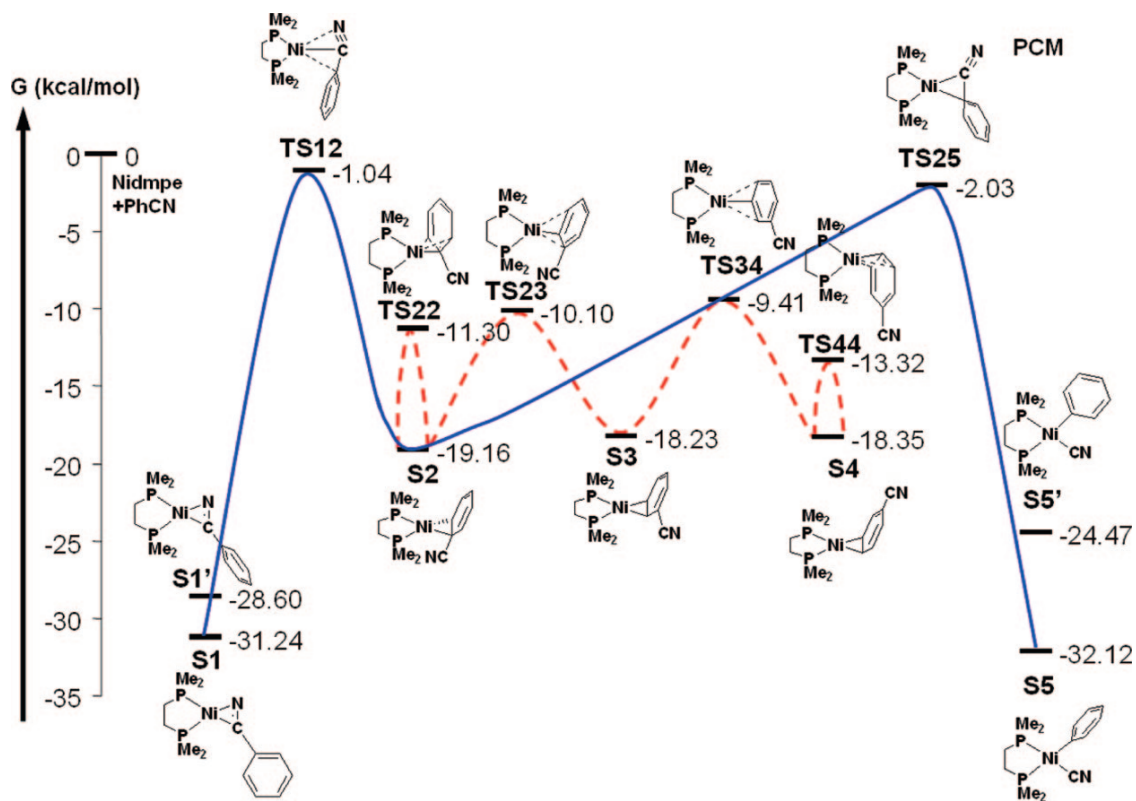


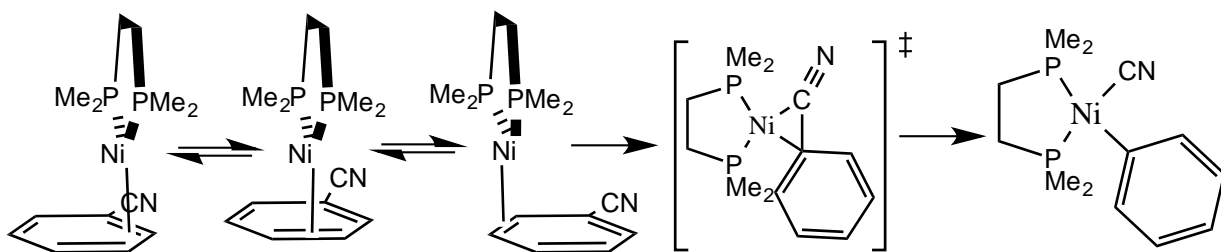
Figura 1.13: Estructura del complejo **XL**

Inicialmente, se propuso que el mecanismo de esta activación ocurría mediante la rotación del anillo aromático en el complejo **XXXVIII**, quedando este perpendicular al plano del fragmento [(dippe)Ni]. De esta forma, una posterior migración del fenilo al centro metálico podría dar directamente el complejo **XXXIX**.^[3] Sin embargo, los cálculos realizados vía DFT (en los cuáles se usó el fragmento [(dmpe)Ni] como modelo simplificado del fragmento [(dippe)Ni]) indican que el metal puede pasar de la coordinación η^2 al nitrilo a estar coordinado de manera η^2 al doble enlace adyacente (**Esquema 1.14**), dando como resultado el intermediario [(dmpe)Ni(η^2 -C₆H₅CN)] (análogo a **XL**, que fue observado experimentalmente).



Esquema 1.14: Barreras energéticas calculadas para el cambio de coordinación η^2 -CN a η^2 -C=C en la activación C-CN de benzonitrilo. [76]

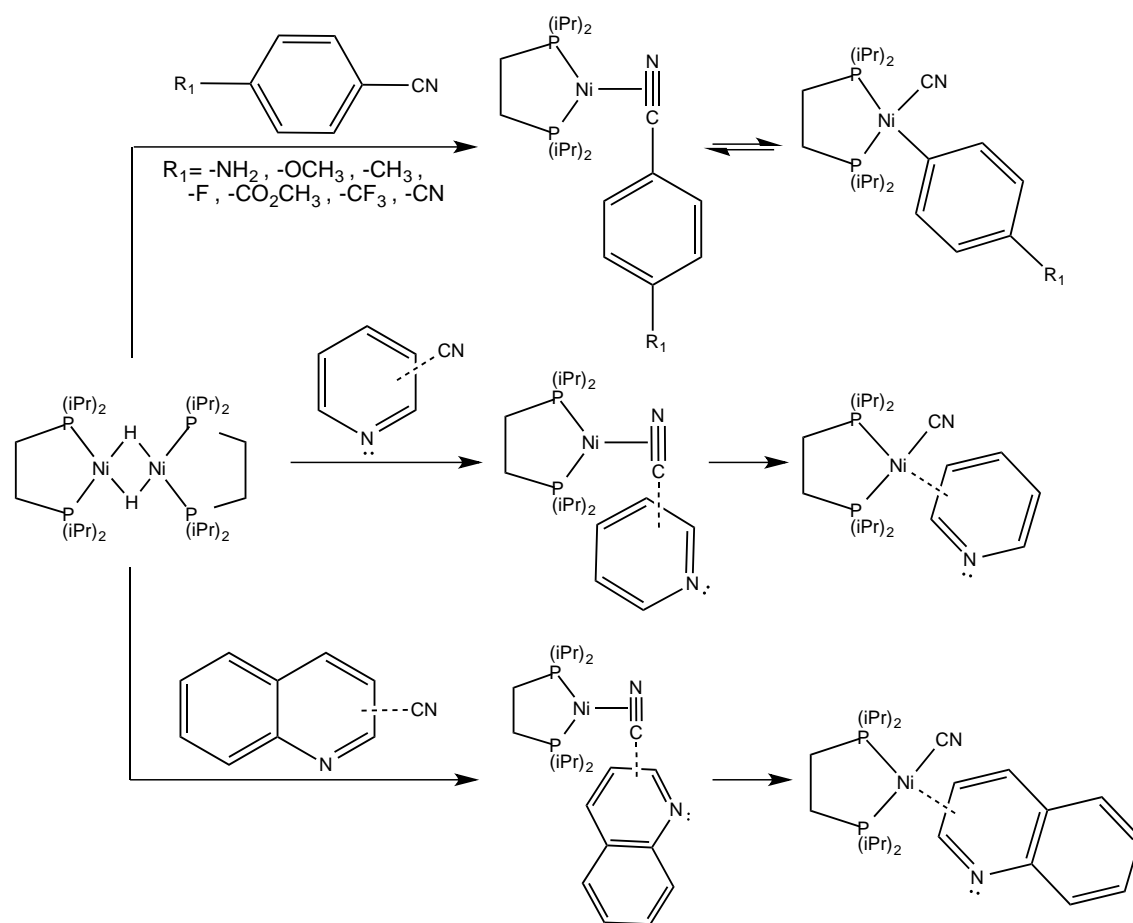
Los diferentes complejos formados debido a la migración del níquel alrededor del sistema conjugado del benceno representan intermediarios importantes que preceden a la adición oxidativa del enlace C-CN, (**Esquema 1.15**).



Esquema 1.15: Intermediarios η^2 -areno y estado de transición encontrados mediante DFT precedentes a la activación C-CN.^[76]

La reactividad de **XXXVII** ha sido extendida a diferentes nitrilos aromáticos *para*-sustituídos y a sistemas π -deficientes como cianopiridinas y cianoisoquinolinas,^[6] (**Esquema 1.16**), la cual ha permitido confirmar la coordinación η^2 del enlace $\text{-C}\equiv\text{N}$ al centro metálico de Ni(0), después de la eliminación reductiva de H_2 . Todos los complejos π estudiados son proclives a llevar a cabo la reacción de adición oxidativa del enlace C-CN, la mayoría a temperatura ambiente y algunos bajo condiciones de calentamiento moderado, lo cual que ha sido confirmado para cada sustrato mediante RMN y estudios de difracción de rayos X de cada uno de los productos obtenidos.

En particular, para el caso de los nitrilos aromáticos *para*-funcionalizados, se estudió el equilibrio que existe entre el complejo η^2 y el complejo de adición oxidativa correspondiente. En este análisis, se estableció que entre mejor carácter electroattractor presente R_1 , se favorece en mayor medida la reacción de adición oxidativa. Por ejemplo, para el caso del sustituyente -NH_2 la $K_{eq} = 0.0395$ mientras que para el caso del 1,4-dicianobenceno la $K_{eq} > 1000$, es decir, esta última reacción no es reversible.



Esquema 1.16: Reactividad general del complejo **XXXVII** con nitrilos aromáticos y heteroaromáticos. ^[6]

Los complejos η^2 han sido estudiados bajo condiciones de hidratación e hidrogenación catalítica, encontrando una excelente aplicación en la obtención de productos de gran valor agregado como amidas, ^[77] carboxamidas, ^[78] iminas, ^[79] e imidazoles ^[7].

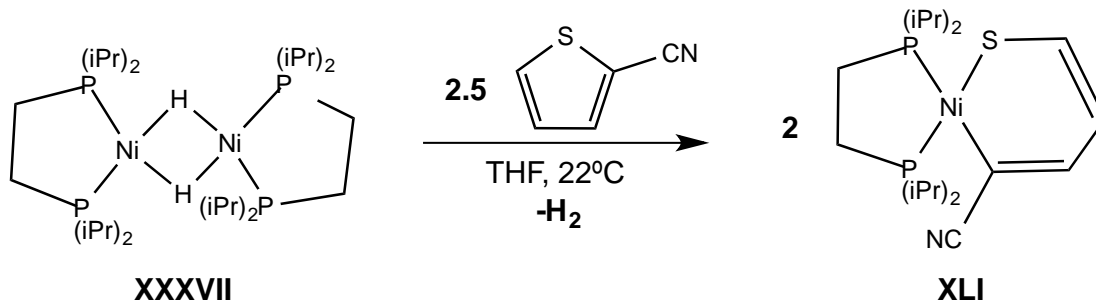
1.3.1.1 Reactividad de cianotifeno con Ni(0)

Aunque la reactividad del tefeno y sus derivados ha sido estudiada en los últimos años en busca de un modelo que permita entender mejor el mecanismo del proceso hidrodesulfuración (HDS), ^[80] uno de los procesos más importantes del proceso de re-

finamiento del petróleo, existen escasos reportes de esta reactividad en presencia de complejos de níquel^[81,82] y en general este campo ha sido estudiado de manera más amplia para metales como Rh,^[83,84] Ir,^[85] Pt^[86-88] y Pd^[89-91].

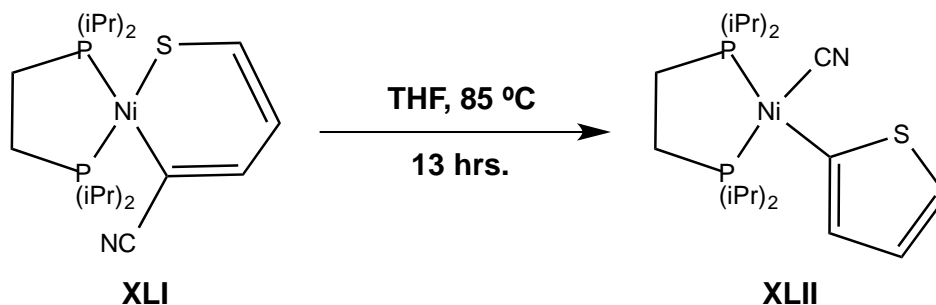
A la fecha, existe sólo un reporte concreto acerca de la reactividad de cianotiofenos con Ni(0). El grupo de trabajo de Jones, ha reportado el uso del complejo [(dippe)NiH]₂ en presencia de 2-cianotiofeno.^[92] Anteriormente la reactividad del 2- y 3-cianotiofeno había sido estudiada solo para complejos de Pt(0)^[86] y Rh(I)^[83]. Aunque para estas dos moléculas existe la posibilidad de dos activaciones (la activación C-S o la activación C-CN), la única reacción observada para estos dos sistemas es exclusivamente la activación C-S del anillo tiofénico.

Inicialmente, la reactividad del fragmento [(dippe)Ni] frente al 2-cianotiofeno no difiere respecto a la observada para el fragmento [(dippe)Pt], dando como producto principal el metalaciclo **XLI**, (**Esquema 1.17**), reacción que ocurre de manera selectiva sobre el enlace C-S sustituido.



Esquema 1.17: Reactividad del 2-Cianotiofeno en presencia de **XXXVII**.

Sin embargo, al calentar una disolución de **XLI** por 13 horas se obtiene como producto el compuesto de adición oxidativa C-CN, reactividad que no fue observada en absoluto para los complejos de Pt, aún después de meses de calentamiento (**Esquema 1.18**). Los complejos **XLI** y **XLII** fueron adicionalmente caracterizados por difracción de rayos X, confirmando ambas estructuras.



Esquema 1.18: Resultado de la termólisis de **XLI**.

El estudio de esta reacción a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ reveló la existencia de las especies de Ni(0) **XLIII** y **XLIV**, del producto cinético de activación C-S (**XLla**) y de la especie dimérica **XLlb** análoga a los complejos observados en disolución cuando se hace reaccionar tiofeno con el complejo dimérico **XXXVII**, (**Figura 1.14**).^[82]

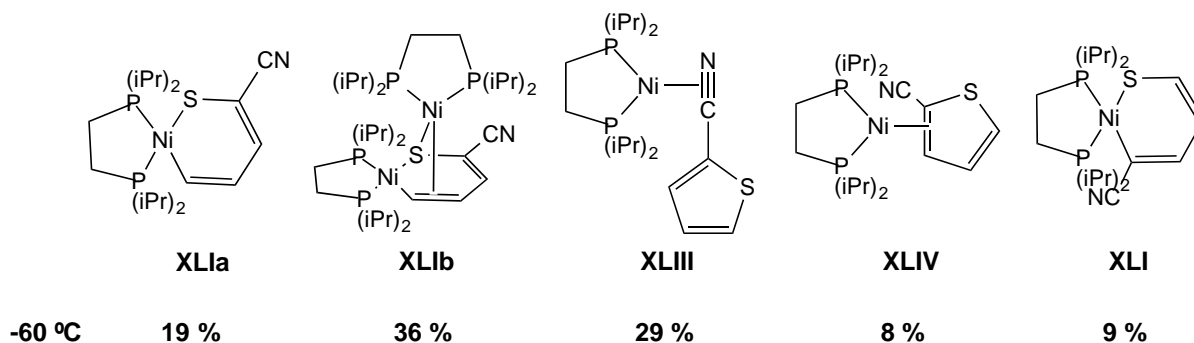
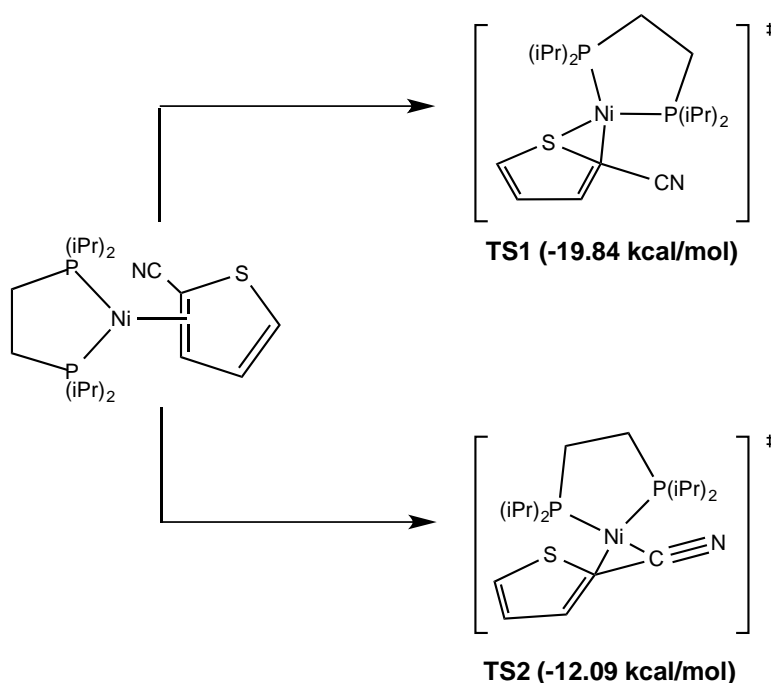


Figura 1.14: Intermediarios observados en la reacción de 2-cianotiofeno y **XXXVII** a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De acuerdo con estos intermediarios observados experimentalmente y los cálculos de DFT realizados en este estudio, la activación C-CN del 2-cianotiofeno bajo estas condiciones tiene un mecanismo de reacción muy similar al propuesto para el benzonitrilo; sin embargo, aunque el estado de transición que precede la ruptura del enlace C-CN es exactamente el mismo que el encontrado para el benzonitrilo, en este caso los aductos η^2 -C,C no solo son intermediarios para esta activación, sino que también son los precursores inmediatos para los estados de transición que resultan en la activación C-S, (**Esquema 1.19**).



Esquema 1.19: Estados de transición posibles a partir del complejo **XLIV**.

De acuerdo con todo lo anterior, se tiene que para la reacción entre **XXXVII** y 2-cianotiofeno, el producto de activación cinético es **XLI**, mientras que el producto favorecido termodinámicamente es **XLII**.

Capítulo 2

Objetivos

General

- Realizar un estudio general de la reactividad del 2- y 3-furonitrilo en presencia del complejo $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$.

Particulares

- Dar seguimiento a las especies formadas en la reacción estequiométrica entre $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ y el 2- y 3- furonitrilo a través de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- Llevar a cabo un estudio a diferentes temperaturas de las mezclas de reacción, para favorecer la formación de los productos y/o analizar el cambio de reactividad en el sistema por efecto de la temperatura.

- Aislar las especies mayoritarias en la reacción y caracterizarlas por diferentes técnicas espectroscópicas, además de RMN, obteniendo la evidencia (directa o indirecta) de las transformaciones químicas ocurridas

Capítulo 3

Hipótesis

Debido a la existencia de equilibrios alternos que no necesariamente conducen a la activación C-CN, observados para análogos azufrados de los furilnitrilos, existe la posibilidad de observar la activación del enlace C-O y por lo tanto, la ruptura del anillo del furano en la reacción entre el 2- y 3-furonitrilo en presencia del complejo [(dippe)NiH]₂.

Sin embargo, se espera que la ruptura C-CN sea la principal transformación del sistema a estudiar, debido a la menor afinidad de la interacción Ni(0)-Oxígeno, que resultaría en un estado de transición menos favorable (**Esquema 1.19, TS1**).

En analogía con la reactividad del 2-cianotiofeno, si el producto cinético de la reacción correspondiera a la activación C-O del anillo aromático, se espera que la activación C-CN se favorezca por calentamiento.

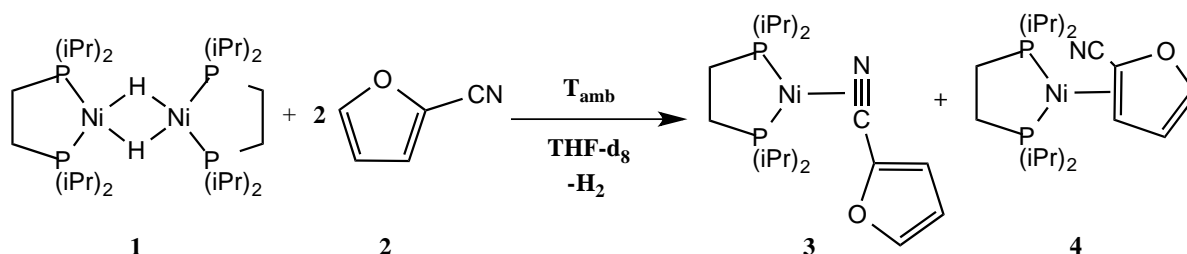
Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 2-Furonitrilo

4.1.1 Reactividad estequiométrica respecto a níquel entre el complejo $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (1) y 2-furonitrilo (2), a temperatura ambiente. Experimento A.

Inicialmente, se hizo reaccionar la especie dimérica de Ni(I) (1) y el 2-furonitrilo (2) en cantidades estequiométricas bajo atmósfera de argón y en las condiciones indicadas en el **Esquema 4.1**, (**Experimento A**).



Esquema 4.1: Reacción entre $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (1) y el 2-furonitrilo (2) a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón en THF-d_8 . **Experimento A**

El espectro de RMN^{-1}H de la mezcla de reacción a minutos de haber sido preparada, muestra la desaparición total de las señales correspondientes a **2** (**Anexo A, Figura A.1**) y el espectro de $\text{RMN}^{-31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra la desaparición completa de la señal correspondiente al complejo **1**.

Adicionalmente, el espectro de $\text{RMN}^{-31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ también muestra dos pares de dobletes nuevos: un par **mayoritario** en δ 79.71 y 67.90 con $^2J_{\text{P-P}} = 64$ Hz y un par **minoritario** en δ 66.90 y 58.74 con $^2J_{\text{P-P}} = 80$ Hz. Ambas constantes de acoplamiento P-P son indicativas de fósforos asimétricos en un complejo de níquel en bajo estado de oxidación. (**Figura 4.1**).

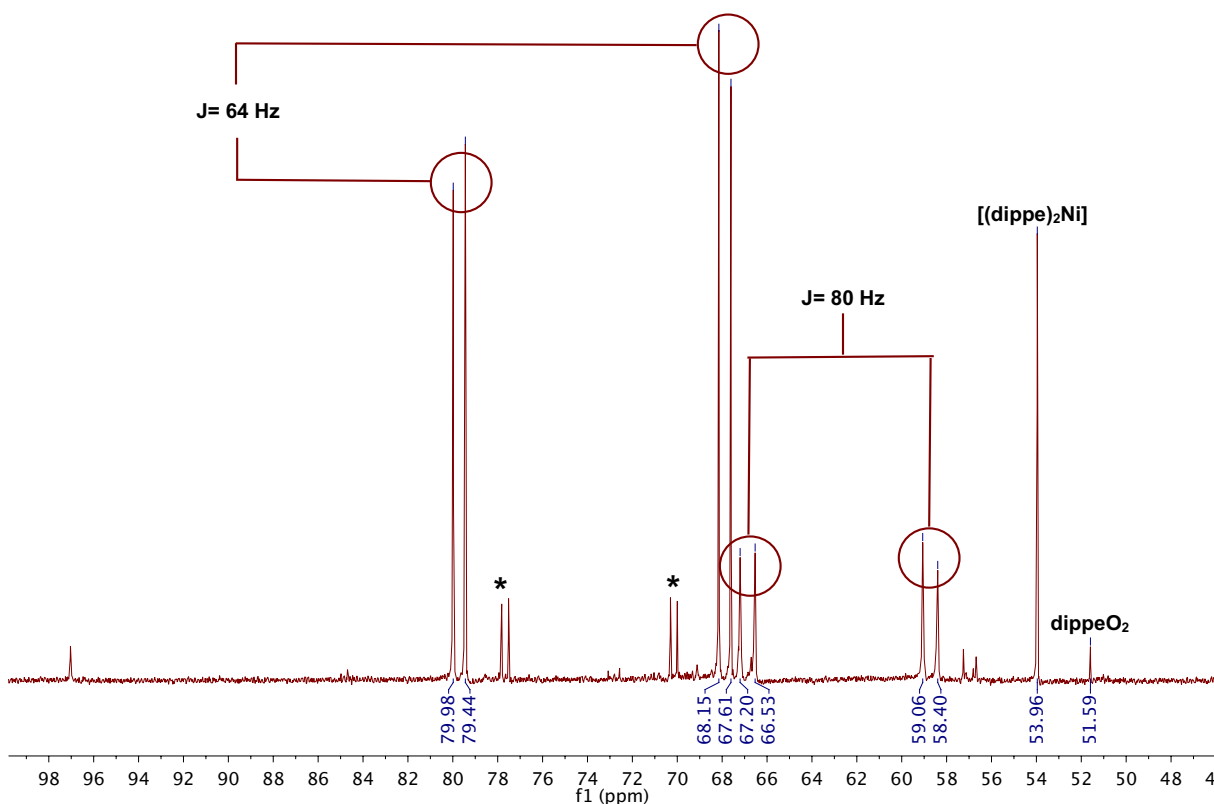


Figura 4.1: Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción inicial del Experimento A en THF- d_8 a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón.

*: Señales correspondientes a la especie $[(\text{dippe})\text{Ni}(\sigma\text{-BEt}_3)]$.

En este mismo espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, (**Figura 4.1**), se observa un singulete en 53.96 ppm correspondiente a la especie $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$, la cuál es un subproducto de la reacción de reducción en la síntesis de **1**. Un poco de este compuesto se encuentra desde un principio en esta materia prima. Además, también puede observarse un singulete en 51.61 ppm, correspondiente al dióxido de la fosfina (dippeO_2) derivado de la descomposición del anillo de furano. El seguimiento de esta mezcla de reacción se realizó a temperatura ambiente durante varios días mediante RMN- ^1H (**Figura 4.3**) y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 4.2**), hasta que la mezcla de reacción no presentó cambio aparente en los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

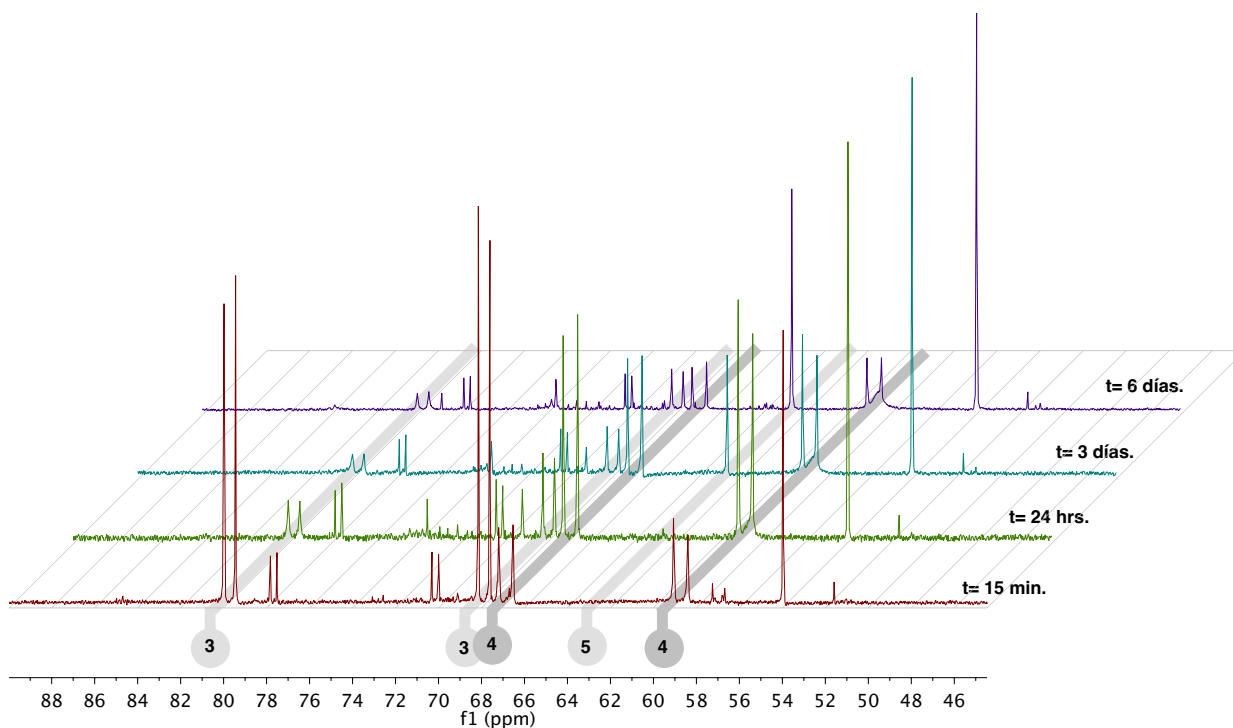


Figura 4.2: Seguimiento del **Experimento A** por 6 días bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en THF- d_8 .

La especie detectada por espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ con $J = 64 \text{ Hz}$ se asignó como el complejo correspondiente a la coordinación η^2 del enlace $-\text{C}\equiv\text{N}$ (**3**, **Figura 4.1**), con base en las constantes de acoplamiento y los desplazamientos químicos en fósforo que concuerdan con los informados en complejos similares^[6,75,92] y adicionalmente al desplazamiento hacia mayor campo de las tres señales correspondientes al anillo del furano observado en el espectro de RMN- ^1H (**Figura 4.3**, señales asignadas a **3**).

Por otra parte, las señales con $J = 80 \text{ Hz}$ se asignaron al complejo η^2 coordinado al enlace doble del anillo heteroaromático (**4**), tomando en cuenta la espectroscopía de

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondiente consistente con la especie análoga de azufre reportada^[92] y el drástico desplazamiento de los correspondientes protones aromáticos en el espectro de RMN- ^1H , evidencia de la pérdida de aromaticidad del furano debido a la coordinación directa del anillo, (**Figura 4.3**, señales asignadas a **4**).

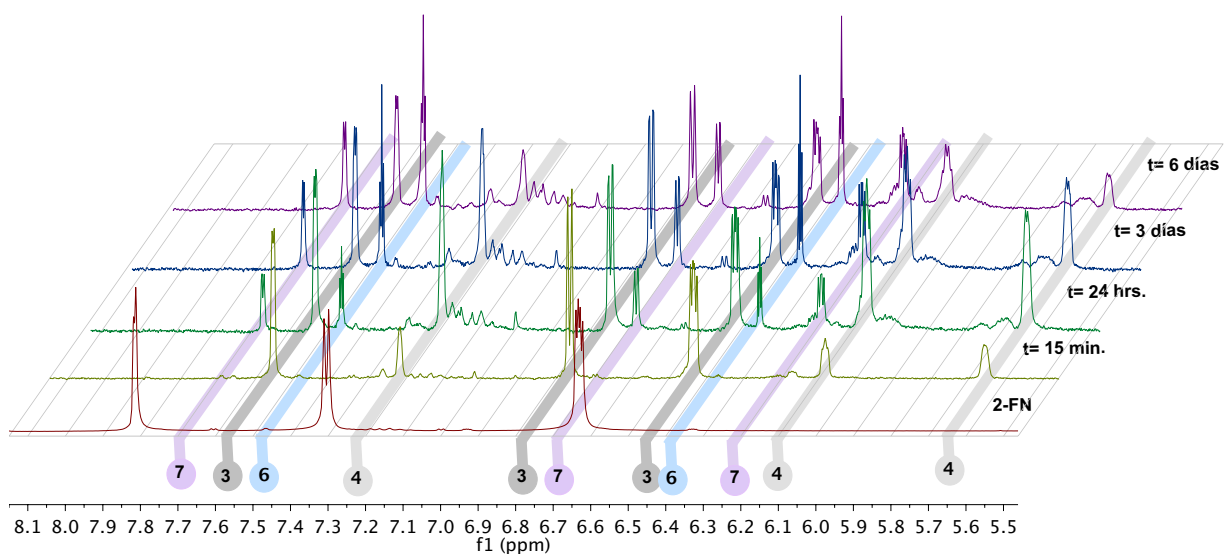


Figura 4.3: Seguimiento del **Experimento A** bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente por 6 días mediante RMN- ^1H en THF- d_8 .

Para el complejo η^2 (CN), la pérdida de densidad electrónica π de todo el sistema conjugado contribuye a la protección magnética de todos los protones aromáticos. Sin embargo, el protón α al nitrilo (H_2 , **Figura 4.4**) es el átomo que presenta el mayor cambio en su desplazamiento químico. Esto es consistente con la coordinación propuesta, ya que el efecto inductivo de la donación σ del nitrilo **2** al centro metálico es más fuerte para este protón que es el más cercano al grupo -CN.

Para el complejo η^2 (C=C), el desplazamiento de ~ 1.2 ppm del protón en posición α al nitrilo es consistente con la propuesta de la coordinación del fragmento metálico al enlace doble que presenta el sustituyente -CN. En este protón en particular, se observa en mayor proporción el efecto de retrodonación π del metal, teniendo el enlace doble C=C cierto carácter de enlace sencillo, lo cuál protege el protón H₂ en mayor grado que los protones H₁ y H₃. Estos últimos protones presentan un cambio en su desplazamiento químico debido solamente a la pérdida de densidad π del sistema aromático.

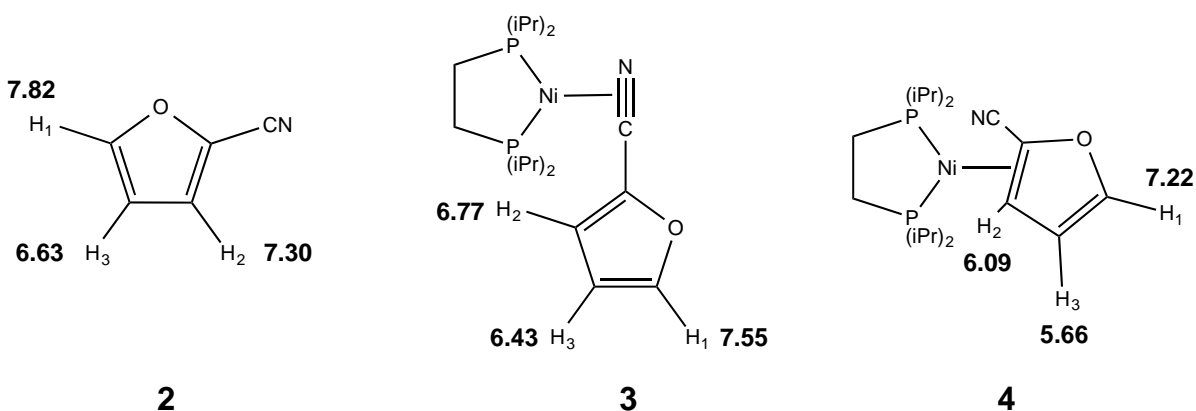


Figura 4.4: Desplazamientos químicos de los protones aromáticos asignados de los complejos de Ni(0) **3** y **4**, en comparación con la materia prima **2**.

En la **Figura 4.2**, puede observarse que a 24 horas de iniciada la reacción, la concentración relativa de **4** y **3** es prácticamente igual. Conforme aumenta el tiempo de reacción, estos dos complejos disminuyen su concentración en la misma proporción, dando lugar a un singulete situado en 62.47 ppm, (**5**, **Figura 4.2**). Esta señal ha sido reportada con anterioridad por el grupo de trabajo, asignada como la especie [(dippe)₂Ni₂].^[66,93,94]

Esta especie de Ni(0) es producto de la descomposición del fragmento [(dippe)Ni] (**11**). La des-coordinación del ligante **2** en el complejo **3** es una de las posibles rutas que dan lugar a la formación del fragmento **11** (**Figura 4.2, Ruta A**). Sin embargo, bajo estas condiciones de reacción esta ruta no es la más favorecida, ya que las señales del nitrilo libre (**2**) no se vuelven a observar a lo largo del transcurso de la reacción en el conjunto de espectros de RMN-¹H.

Aunque **2** fue detectado en la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) en muy bajas concentraciones, (**Figuras B.1 y B.2, Anexo B**), las reacciones subsecuentes de los complejos **3** y **4** implican una completa transformación de la materia prima. De acuerdo con la reactividad reportada anteriormente para nitrilos aromáticos y heteroarómicos, una ruta importante de reactividad a considerar es la adición oxidativa C-CN.

Aunque no se detectaron señales en la espectroscopía de RMN-³¹P{¹H} que pudieran asignarse inequívocamente al complejo de Ni(II) derivado de la activación C-CN, a lo largo del seguimiento mediante RMN-¹H (**Figura 4.3**) puede advertirse la aparición de un conjunto de señales asignadas como **7** en los espectros. Estas señales, de acuerdo con los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento reportadas,^[95,96] se asignaron al compuesto 2,2'-bifuril (RMN ¹H, 300 MHz, THF-d₈: 7.69 [2H, dd, J= 1.8, 0.6 Hz], 6.70 [2H, dd, J= 2.7, 0.6 Hz], 6.20 [2H, dd, J= 2.7, 1.8 Hz]).

La única posibilidad que explica la formación de **7**, es la activación C-CN del nitrilo formando el compuesto **8** (**Esquema 4.2, Ruta B**). El complejo **8** en una posterior desproporción, da como resultado los complejos **9** y **10**. El compuesto **9** mediante eliminación reductiva produciría **7** y **11**. El fragmento **11**, al no tener en el medio de reacción la posibilidad de volver a formar **3** y/o **4**, descompone al complejo observado en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, (**5**), como se muestra en el **Esquema 4.2**.

En este punto, cabe destacar que aunque la señal característica de **10** no se observó en el seguimiento mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, este complejo forma un sólido cristalino amarillo en el medio de reacción. La obtención del mismo fue confirmada mediante difracción de rayos X de monocristal, (**Figura 4.5**).

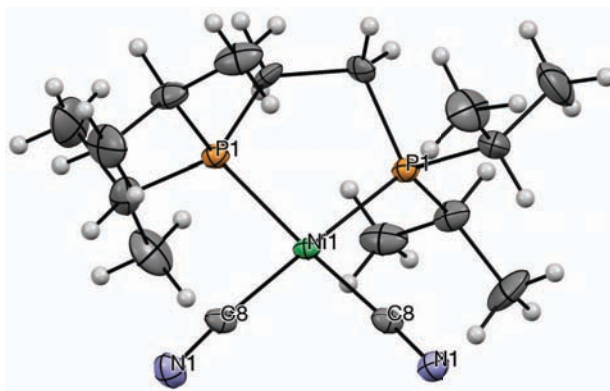
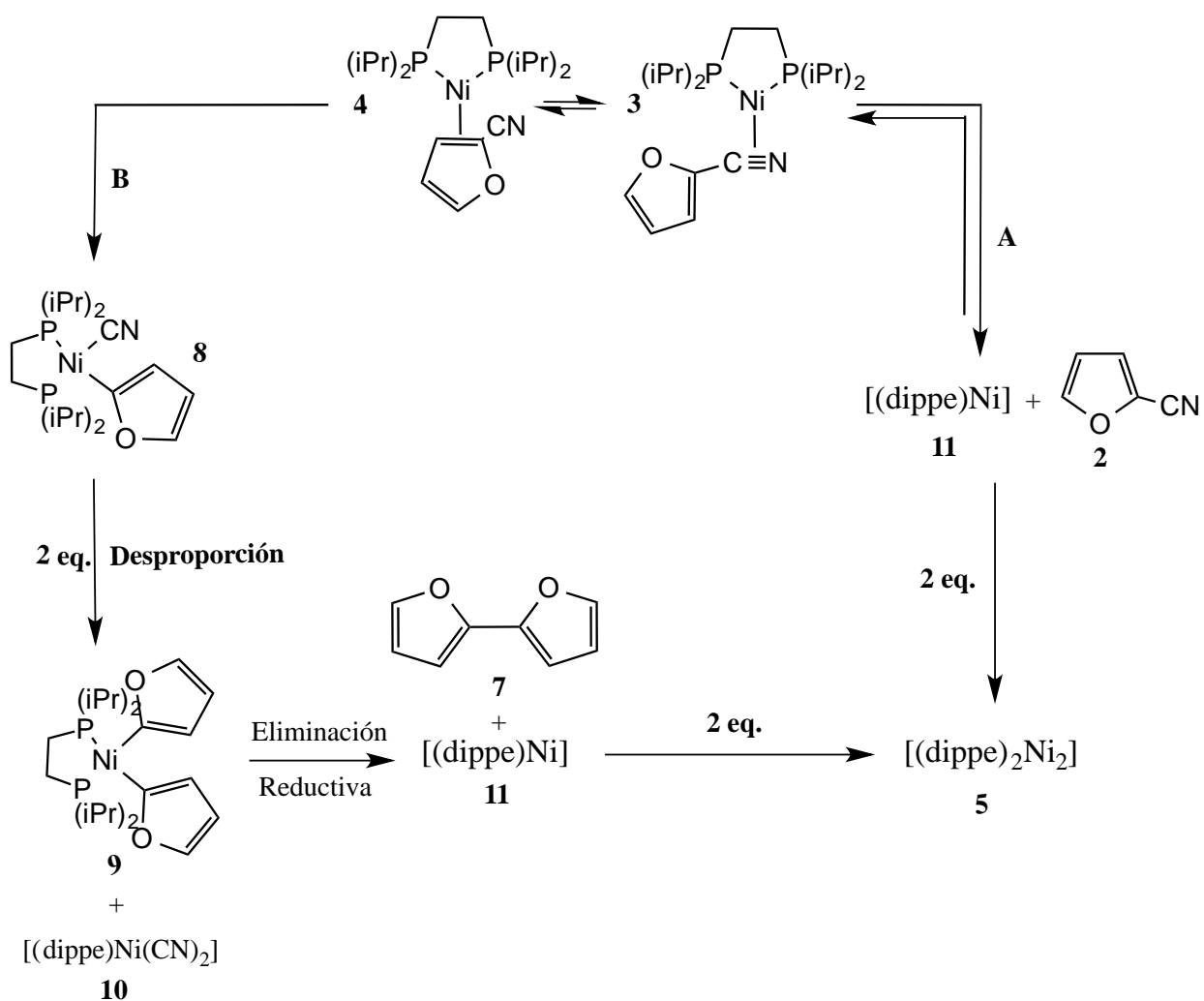
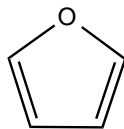


Figura 4.5: Dibujo ORTEP del complejo **10**. Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad. Distancias (Å) y ángulos (grados) seleccionados: N(1)-C(8)= 1.170(8), Ni(1)-C(8)= 1.872(6), C(8)-Ni(1)-C(8)= 90.4(4). Estructura obtenida bajo atmósfera de N_2 a $-143\text{ }^\circ\text{C}$.



Esquema 4.2: Posibles rutas para la formación de **5**.

Por otro lado, en el espectro de 1H de la mezcla de reacción a 24 horas, se observa también la aparición de dos señales en $\delta = 7.48$ [2H, t, $J = 1.2$ Hz] y $\delta = 6.37$ [2H, t, $J = 1.2$ Hz]. Estas señales fueron asignadas al compuesto **6** (**Figura 4.6**), en acuerdo con los desplazamientos reportados^[97] y la integración de las señales.



6

Figura 4.6: Compuesto **6**.

Debido a que **6** carece del fragmento -CN en su estructura, la única ruta posible para la producción de **6** en el medio de reacción es la existencia de una fuente de protones que propicie un ataque electrofílico sobre el ligante furilo en el complejo **8**. Una posible fuente de protones en el medio de reacción podría ser el agua residual proveniente ya sea de los reactivos que debido a sus propiedades físicas no fue posible secar completamente, o proveniente del disolvente usado. Con el propósito de comprobar lo anterior, se realizó un experimento en presencia de una cantidad estequiométrica de H₂O, experimento que se discutirá en la **Sección 4.1.4**.

4.1.2 Reactividad estequiométrica respecto a níquel entre el complejo [(dippe)NiH]₂ (1) y 2-furonitrilo (2). Estudio de Termólisis del Experimento A.

Posteriormente, se llevó a cabo la termólisis de la mezcla de reacción del **Experimento A** para terminar de favorecer la reacción de los complejos **3** y **4**. Esta se llevó a cabo a 40, 70 y 100 °C, con un máximo de 4 horas en cada temperatura empleada (ver **Sección Experimental 6.3**). Por razones de simplicidad, en el seguimiento mediante RMN-³¹P{¹H} (**Figura 4.7**) solo se muestran los espectros correspondientes a las 4 horas de calentamiento, a cada temperatura considerada.

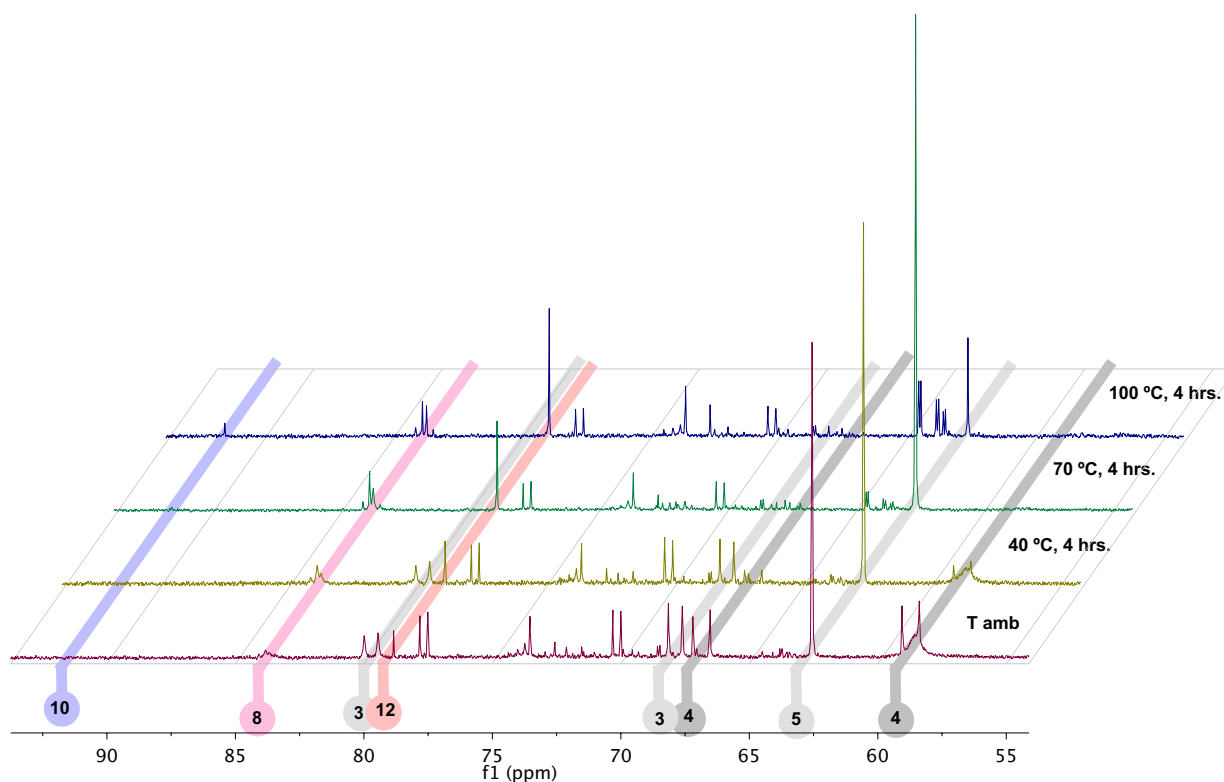


Figura 4.7: Seguimiento de la termólisis del **Experimento A** bajo atmósfera de argón y a 40, 70 y 100 °C por 12 horas, mediante RMN-³¹P{¹H} en THF-d₈.

Durante el seguimiento de esta reacción (**Figura 4.7**), conforme aumentó la temperatura, se observó la aparición de un nuevo par de señales, dos dobletes en δ 83.93 y δ 83.52 con $^2J_{P-P} = 32$ Hz (que debido a que presentan un acoplamiento fuerte, asemejan un cuadruplete). Debido a las constantes de fósforo típicas de un complejo asimétrico de níquel (II), estas señales se asignaron al complejo **8**. El complejo **8** correspondiente a la adición oxidativa del enlace C-CN de **2** desproporciona en el medio de reacción para dar **9** y **10**. Este último compuesto muestra una señal característica en RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (s, δ 91.45, **Figura 4.7**).

Los espectros correspondientes de RMN- 1H de este seguimiento se pueden consultar en la **Figura A.2** del **Anexo A**. En este seguimiento mediante RMN- 1H no se llega a apreciar de manera concisa la aparición de las señales correspondientes a los protones del complejo **8**. Lo anterior debido a que, como veremos más adelante (en la **Sección 4.1.3**), el desplazamiento químico particular de estos protones hace que sus señales se traslapen con las señales de **6** y **4**.

Al final de la termólisis de la muestra, ésta se filtró, se evaporó y el sólido remanente se trató de acuerdo a lo descrito en la **Sección Experimental 6.4**. Después de este tratamiento, fue posible obtener cristales adecuados para la caracterización mediante rayos X de monocristal de lo que fuera en un inicio un sólido oscuro soluble en THF. El diagrama ORTEP de la resolución de estructura de este cristal se muestra en la **Figura**

4.8.

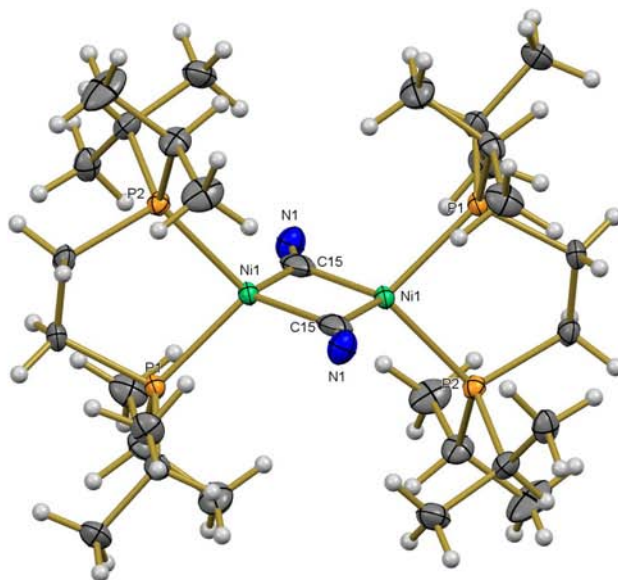


Figura 4.8: Dibujo ORTEP del complejo **12**. Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad. Distancias (Å) y ángulos (grados) seleccionados: N(1)-C(15)= 1.039(3), Ni(1)-C(15)= 2.003(3), Ni(1)-Ni(1)= 2.3032(6), P(1)-Ni(1)-C(15)= 115.27(7), C(15)-Ni(1)-C(15)= 109.96(10), C(15)-Ni(1)-P(2)= 112.25(7), P(1)-Ni(1)-P(2)= 90.43(2). Estructura obtenida bajo atmósfera de N₂ a -143 °C.

Los ángulos de enlace alrededor del cada centro de níquel corresponden a una geometría tetrahédrica deformada, debido a la limitación del ángulo de mordida de la fosfina. La distancia de enlace -C≡N de 1.039 Å es inusualmente pequeña, dada la evidencia en IR del fenómeno de retrodonación al enlace -CN (**Figura 4.9**, señal ~ 1896 cm⁻¹). Ya que el enlace triple carbono-nitrógeno libre tiene una distancia de enlace ~ 1.13 Å, se esperaría que debido a la retrodonación este enlace se elongara, haciendo que la frecuencia de vibración en el IR disminuyera en comparación con la frecuencia de vibración del enlace -C≡N sin coordinar (que presenta su señal característica ~ 2080 cm⁻¹).

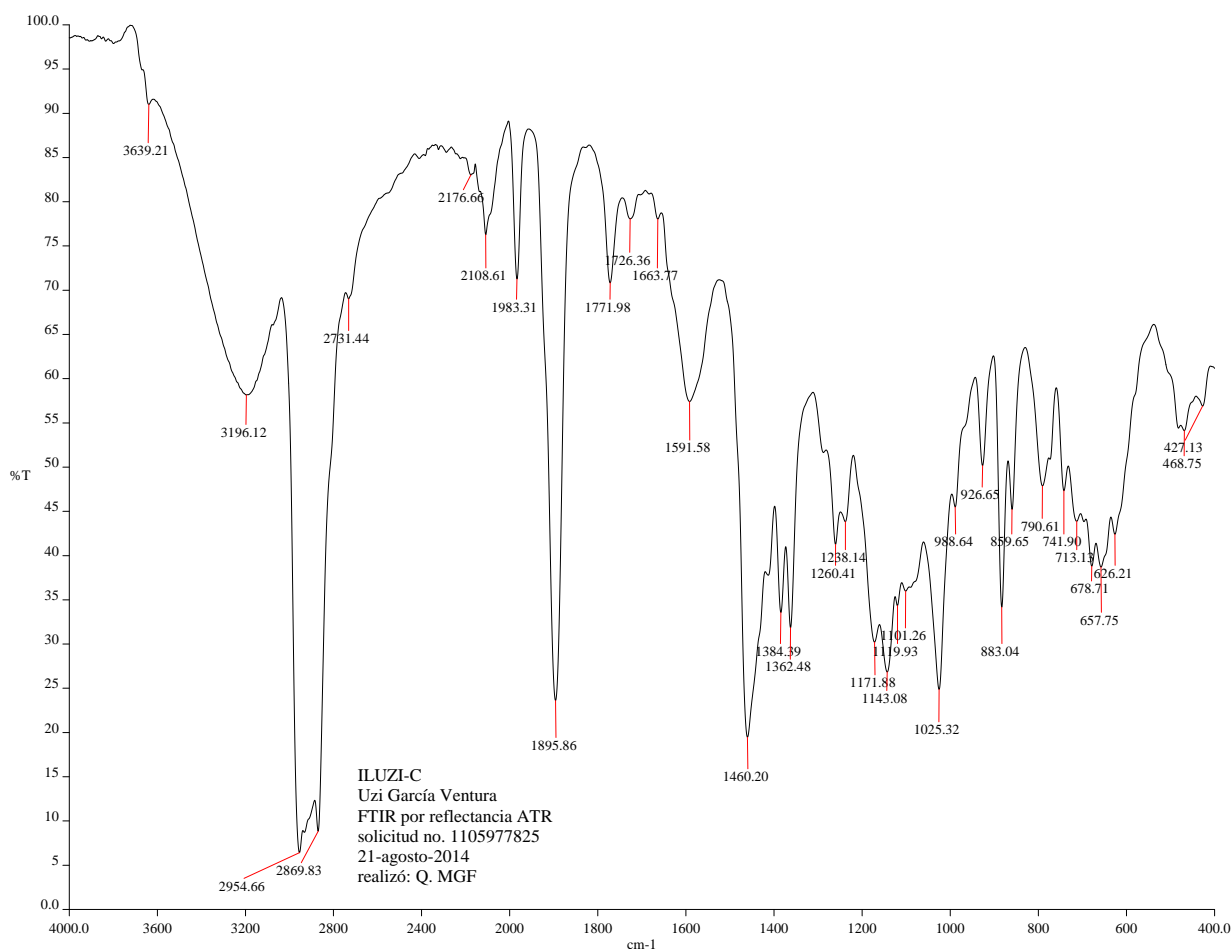


Figura 4.9: Espectro de IR del complejo **12**, obtenido en estado sólido a temperatura ambiente mediante reflectancia de ATR.

La disminución de la distancia de enlace CN en este complejo se ha atribuido a la congestión estérica en torno al centro metálico, de acuerdo con lo observado en complejos análogos de Cu(I)^[98] y Mo(I)^[99]. En estos casos, las distancias de enlace -C≡N son inusualmente pequeñas (1.048(6) Å para el complejo de cobre y 1.028(12) Å para el complejo de molibdeno). Para el caso particular del complejo de Mo, se cuenta con la información de espectroscopía IR y se observa la señal del enlace C-N(μ) en 1936 cm⁻¹, desplazada a menor número de onda con respecto a la vibración del enlace -

C≡N libre ($\sim 2280 \text{ cm}^{-1}$), al igual que en el complejo **12**.

De acuerdo con la espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 4.10**), este complejo se asignó en el seguimiento mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ al singulete en δ 78.85, (**12** en la **Figura 4.7**).

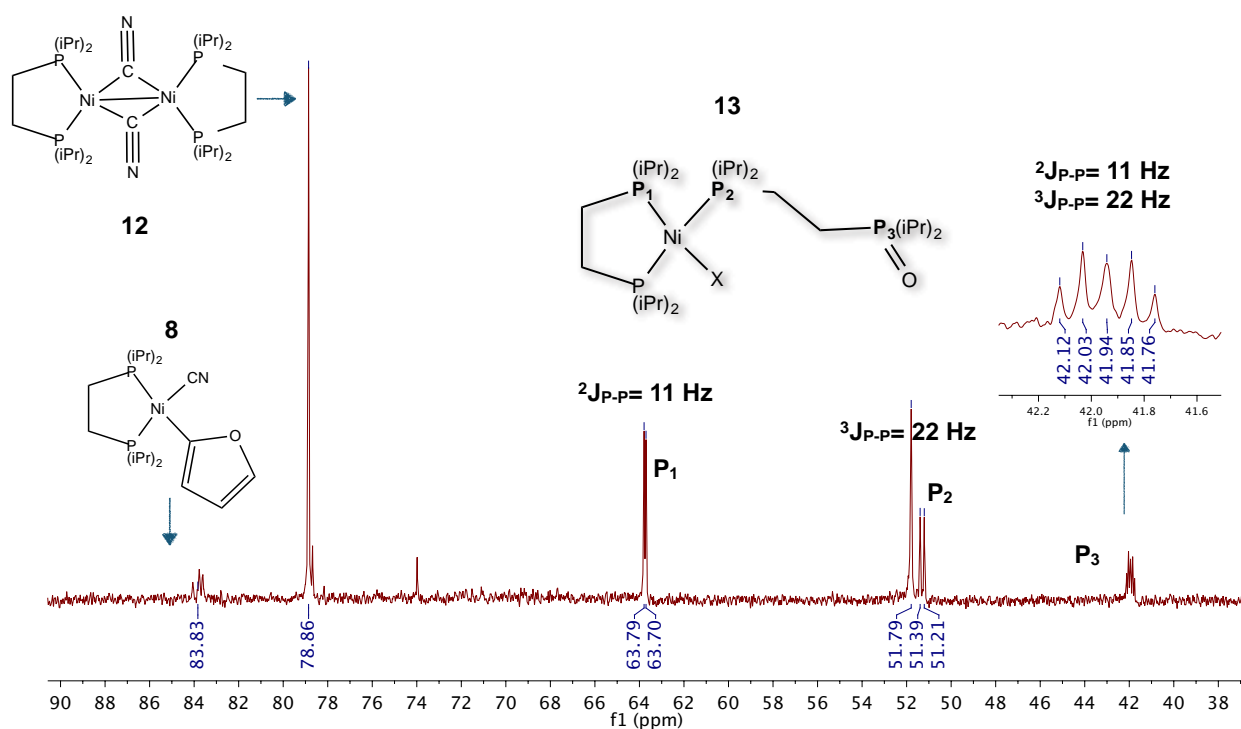


Figura 4.10: Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **12** obtenido bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente en THF- d_8 .

En el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la **Figura 4.10** puede observarse la presencia de tres señales, asignadas al complejo **13** de acuerdo con los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento reportadas por nuestro grupo de investigación.^[100] Debido al bajo estado de oxidación que presenta el centro metálico en el complejo **13**, el grupo **X** que completa la esfera de coordinación del mismo debería poseer caracte-

ísticas donadoras σ / aceptoras π , para favorecer la interacción con el centro metálico.

En este sentido, existen en el medio de reacción dos compuestos que poseen las características anteriores, **6** y **7**. Sin embargo, en el espectro de RMN- ^1H de **12** (**Figura 4.11**) se observan 6 señales de intensidad similar en la zona aromática. Lo anterior es consistente con la coordinación η^2 C=C de **7** al centro metálico, ya que la coordinación de **6** daría como resultado solo 4 señales aromáticas distintas en RMN- ^1H .

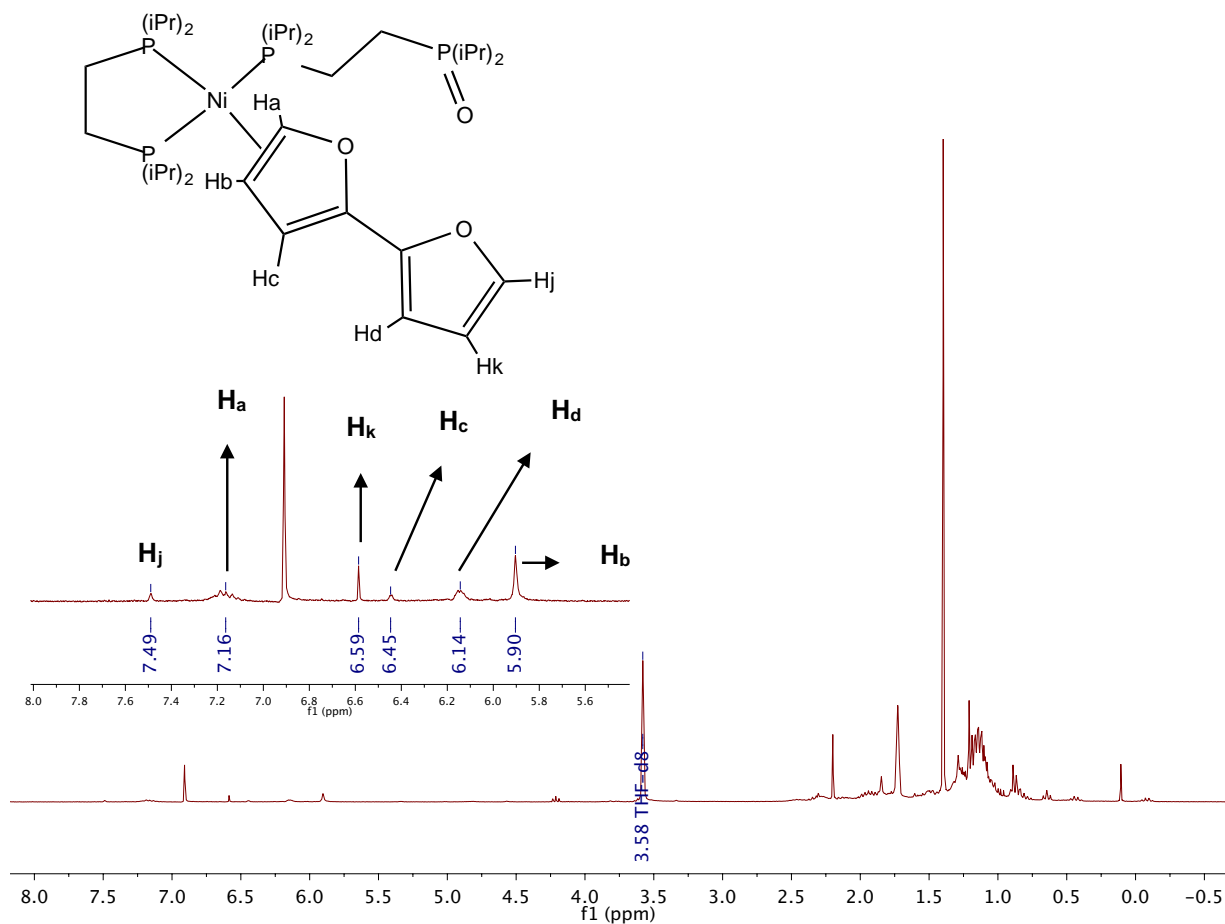


Figura 4.11: Espectro de RMN- ^1H del complejo **12** obtenido bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente en THF- d_8 .

La asignación de los protones correspondientes en el espectro de RMN-¹H se realizó tomando en cuenta los desplazamientos químicos de los protones en el ligante libre **7**, como se muestra en la **Figura 4.12**.

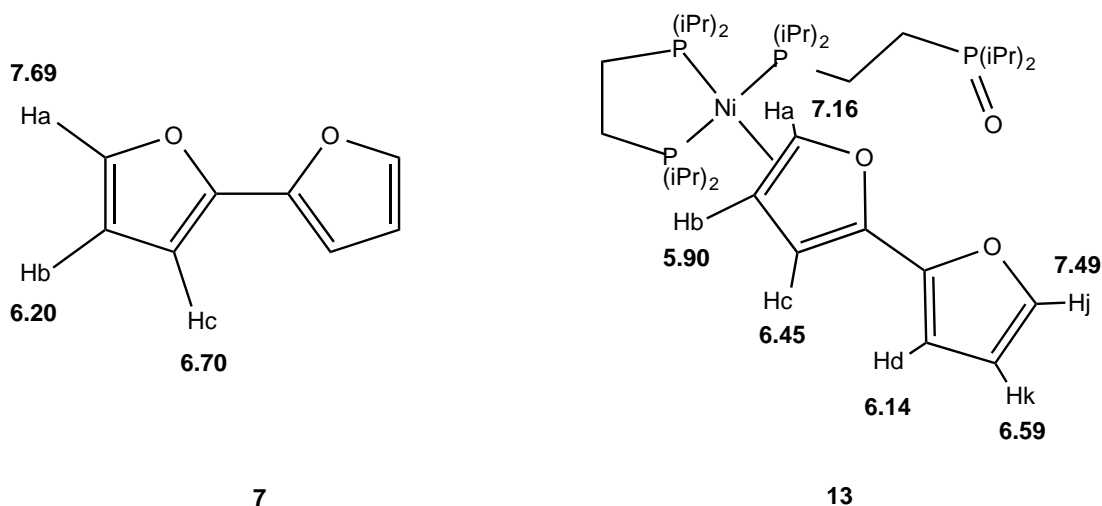


Figura 4.12: Desplazamientos químicos de los protones aromáticos para el complejo **13** asignados en comparación con **7**.

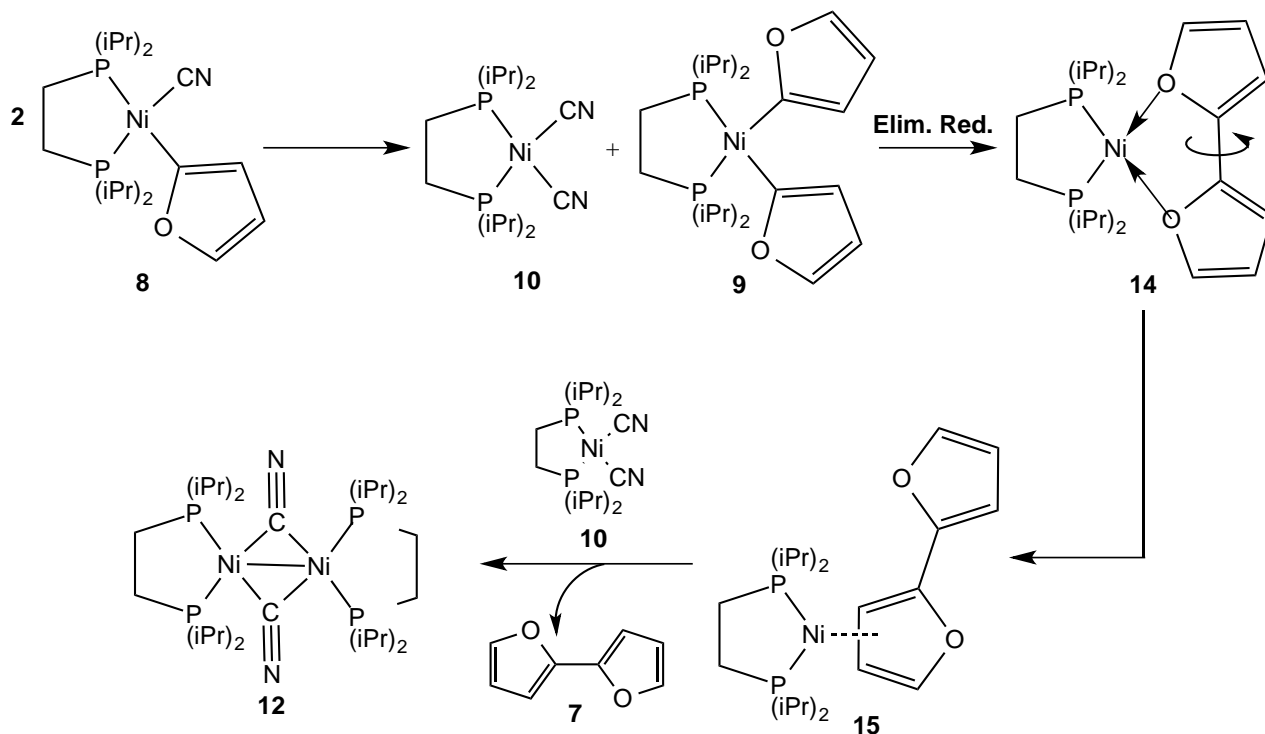
Dado que **H_b** es el protón que presenta el menor desplazamiento químico en **7**, este debería ser el protón situado a mayor campo por la retrodonación del metal. Debido a lo anterior, la señal en δ 5.90 se asignó a este protón.

El protón **H_a** se asignó a la señal en δ 7.16, donde el cambio de desplazamiento químico respecto a **7** es \sim 0.5 ppm, consistente con lo observado para el protón **H_b** por efecto de retrodonación π del metal.

Por otro lado, los protones H_j , H_k y H_d presentarían un cambio pequeño en su desplazamiento químico, debido a la pérdida de densidad electrónica π del sistema aromático. De acuerdo con lo anterior, las señales en δ 7.49, 6.59 y 6.14 se asignaron a los protones H_j , H_k y H_d respectivamente, ya que los valores $\Delta\delta$ (0.2-0.06) son muy pequeños.

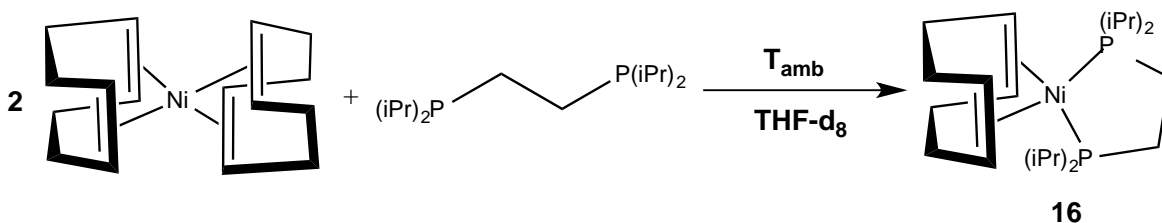
Por otro lado, una posibilidad que explicaría la formación de **12** en el medio de reacción de acuerdo con las especies observadas experimentalmente es la mostrada en el

Esquema 4.3.



Esquema 4.3: Obtención de **12** a partir de la eliminación reductiva de **9**.

Con el propósito de realizar una síntesis independiente del complejo **12**, en primera instancia se realizó la síntesis de **16** a partir del complejo $[(\text{COD})_2\text{Ni}]$ y dippe en proporción 2:1, (**Esquema 4.4**).



Esquema 4.4: Síntesis del complejo **16**.

La reacción antes descrita, dio como resultado de forma selectiva un singulete en el espectro de RMN-³¹P{¹H} situado en δ 70.16, desplazamiento consistente con lo reportado en la literatura para el complejo **16**.^[101] El espectro de RMN-³¹P{¹H} se muestra en la **Figura 4.13** y el espectro correspondiente de RMN-¹H puede consultarse en la **Figura A.3** del **Anexo A**.

A la disolución de este complejo formado se añadió el complejo **10**, el cuál fue sintetizado de acuerdo con lo descrito en la **Sección Experimental 6.5**. La reacción se monitoreó mediante RMN-³¹P{¹H} y RMN-¹H llevandose a cabo un calentamiento a 100 °C a distintos tiempos, completando 4 horas, al igual que en la termólisis del **Experimento A**, como se muestra en la **Figura 4.14**. En el seguimiento de esta reacción, sólo se observó la formación de los complejos $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$ y **5** además de Ni(0) como un precipitado negro en el medio de reacción, sin obtenerse el complejo **12**.

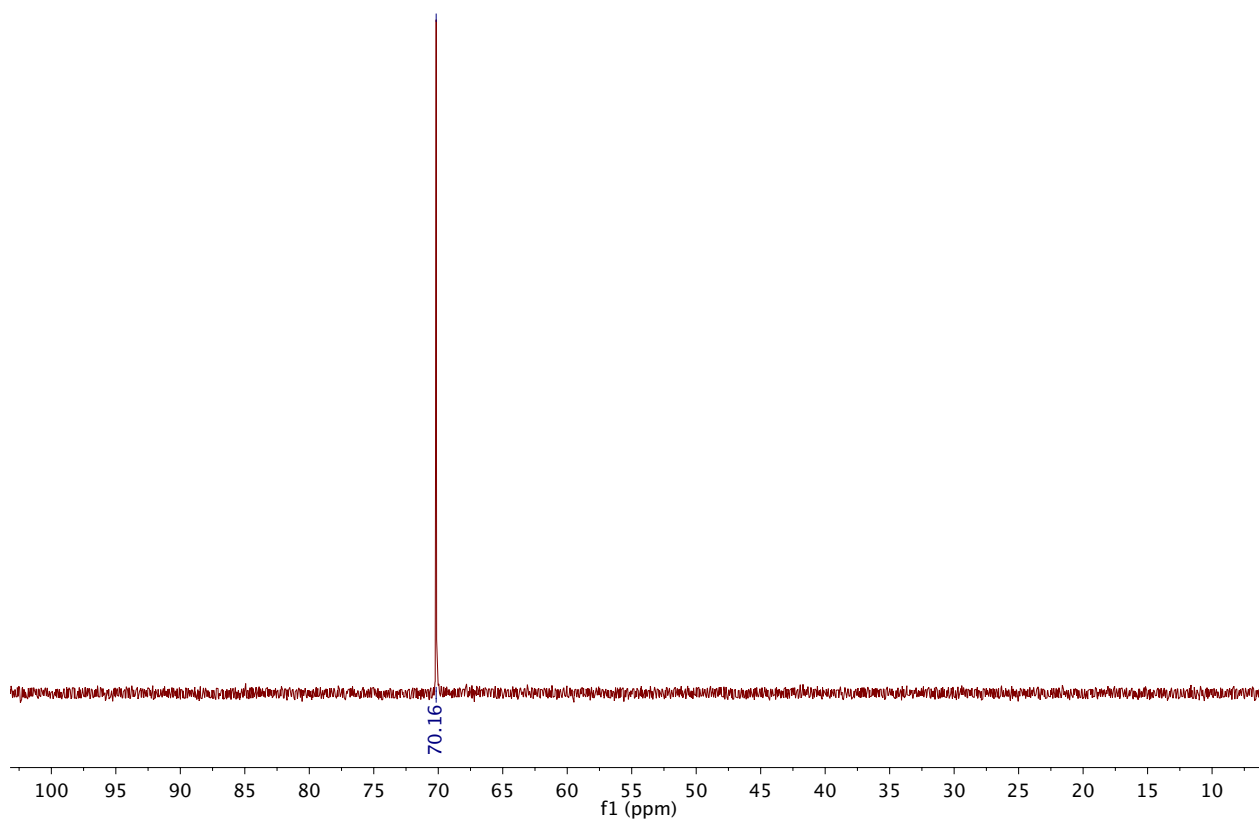


Figura 4.13: Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **16** obtenido bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente, en THF- d_8 .

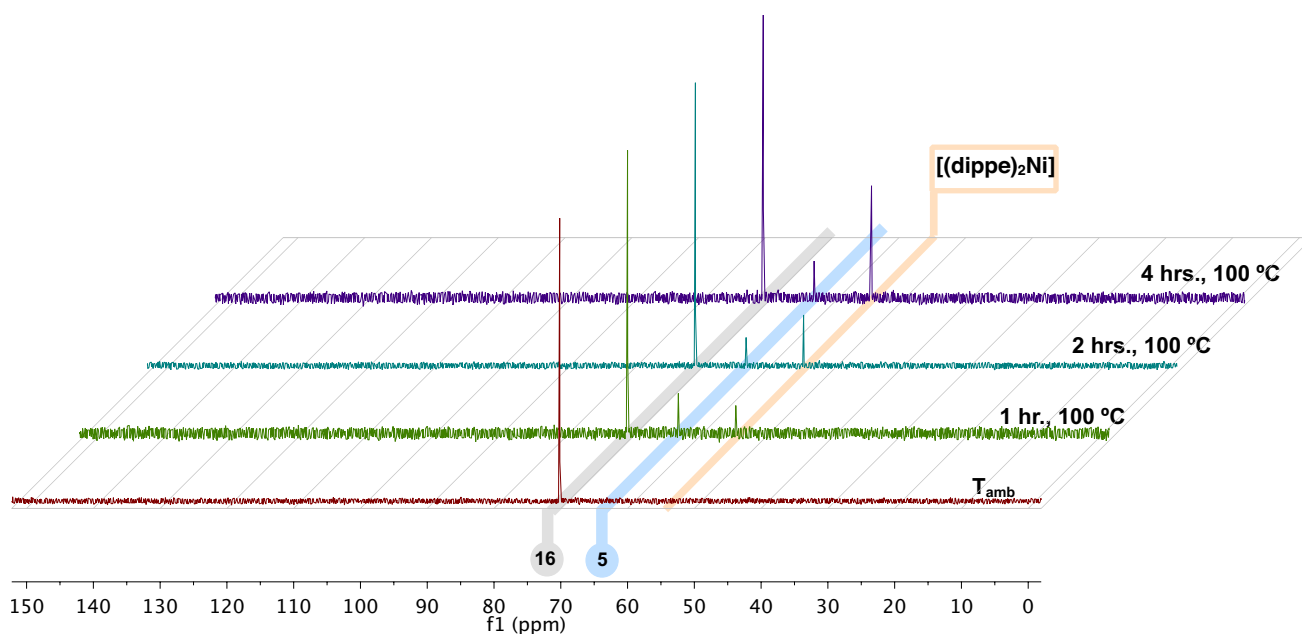
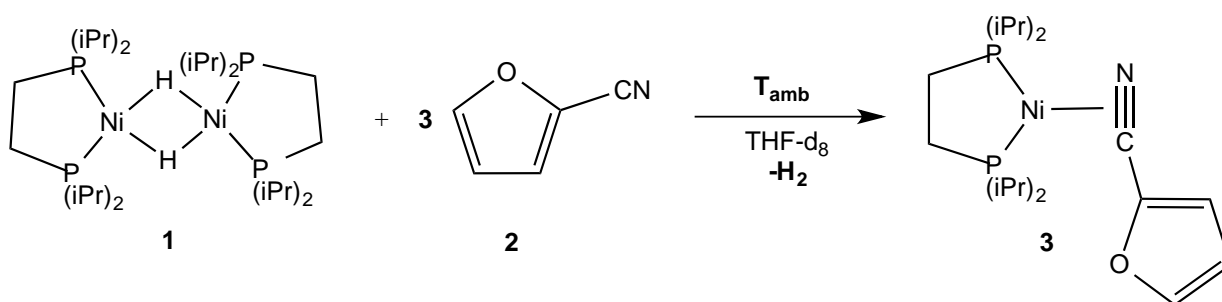


Figura 4.14: Seguimiento de la termólisis de la reacción entre **16** y **10**, bajo atmósfera de argón y a 100 °C por 4 horas, mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en THF- d_8 .

4.1.3 Reactividad entre el complejo $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (**1**) y 2-furonitrilo (**2**), en presencia de exceso de **2** a temperatura ambiente. Obtención del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})]$. Experimento B.

Con el objetivo de evitar la descomposición del fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ (**11**) observada en el **Experimento A**, se llevó a cabo un experimento en presencia de un exceso de **2**. Las condiciones generales de este experimento se describen en el **Esquema 4.5**, donde la principal diferencia con el **Experimento A** es el uso de un equivalente adicional de **2**.



Esquema 4.5: Reacción entre $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (**1**) y el 2-Furonitrilo (**2**) en exceso bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente. **Experimento B**

El monitoreo de esta reacción se llevó a cabo mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y RMN- ^1H a temperatura ambiente por 6 días, (**Figura 4.15** y **4.16**). El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 4.15**) a 15 minutos de reacción muestra que debido al exceso existente de **2** en la mezcla de reacción, solo se ve favorecida la formación del complejo **3**. A diferencia de lo que ocurre en el **Experimento A**, no se observan las señales asignadas a **4**, similar

a lo observado para el 2-cianotiofeno en donde el complejo análogo a **4** solo es estable a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una proporción muy baja cuando el nitrilo se encuentra en exceso.

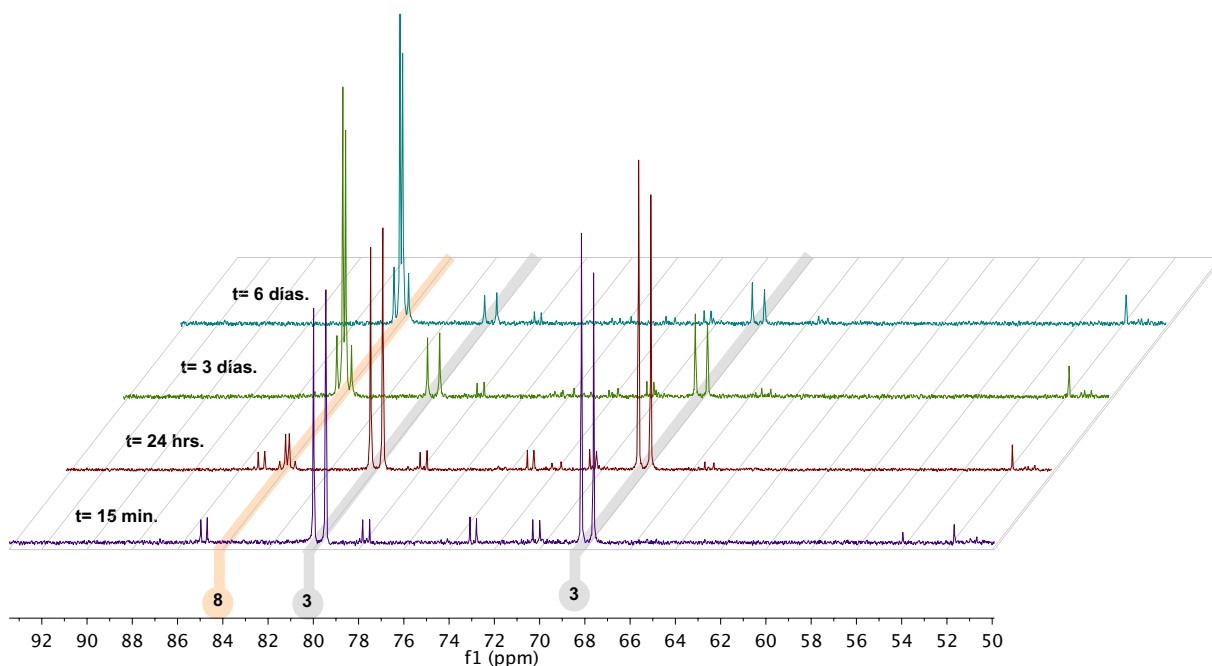


Figura 4.15: Seguimiento del **Experimento B** bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente por 6 días mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en TFH- d_8 .

En esta reacción tampoco se observó el producto de descomposición **5**, que era la señal principal en los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del **Experimento A**, ya que el exceso del ligante evita la generación del fragmento [(dippe)Ni] (**11**).

Al transcurrir el tiempo de reacción, las señales de **3** disminuyen de intensidad gradualmente para dar lugar a un par de dobletes muy cercanos en δ 83.92 y δ 83.47 observados anteriormente para el complejo **8** en la termólisis del **Experimento A**, con $^2J_{P-P} = 32\text{ Hz}$ características para este complejo. Por otro lado, el seguimiento me-

diante RMN-¹H (**Figura 4.16**) muestra la gradual desaparición de **2**. A los 6 días de reacción, el espectro de RMN-¹H muestra tres señales mayoritarias desplazadas a mayor campo en δ 7.50, 6.44 y 6.17. Al igual que para el caso de los complejos **3** y **4**, **8** presenta un desplazamiento importante del protón α al grupo -CN.

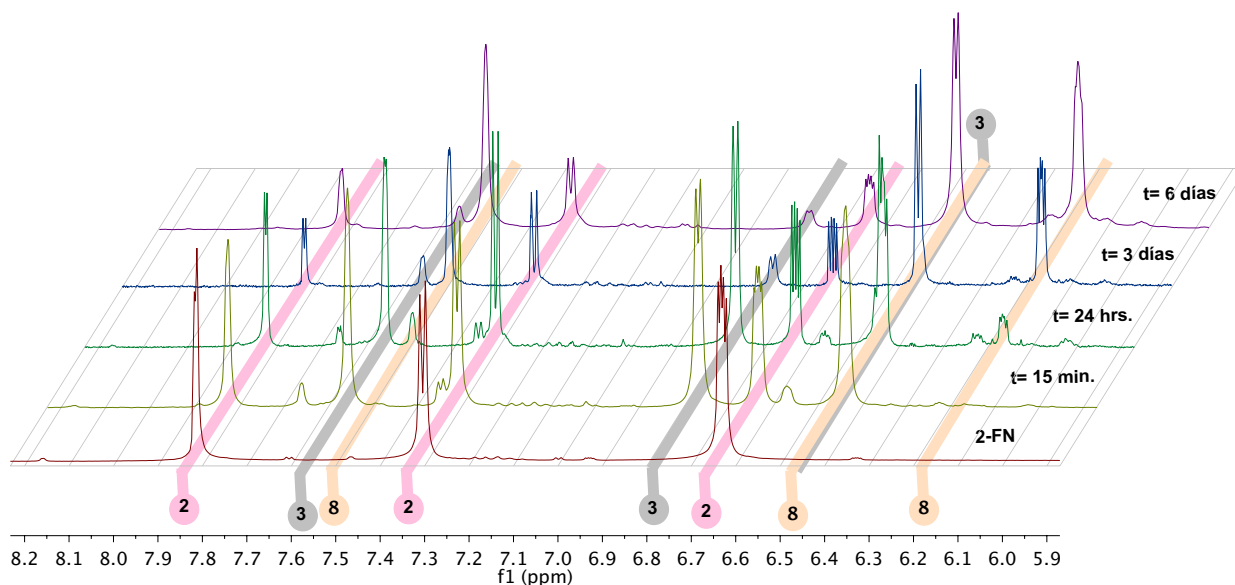


Figura 4.16: Seguimiento del **Experimento B** bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente por 6 días mediante RMN-¹H en THF-d₈.

Una vez que se llevó a cabo la conversión cuantitativa para formar el complejo **8**, fue posible obtener cristales adecuados para la caracterización mediante rayos X de monocristal por enfriamiento a -28 °C. La estructura determinada mediante esta técnica que se muestra en la **Figura 4.17**, misma que confirma la obtención del complejo de adición oxidativa correspondiente a la activación C-CN.

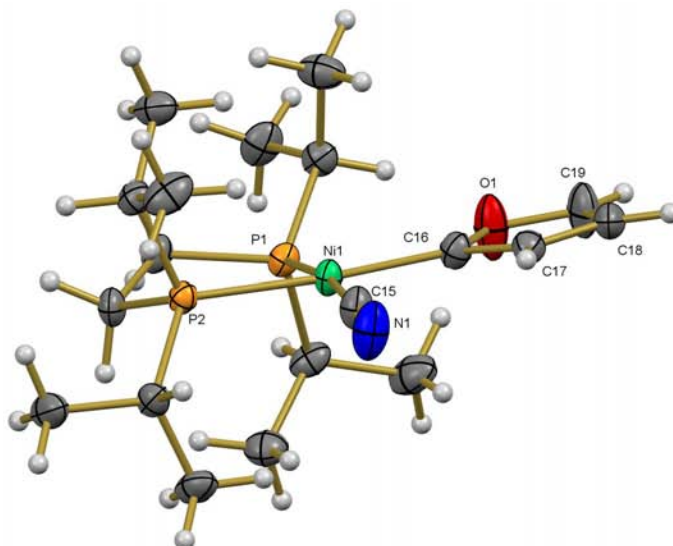


Figura 4.17: Dibujo ORTEP del complejo **8**. Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad. Distancias (Å) y ángulos (grados) seleccionados: Ni(1)-C(16)= 1.906(3), N(1)-C(15)= 1.145(4), C(16)-C(17)= 1.355(4), C(15)-Ni(1)-C(16)= 88.98(13), P(2)-Ni(1)-P(1) = 88.28(3). Estructura obtenida bajo atmósfera de N₂ a -143 °C.

En el complejo **8**, se observa la geometría cuadrada esperada para el centro metálico de Níquel, ligeramente deformada donde los ángulos C(15)-Ni(1)-C(16) y P(2)-Ni(1)-P(1) son un poco menores a 90°, consistentes con los reportes de complejos similares de Ni(II).^[5,6,92]

Por otro lado, a diferencia de lo observado para el 2-cianotiofeno y para el benzonitrilo, el anillo de furano en este complejo se encuentra alineado con el plano P(2)-Ni(1)-P(1). La conformación adoptada por el anillo heteroarómico en el complejo **8** favorece la retrodonación del metal al carbono *ipso*, hecho que se refleja en una distancia Ni(1)-C(16) más corta para el complejo **8** (1.906(3) Å) comparada con las distancias de los complejos **IV** (Figura 1.12) y **VII** (Figura 1.18) (1.935(2) y 1.918(3) Å

respectivamente), en donde los anillos aromáticos son perpendiculares al plano P-Ni-P.

Los cristales correspondientes se re-disolvieron en THF-d₈ confirmando la asignación en RMN-³¹P{¹H} y RMN-¹H. Los espectros correspondientes a la disolución de los cristales se muestran en la **Figura A.5 y A.6 del Anexo A**. Adicionalmente, fue posible llevar a cabo la caracterización mediante RMN-¹³C{¹H}, espectro que se muestra en la **Figura 4.18**. Este espectro muestra dos señales particularmente relevantes: la correspondiente al carbono del nitrilo σ coordinado en δ 135.18 y la señal de carbono del anillo heteroaromático enlazado directamente al níquel en δ 170.39. Ambas señales se observan como un doble de dobles con ${}^2J_{C-P} = 85, 46$ Hz y ${}^2J_{C-P} = 98, 39$ Hz respectivamente. Las constantes de acoplamiento P-C de los carbonos no cuaternarios son consistentes con su posición relativa en la estructura cristalina. El C₂ es el que presenta la constante de acoplamiento más grande al estar a 3 enlaces de distancia de los átomos de fósforo y los carbonos 3 y 1 al estar a 4 enlaces de distancia de los átomos de fósforo presentan las constantes de acoplamiento más pequeñas. (${}^3J_{C_2-P} = 6.75$ Hz, ${}^4J_{C_1-P} = 3.75, 1.5$ Hz, ${}^2J_{C_3-P} = 2.25$ Hz).

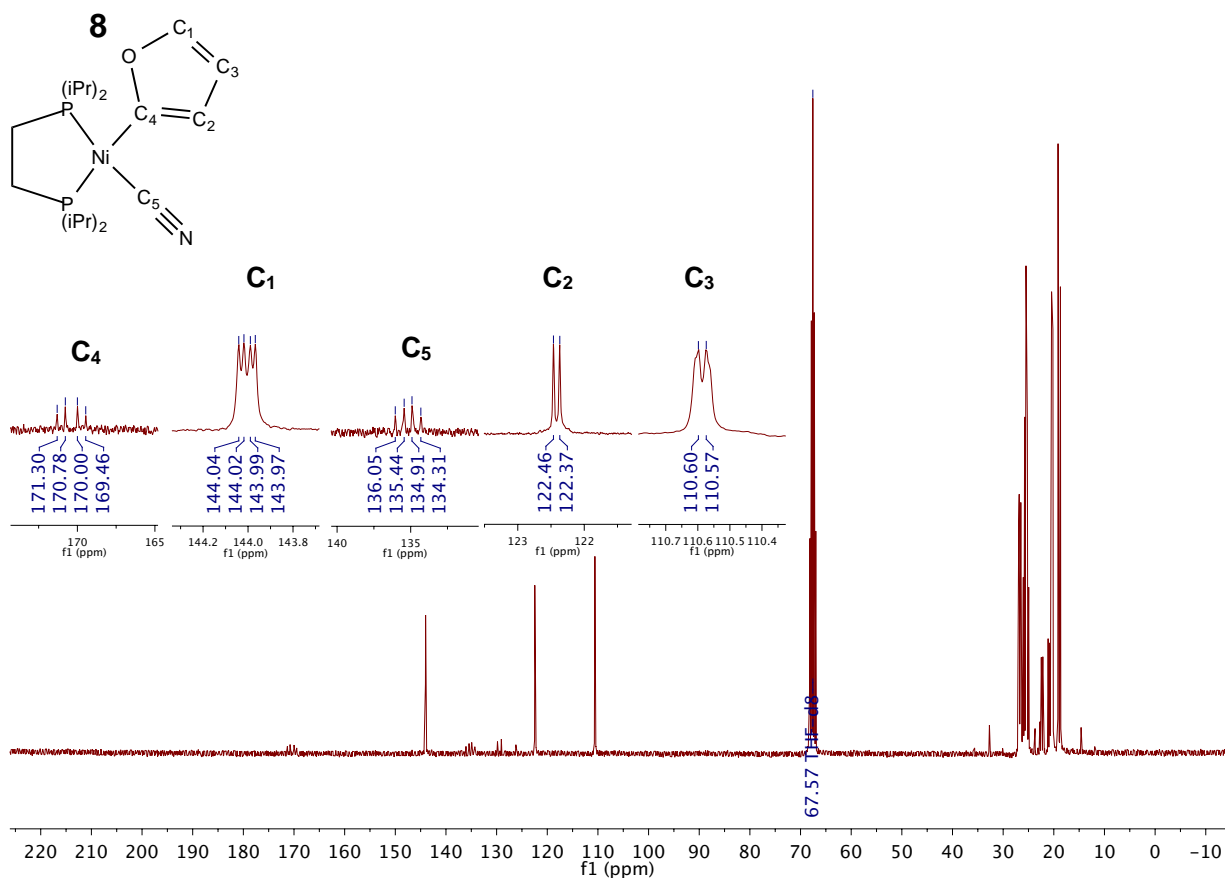


Figura 4.18: Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al complejo **8** bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente en THF- d_8 .

Por otro lado, si el complejo **8** permanece en la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante varios días, da lugar a la formación de un nuevo compuesto que presenta un singlete en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en δ 73.56 aunado a la formación de **10** como un sólido amarillo cristalino en la mezcla de reacción. El seguimiento de esta disolución se realizó por 6 días a temperatura ambiente como se muestra en la **Figura 4.19**.

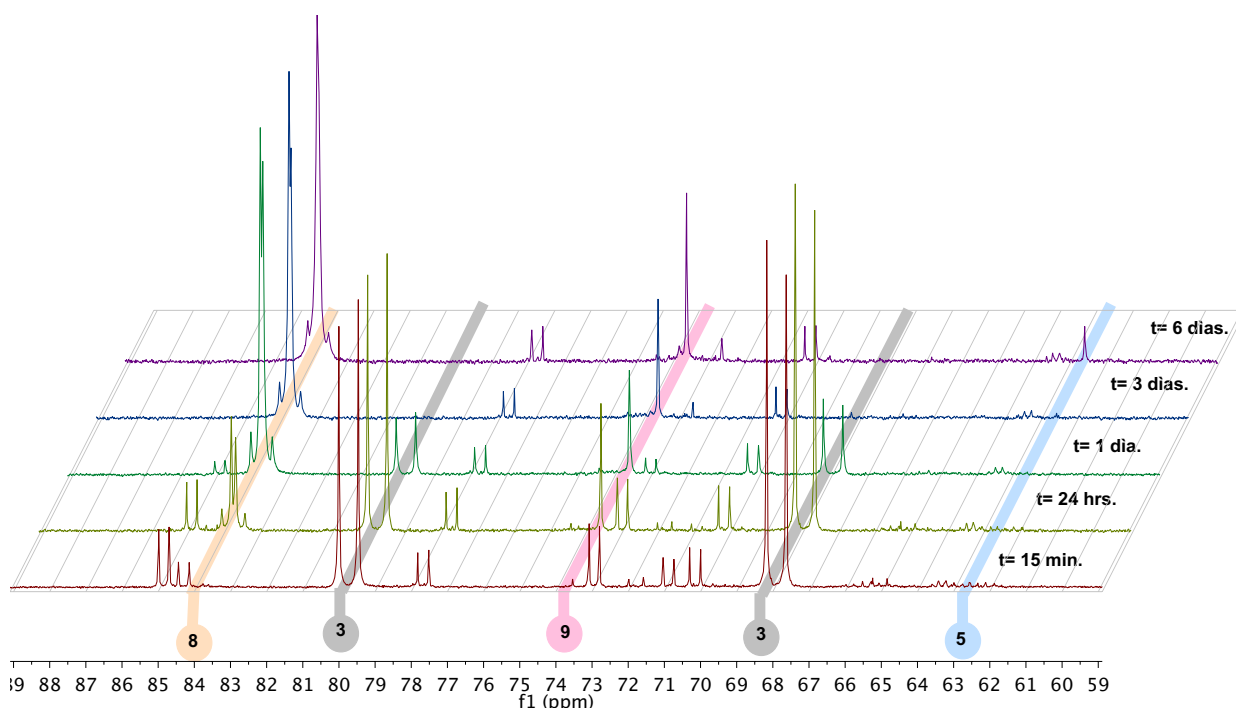


Figura 4.19: Seguimiento mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **8** en disolución, bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente en THF- d_8 por 6 días.

La señal en δ 73.56 se propone como el complejo bifurilo **9**, lo cuál es consistente con la formación simultánea de **10**. Como anteriormente se observó para el **Experimento A**, la reacción de desproporción y eliminación reductiva de 2,2'-bifuril a partir del complejo **8** es muy rápida cuando no existe un exceso de **2** en el medio de reacción.

Particularmente, con el ligero exceso de **2** utilizado (**Sección Experimental 6.10**) para este experimento, la reacción de eliminación reductiva del complejo bifuril (**9**) se vuelve más lenta. Gracias a lo anterior, es posible observar la señal correspondiente al complejo en la espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, y no sólo el producto de la eliminación reductiva como sucedió en el **Experimento A**, consistente con el seguimiento mediante RMN de RMN- ^1H mostrado en la **Figura 4.20**, en donde no se observan las señales

correspondientes al compuesto libre 2,2'-bifurilo.

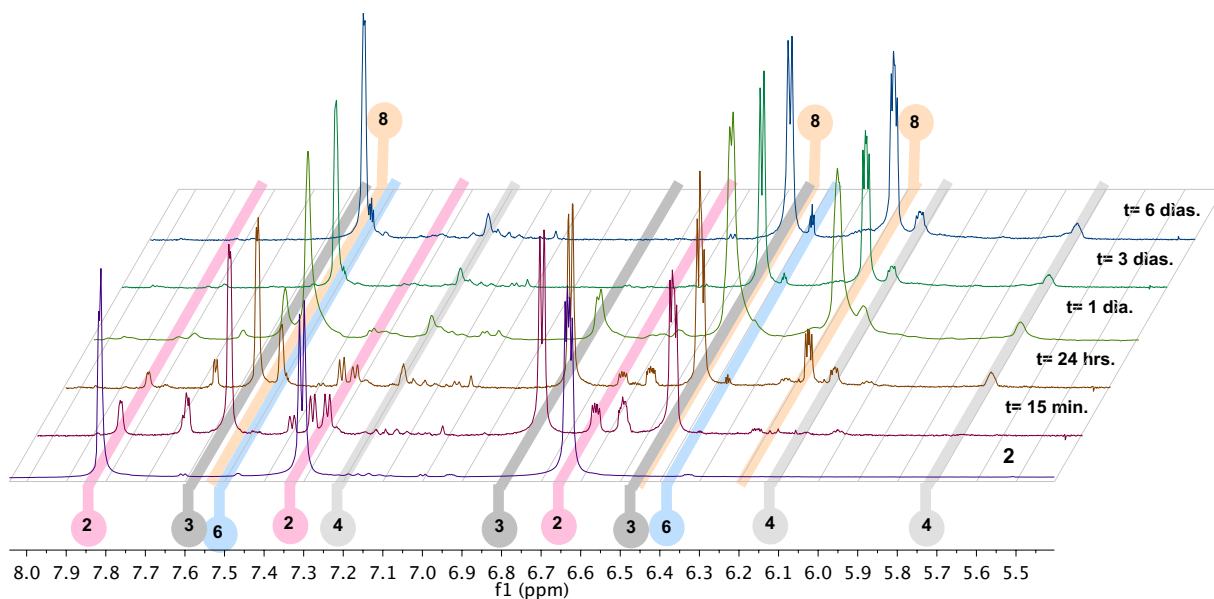
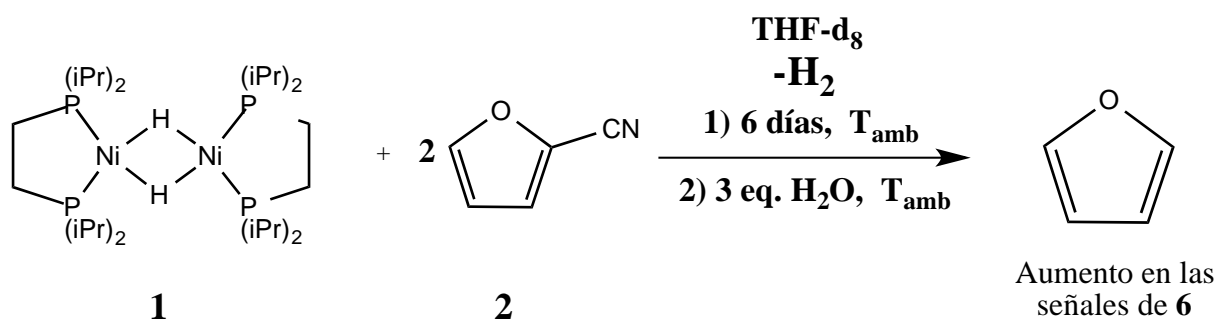


Figura 4.20: Seguimiento mediante RMN-¹H del complejo **8** en disolución, bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente en THF-d₈ por 6 días..

Sin embargo, la existencia del compuesto 2,2'-bifurilo fue confirmado mediante GC-MS después de extraer una alícuota de la mezcla de reacción y exponerla al aire, forzando la eliminación reductiva del complejo **9**. El cromatograma y espectro de masas obtenido de esta mezcla de reacción se muestra en la **Figura B.3 y B.4 del Anexo A.**

4.1.4 Reactividad en presencia de un exceso de **2** y a temperatura ambiente. Reacción en presencia de H₂O. Experimento C.

Con el objetivo de comprobar al agua como la posible fuente de protones que da lugar a la formación de **6** en el medio de reacción, se realizó un experimento en presencia de una cantidad estequiométrica de H₂O, (**Esquema 4.6**).



Esquema 4.6: Reacción entre (1) y (2) a temperatura ambiente y subsecuente adición de 3 equivalentes de H₂O. **Experimento C**

En primera instancia, se monitoreó la reacción entre **1** y **2** a temperatura ambiente por 6 días mediante RMN-³¹P{¹H}, (**Figura 4.21**). El seguimiento de RMN-¹H se puede consultar en la **Figura A.8** del **Anexo A**.

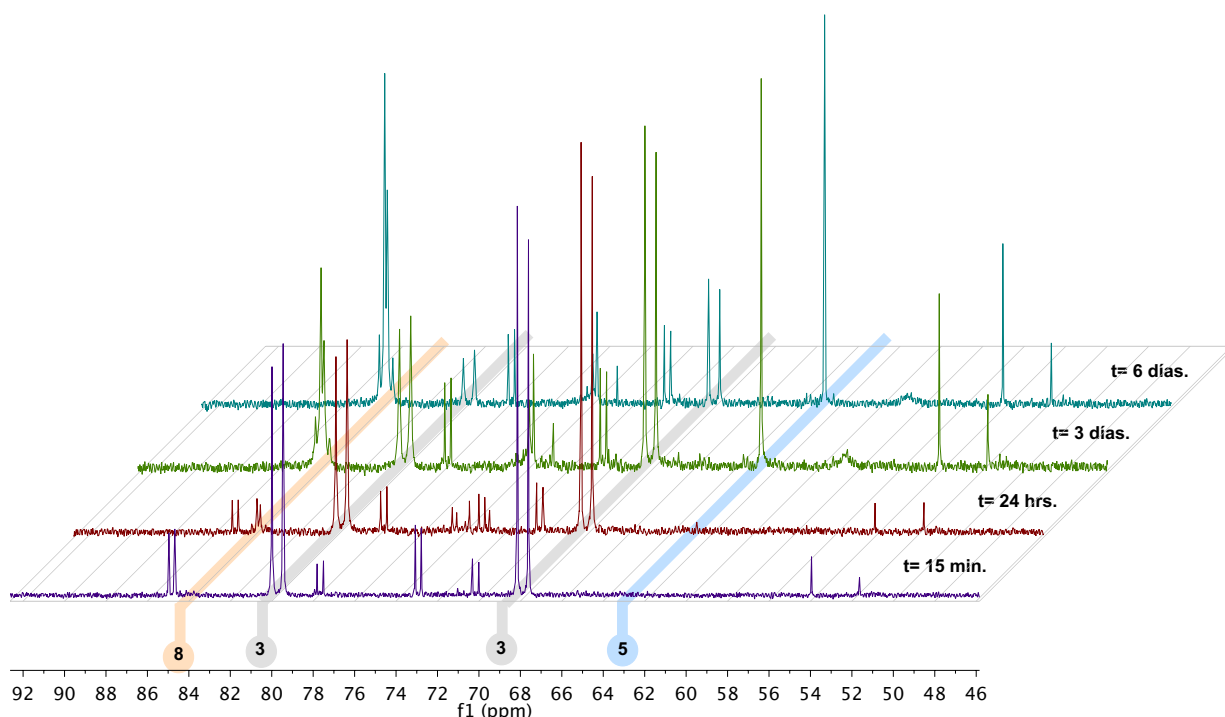


Figura 4.21: Seguimiento del **Experimento C** bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente por 6 días mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Después de los 6 días de reacción, la muestra se analizó mediante GC-MS. Mediante esta técnica se detectaron los compuestos **6**, **2** y **7**, caracterizándose por sus correspondientes espectros de masas, consistente con lo observado mediante RMN- ^1H , (**Figuras B.5, B.7, B.8 y B.9, Anexo B**).

Una vez favorecida la formación del complejo **8**, se agregaron a la mezcla de reacción 3 equivalentes de agua destilada bajo atmósfera de argón, (**Figura 4.6**, paso 2). Se realizó el seguimiento de esta reacción a temperatura ambiente por 6 días. Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondientes a este seguimiento se muestran en la **Figura 4.22**.

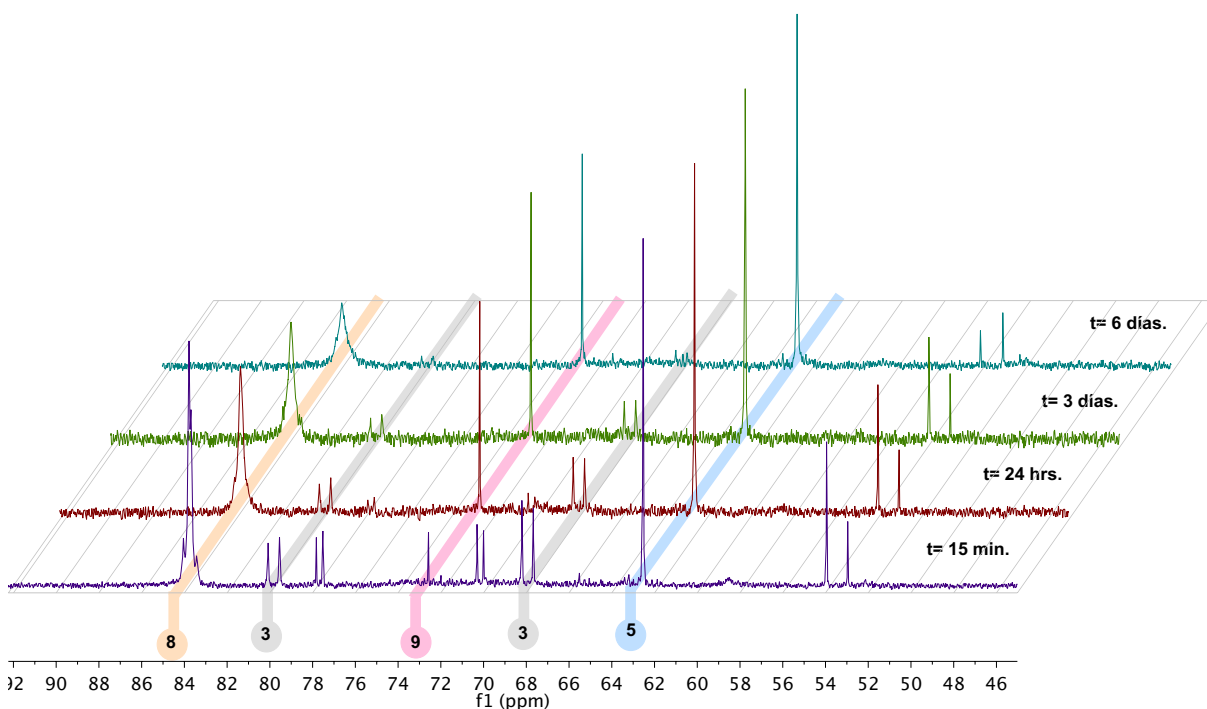


Figura 4.22: Seguimiento del **Experimento C** después de la adición de H₂O bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente por 6 días mediante RMN-³¹P{¹H} en THF-d₈.

En el conjunto de espectros de la **Figura 4.22** puede observarse la desaparición gradual del complejo **8** y la aparición de una nueva señal mayoritaria en δ 72.58 conforme avanza el tiempo de reacción (señal asignada como **9** en la **Figura 4.22**). Esta señal en el espectro de RMN-³¹P{¹H}, como se vió anteriormente en la **Sección 4.1.3**, es producto de la desproporción intrínseca del complejo **8** en disolución y corresponde al complejo **9** (**Esquema 4.2**).

El seguimiento del **Experimento C** mediante RMN-¹H muestra cambios significativos, en los cuáles se puede observar el gradual aumento de las señales de **6** a lo largo del tiempo de reacción, resultado esperado de la hidrólisis de **8**.

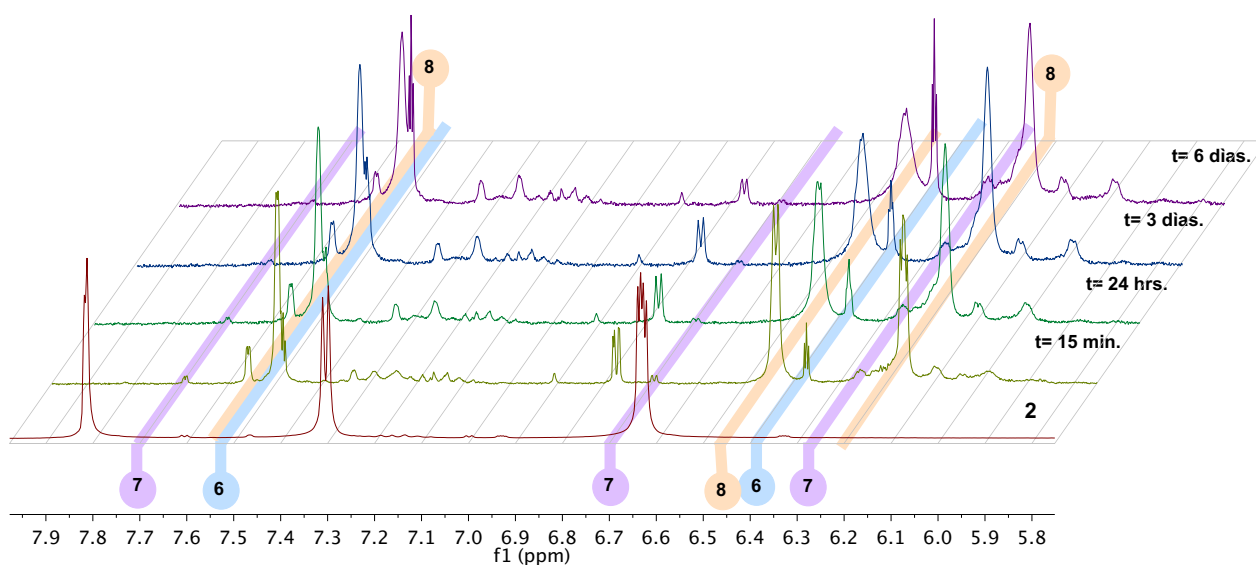
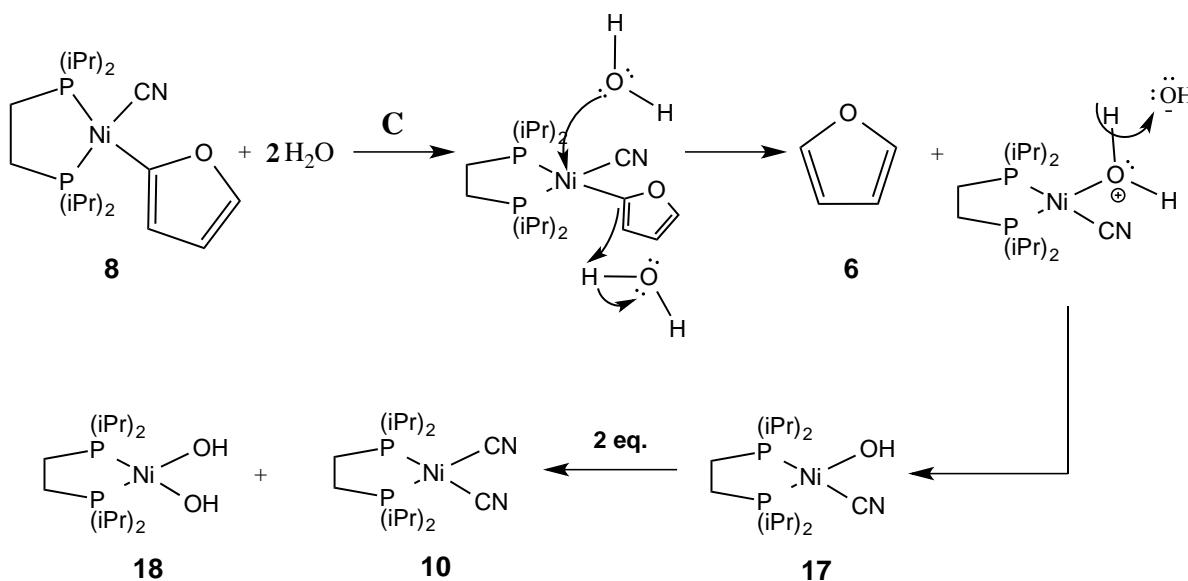


Figura 4.23: Seguimiento del **Experimento C** después de la adición de H₂O bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente por 6 días mediante RMN-¹H en THF-d₈.

Esta mezcla de reacción se analizó igualmente mediante GC-MS transcurridos 6 días después de la adición de agua (**Figura B.6**). Se compararon las relaciones de área de los picos cromatográficos correspondientes a las especies **6**, **2** y **7**, comprobándose el aumento relativo del área de pico correspondiente a **6** después de la adición de agua, (**Anexo B, Figuras B.10 y B.11**).

De acuerdo con lo observado experimentalmente, el mecanismo propuesto para la hidrólisis de **8** se muestra en el **Esquema 4.7, Ruta C**. Aunque mediante el seguimiento de RMN-³¹P{¹H} no se detectó ninguna especie asimétrica de Ni(II), se propone que el complejo **17** desproporcione en el medio de reacción para dar lugar a **10**, que sí fue observado. Por otro lado, el complejo **18** no pudo ser observado inequívocamente,

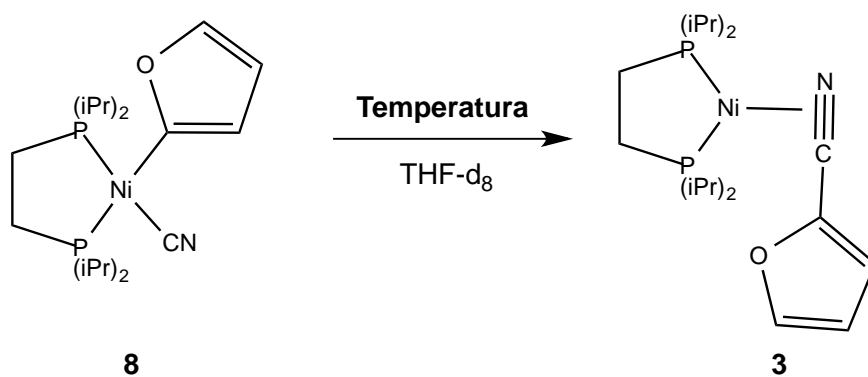
ya que como se observa en el seguimiento mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la **Figura 4.22**, existen algunas señales muy pequeñas que no fueron asignadas y debido a que la reacción principal es la simple desproporción de **8**, es probable que **18** tenga una muy baja concentración en el medio de reacción. Sin embargo, después de haber quitado mediante filtración el complejo **10** existente en el medio de reacción, se observó un precipitado blanco en la disolución cuando esta se enfrió a $-28\text{ }^\circ\text{C}$ por algunos días, presumiblemente correspondiente a la especie $\text{Ni}(\text{OH})_2$, resultado de la descomposición **18**.



Esquema 4.7: Mecanismo propuesto para la formación de **6** mediante la hidrólisis del complejo **8**.

4.1.5 Termólisis del complejo aislado [(dippe)Ni(CN)(2-C₄H₃O)] (8)

Una vez aislado y caracterizado el complejo de adición oxidativa C-CN (8) y teniendo una ruta estandarizada para obtenerlo puro, se procedió a realizar una termólisis de este compuesto puro utilizando THF-d₈ como disolvente. Esto con el objetivo de determinar, enter otras cosas, la posible reversibilidad de la reacción hacia el complejo 3, (Esquema 4.8).



Esquema 4.8: Esquema general de la reactividad esperada en la termólisis de 8

El calentamiento de 8 se llevó a cabo a 100 °C durante diferentes intervalos de tiempo (ver **Sección Experimental 6.11**). El seguimiento mediante RMN-³¹P{¹H} se muestra en la **Figura 4.24**. En este conjunto de espectros se aprecia, conforme lo esperado, la gradual formación del complejo 9 y 10, debido a la desproporción esperada del complejo 8. Paralelamente, también se observa la aparición de dos dobletes en δ 77.34 y δ 72.52 con $^2J_{P-P} = 40$ Hz, constante de acoplamiento indicativa de fósforos asimétricos en un complejo de Ni(II).

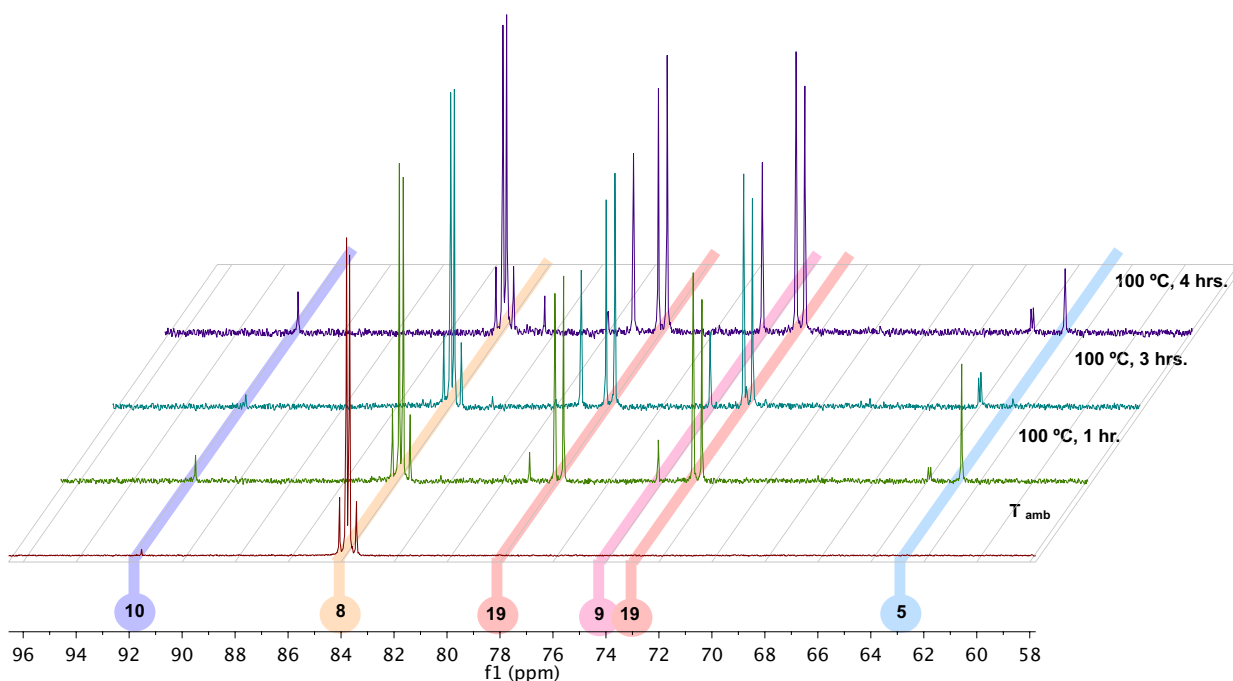


Figura 4.24: Seguimiento de la termólisis del complejo **8** bajo atmósfera de argón y a 100 °C por 4 horas mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en THF- d_8 .

Mediante el análisis de la mezcla de reacción por GS-MS después de las 4 horas de calentamiento, se detectaron los compuestos **2**, **6** y **7**, (el cromatograma y los espectros de masas pertinentes pueden consultarse en las **Figuras B.12, B.13, B.14 y B.15, Anexo B**). Ya que la materia prima de este experimento corresponde al complejo **8** purificado, la única posibilidad de obtener **2** en el medio de reacción es mediante la eliminación reductiva del complejo **8**, dando lugar al nitrilo libre más el fragmento [(dipe)Ni] (**11**). Lo anterior comprueba la reversibilidad de la activación C-CN a 100 °C para el complejo **8**, consistente con la reactividad esperada.

Por otro lado, aunque el proceso de eliminación reductiva del complejo **8** es la principal ruta que propicia la formación del fragmento **11** (ya que la eliminación reductiva

del complejo **9**, **Ruta B Esquema 4.2**, no se ve favorecida en este caso), la señal correspondiente al producto de descomposición del fragmento [(dippe)Ni] **5** no presenta una intensidad considerable en los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 4.24**). De lo anterior, se concluye que aunque parte del fragmento **11** si descompone en el medio de reacción, éste se consume mayormente en otro proceso.

En el seguimiento mediante RMN- ^1H mostrado en la **Figura 4.25**, conforme aumenta el tiempo de calentamiento, se observa el crecimiento de tres señales en la zona aromática, asignadas a **19** de acuerdo a este comportamiento.

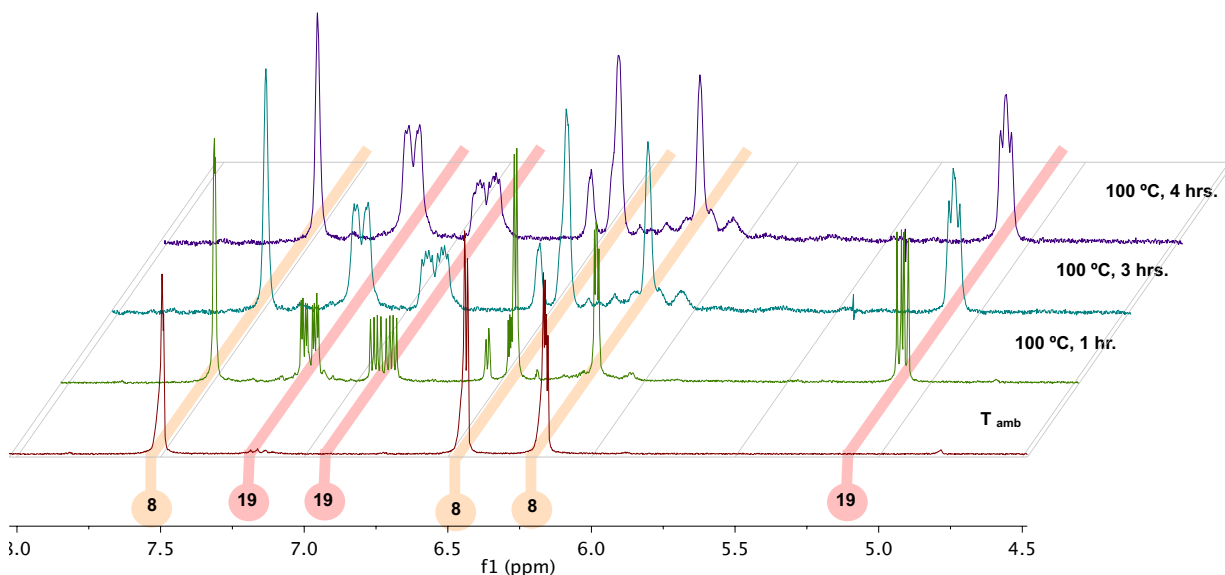


Figura 4.25: Seguimiento de la termólisis del complejo **8** bajo atmósfera de argón y a 100 °C por 4 horas mediante RMN- ^1H en THF- d_8 .

Estas señales situadas en δ 7.16 [1H, ddd, $J= 11.7, 4.5, 1.8$ Hz], 6.90 [1H, ddd, $J= 16.4, 7.2, 3.6$ Hz] y 5.10 [1H, dd, $J= 7.2, 4.5$ Hz] presentan constantes de acoplamiento semejantes al complejo **XLI** (**Figura 1.17, sección 1.3.1.1**), correspondiente a adición

oxidativa del enlace C-S en el 2-cianotiofeno. Esta similitud, aunada a los valores de las constantes de acoplamiento P-P observadas y la escasa descomposición del fragmento **11** llevó a formular **19** como el complejo resultado de la adición oxidativa del enlace C-O. El espectro de ^1H asignado se muestra en la **Figura 4.26**.

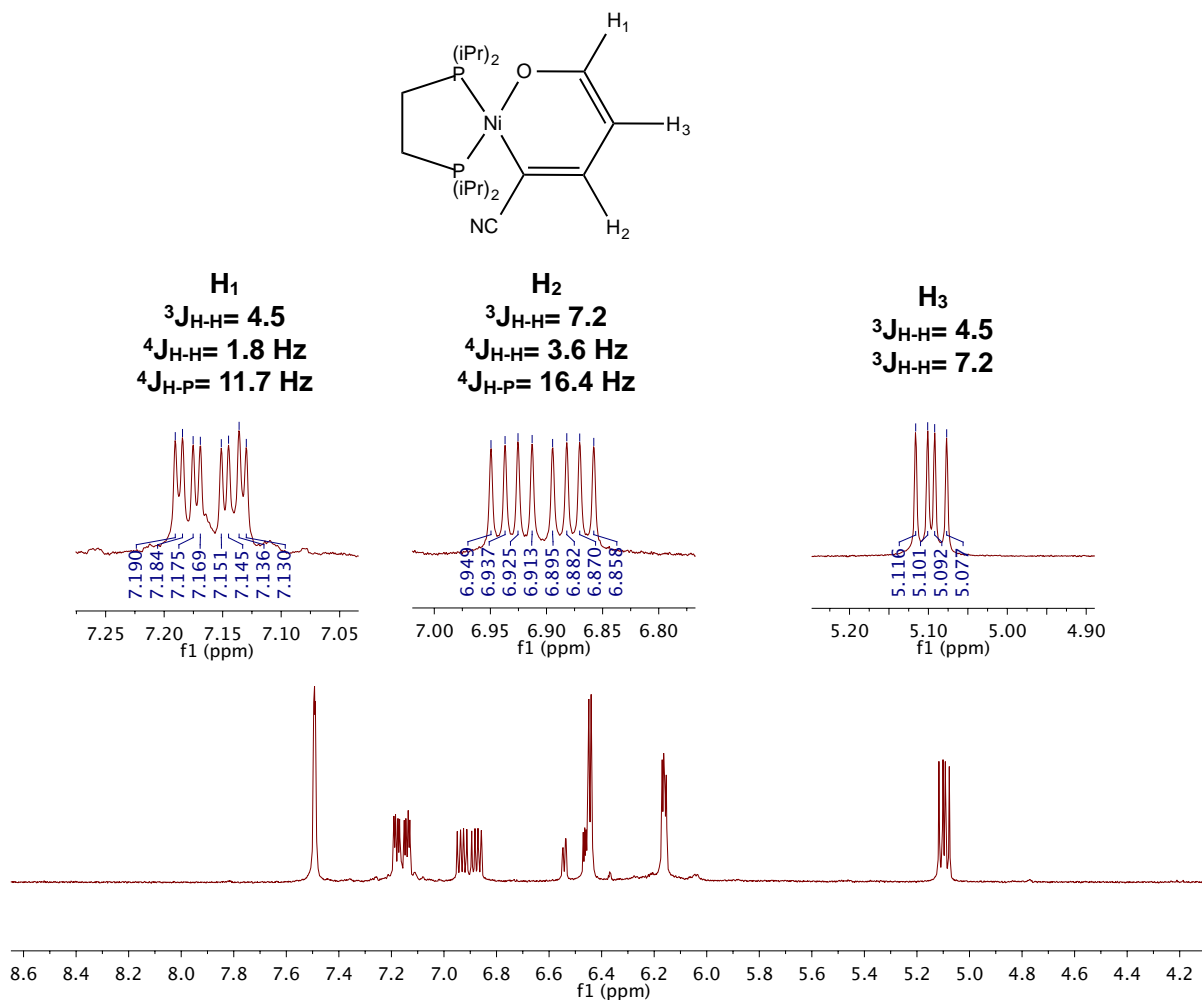


Figura 4.26: Asignación de los protones aromáticos corespondiente a **19** en RMN- ^1H en TFH- d_8 bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente.

De acuerdo con la estructura propuesta, los protones **H₁** y **H₂** deberían ser los núcleos que presenten acoplamiento P-H. El protón **H₃** sería el que presentará la me-

nor multiplicidad, acoplándose solamente con los protones H_1 y H_2 . Las señales asignadas a **19** son consistentes con las características anteriores además de presentar el corrimiento esperado a mayor campo debido a la drástica pérdida de aromaticidad del furano.

Adicionalmente, este compuesto se purificó mediante una columna cromatográfica. Para este experimento, la termólisis de **8** se llevó a cabo usando como disolvente tolueno. Debido a que el punto de ebullición de éste es más alto que el THF fue posible calentar la disolución a una temperatura más alta por menos tiempo y consumir cuantitativamente el complejo **8**.

El seguimiento de la termólisis mediante RMN- $^{31}P\{^1H\}$ llevada a cabo para este caso a 140 °C se muestra en la **Figura 4.27**. Los espectros de RMN- 1H correspondientes pueden consultarse en la **Figura A.9** del **Anexo A**.

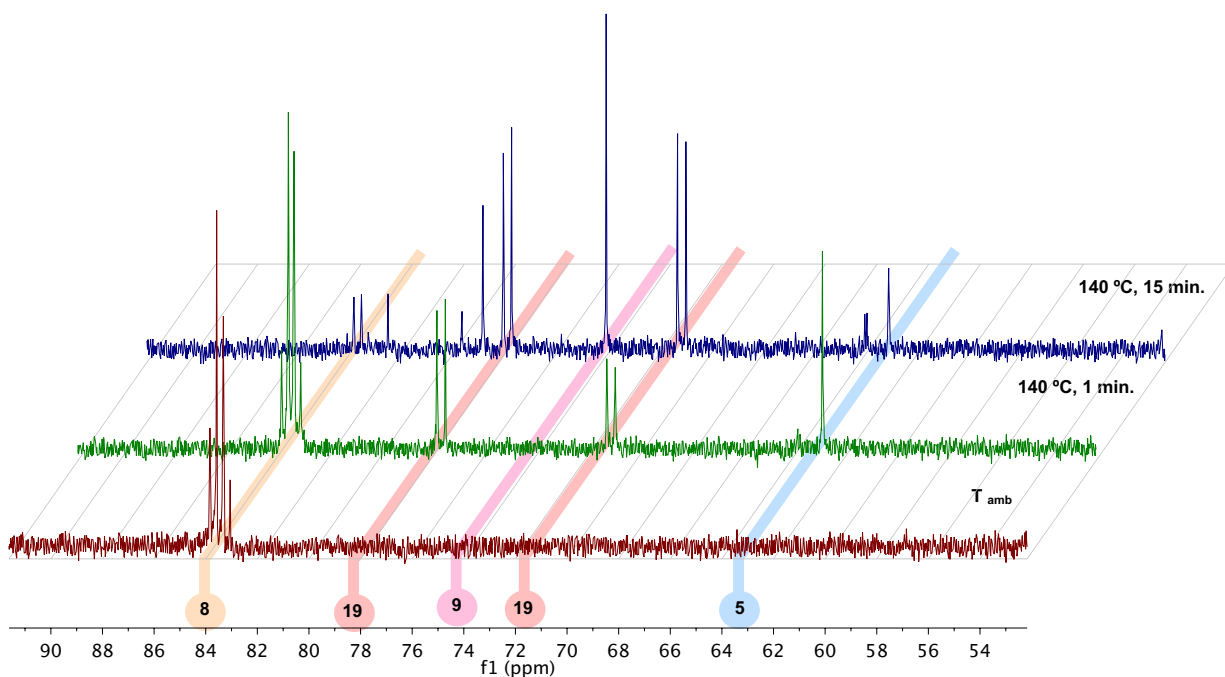


Figura 4.27: Seguimiento de la termólisis del complejo **8** bajo atmósfera de argón y a 140 °C por 15 minutos mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en Tolueno- d_8 .

En los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ puede observarse que con solo calentar 15 minutos, el complejo de partida se ha consumido casi por completo. Los espectros correspondientes de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H del complejo **19** purificado se pueden consultar en las **Figuras A.10** y **A.11** del **Anexo A**.

El espectro asignado de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la **Figura 4.28**. Aunque no fue posible observar los carbonos cuaternarios de la molécula, debido a que la cantidad obtenida de **19** puro fue muy poca, se pudo comprobar el acoplamiento P-C para los carbonos secundarios a 3 enlaces de distancia. Desafortunadamente, la estructura cristalina de este compuesto no pudo ser obtenida.

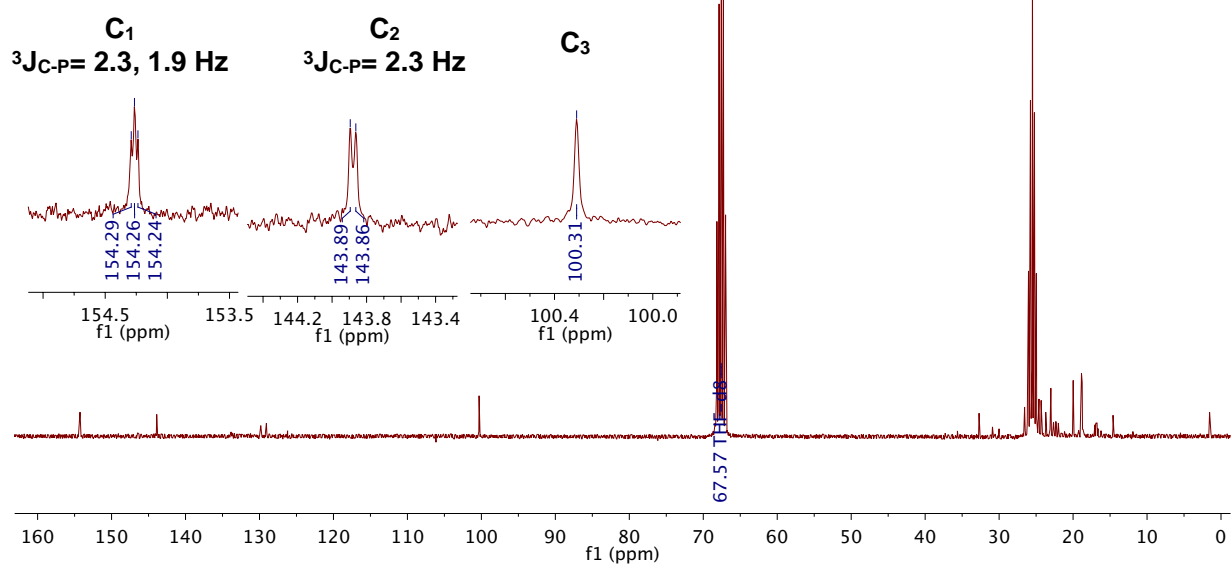
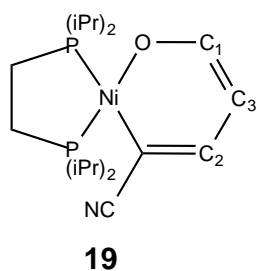


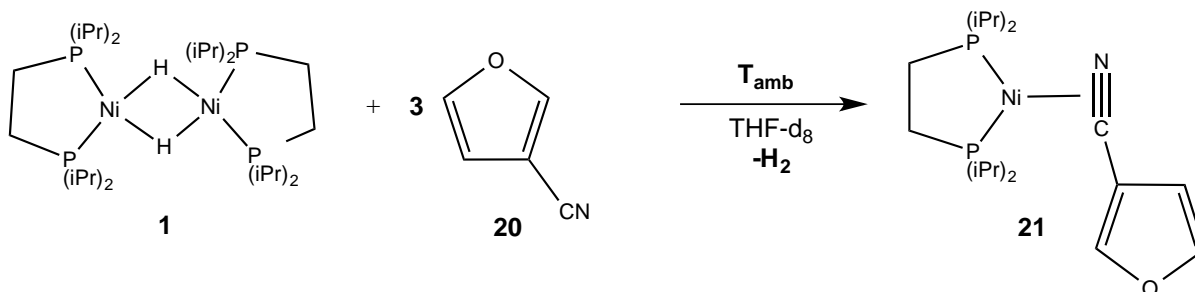
Figura 4.28: Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al complejo **19** purificado bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente.

4.2 3-Furonitrilo

4.2.1 Reactividad entre el complejo [(dippe)NiH]₂ (1) y 3-furonitrilo (20), en presencia de exceso de 20 a temperatura ambiente.

Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)(3-C₄H₃O)].

Posteriormente, se llevó el estudio de la reactividad del 3-Furonitrilo (20) en presencia de 1, en presencia de un ligero exceso de 20. Bajo estas condiciones, de acuerdo con lo observado para el isómero en posición 2, se espera favorecer el producto de adición oxidativa C-CN. Este experimento se llevó a cabo de acuerdo con las condiciones mostradas en el **Esquema 4.9**.



Esquema 4.9: Reactividad general esperada de 20 en presencia del complejo 1.

Análogamente a lo observado para 2, el espectro de RMN-³¹P{¹H} de la mezcla de reacción inicial muestra la formación mayoritaria de dos dobletes anchos en δ 79.24 y 66.72 con $^2J_{P-P} = 68$ Hz, indicativo de la formación de una especie asimétrica de Ni(0). De acuerdo con la espectroscopía de RMN-³¹P{¹H}, que concuerda con lo informado

para complejos similares^[6,75,92] y el desplazamiento inicial de las 3 señales aromáticas del anillo heteroaromático a mayor campo observado en el espectro de RMN-¹H, esta especie se asignó como el complejo **21**.

El seguimiento de esta reacción se llevó a cabo mediante RMN-³¹P{¹H} y RMN-¹H a temperatura ambiente durante 6 días. Los espectros correspondientes se muestran en las **Figuras 4.29 y 4.30**.

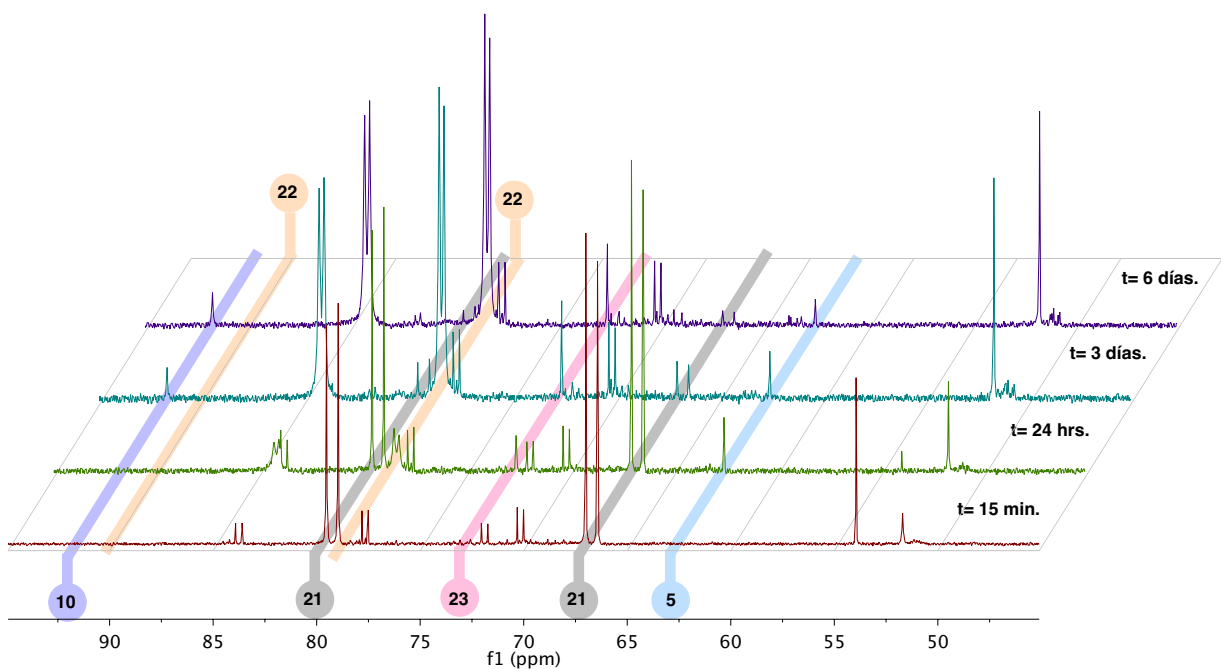


Figura 4.29: Seguimiento de la reacción entre **20** y **1** bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente mediante RMN-³¹P{¹H} en THF-d₈.

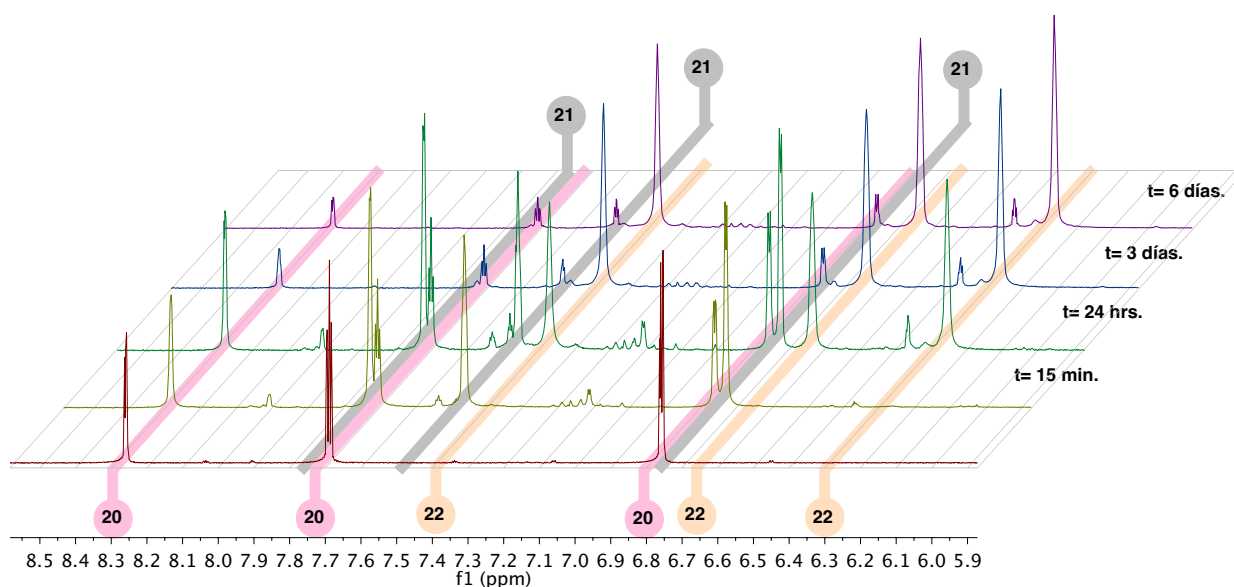


Figura 4.30: Seguimiento de la reacción entre **20** y **1** bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente mediante RMN- ^1H en THF- d_8 .

Al transcurrir el tiempo de reacción, en el seguimiento por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa la formación de dos dobletes mayoritarios en δ 84.19 y 78.39 con $^2J_{P-P} = 29$ Hz, constantes de acoplamiento típicas de un complejo asimétrico de Ni(II). Dada la existencia de las señales en δ 91.66 y en δ 72.58 (identificadas como los complejos **10** y **23** respectivamente¹, en analogía a lo observado para el ligante **2**) y el corrimiento de las señales de RMN- ^1H a mayor campo respecto a las señales de **20**, las señales con $^2J_{P-P} = 29$ Hz se asignaron al complejo de adición oxidativa del enlace C-CN, (**22**).

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se llevó a cabo el proceso de recristalización descrito en la **Sección Experimental 6.12**. De este tratamiento se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X, obteniéndose la estructura cristalina del complejo **22**, mostrada en la **Figura 4.31**.

¹Consultar **Figura 4.11**, donde se muestra la estructura del complejo **23**.

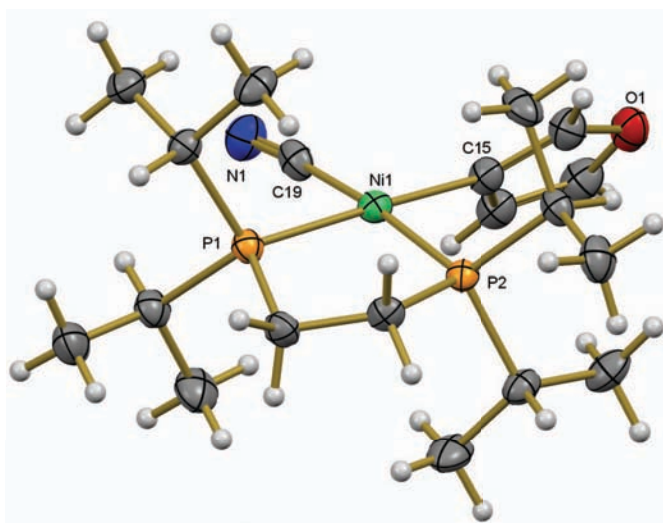


Figura 4.31: Dibujo ORTEP del complejo **22**. Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad. Distancias (Å) y ángulos (grados) seleccionados: Ni(1)-C(15)= 1.951(4), N(1)-C(19)= 1.160(6), C(15)-C(18)= 1.335(4), C(19)-Ni(1)-C(15)= 89.32 (18), P(2)-Ni(1)-P(1) = 88.79(4).

En este complejo, se observa la geometría cuadrada esperada para el centro metálico de Níquel, ligeramente deformada donde los ángulos C(15)-Ni(1)-C(16) y P(2)-Ni(1)-P(1) son un poco menores a 90°, consistentes con los reportes de complejos similares de Ni(II) que presentan ángulos P-Ni-P de 88.56(3) para benceno,^[5] 89.15(3) para la 2-isoquinolina^[6] y 88.49(3) para el 2-tiofeno.^[92]

Por otro lado, a diferencia del complejo **8**, en el complejo **22** el anillo heteroaromático se encuentra fuera del plano P(2)-Ni(1)-P(1). La distancia Ni(1)-C(15) [1.951(4) Å] es consistente con las distancias reportadas para los complejos **XL** (**Figura 1.12**) y **XLII** (**Figura 1.18**) [1.935(2) y 1.918(3) Å respectivamente]. Esta distancia es más larga comparada con la encontrada para el complejo **8** [1.906(3) Å para el complejo **8**

en comparación con 1.951(4) Å para el complejo **22**], debido a que es este caso no se favorece la retrodonación del metal al carbono *ipso* del ligante furilo. Además, la distancia C=C en el complejo **22** es más pequeña en comparación con la observada para el complejo **8** [1.335(6) Å en el complejo **22** y 1.355(4) Å en el complejo **8**], debido a la población del orbital π^* del ligante furilo en el complejo **8**.

Los cristales correspondientes se re-disolvieron en THF- d_8 confirmando la asignación en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y RMN- ^1H . Los espectros correspondientes a la disolución de los cristales se muestran en la **Figura A.12** y **A.13** del **Anexo A** y adicionalmente, fue posible llevar a cabo la caracterización mediante RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectro que se muestra en la **Figura 4.32**.

Para este compuesto solo fue posible detectar el carbono cuaternario del nitrilo (C_5). El C_5 se observa como doble de dobles en δ 135.72 con $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 80, 30$ Hz, desplazamiento y constantes de acoplamiento consistentes con lo observado para el complejo **8**. Debido a que el C_4 posiblemente posea un tiempo de relajación mucho mas lento que el C_5 su señal no pudo ser detectada. Sin embargo, no fue posible llevar a cabo el estudio correspondiente para determinar lo anterior.

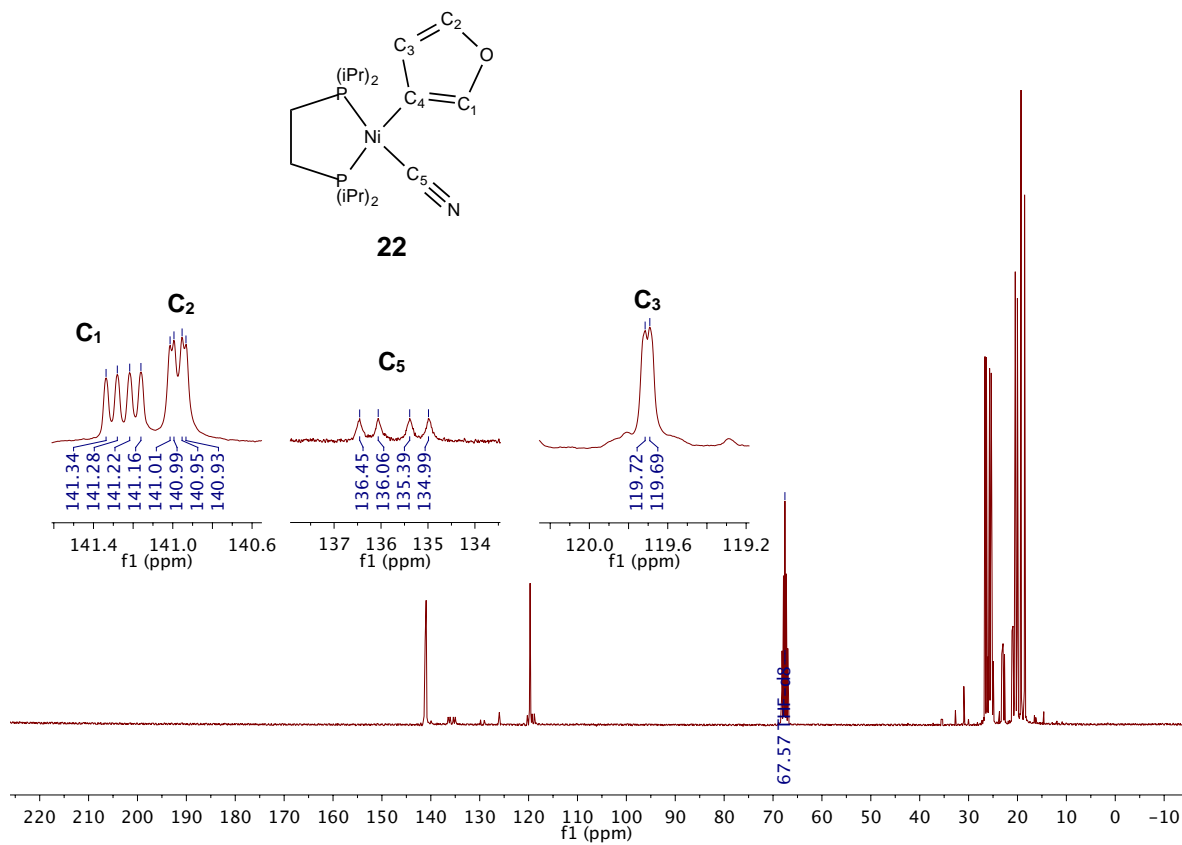
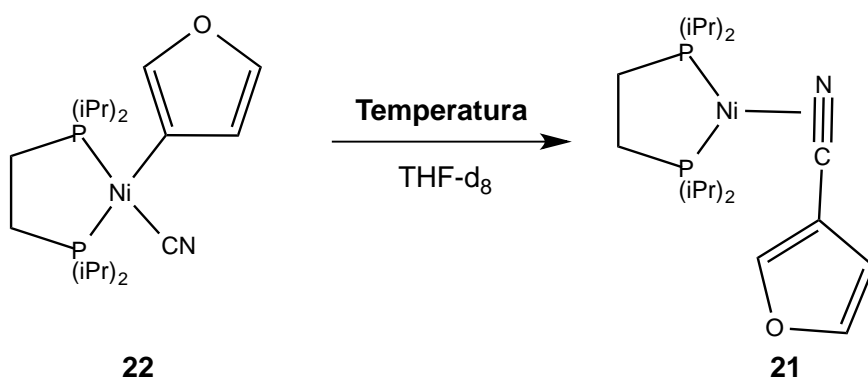


Figura 4.32: Espectro de ¹³C{¹H} correspondiente al complejo **22** bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente en THF-d₈.

4.2.2 Termólisis del complejo aislado [(dippe)Ni(CN)(3-C₄H₃O)] (22)

Un vez aislado y caracterizado el complejo de adición oxidativa C-CN (22) y teniendo una ruta estandarizada para obtenerlo puro, se procedió a realizar una termólisis de este compuesto puro utilizando THF-d₈ como disolvente. Esto con el objetivo de determinar, entre otras cosas, la posible reversibilidad de la reacción hacia el complejo 21, (Esquema 4.10).



Esquema 4.10: Esquema general de la reactividad esperada en la termólisis de 22

El calentamiento de la disolución del complejo 22 puro, se llevó a cabo a 100 °C durante diferentes intervalos de tiempo. El seguimiento mediante RMN-³¹P{¹H} se muestra en la **Figura 4.33**. En este conjunto de espectros, se aprecia la gradual formación del complejo 10, consistente con la desproporción esperada del complejo 22. Por otro lado, también se observa la formación de dos dobletes en δ 80.84 y δ 68.62 con $^2J_{P-P} = 24$ Hz, constante de acoplamiento indicativa de fósforos asimétricos en un complejo de Ni(II).

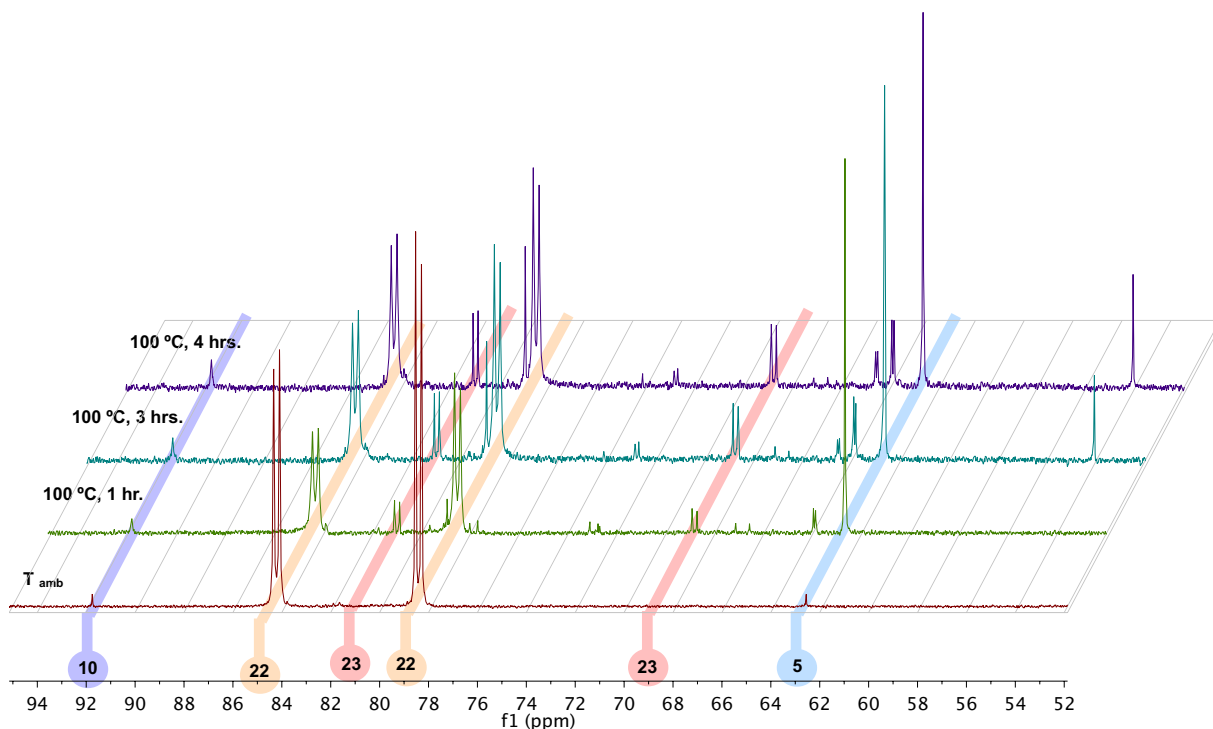


Figura 4.33: Seguimiento de la termólisis del complejo **22** mediante RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ bajo atmósfera de argón y a 100 °C por 4 horas en THF- d_8 .

Estas señales asignadas como **23** en la **Figura 4.33**, se han propuesto como correspondientes al compuesto derivado de la adición oxidativa del enlace C-O (análogo al compuesto **19** para **2**.) Sin embargo, en el seguimiento mediante RMN- ^1H no se pudieron observar las señales correspondientes al mismo (el seguimiento mediante RMN- ^1H se puede consultar en la **Figura A.14** del **Anexo A**), y debido a su baja concentración en la disolución, no fue posible su aislamiento.

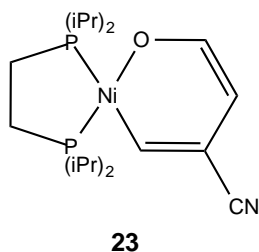
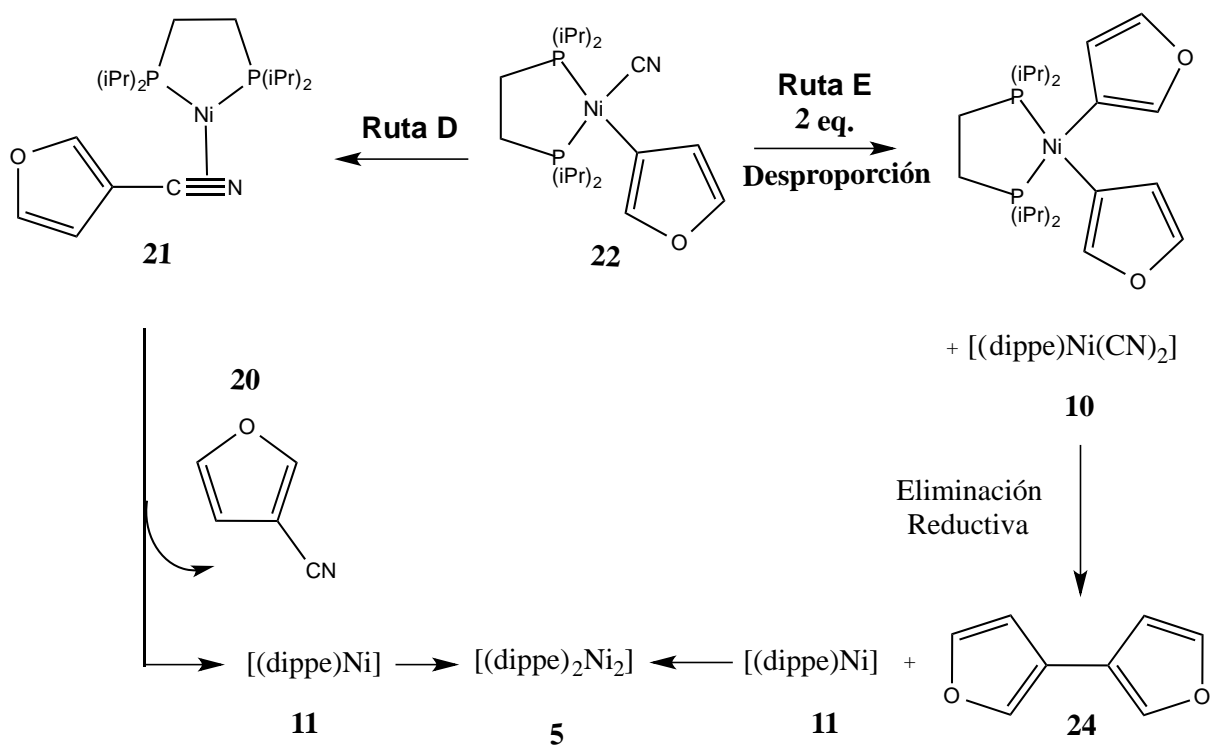


Figura 4.34: Estructura propuesta para el complejo **23**

Mediante el análisis de la mezcla de reacción por GS-MS después de las 4 horas de calentamiento, se detectaron los compuestos **20**, **6** y **25**, (el cromatograma y los espectros de masas pertinentes pueden consultarse en las **Figuras B.16, B.17, B.18** y **B.19, Anexo B**).

Debido a que la materia prima de este experimento corresponde al complejo **22** puro, la única posibilidad que explica la obtención de **20** en el medio de reacción es la eliminación reductiva del complejo **22**, dando lugar al nitrilo libre (**15**) más el fragmento **11**, (**Ruta D, Esquema 4.11**). Lo anterior comprueba la reversibilidad de la activación C-CN a 100 °C para el complejo **22**, consistente con la reactividad esperada.

Por otro lado, la reacción de eliminación reductiva del complejo **23** (**Ruta E, Esquema 4.11**), es también una ruta importante de generación del fragmento **11**, dando como resultado final que solo el complejo correspondiente a la descomposición del fragmento [Ni(dippe)] (**5**) sea la especie mayoritaria resultado de la termólisis de **22**, como se observa en los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, (**Esquema 4.11**).

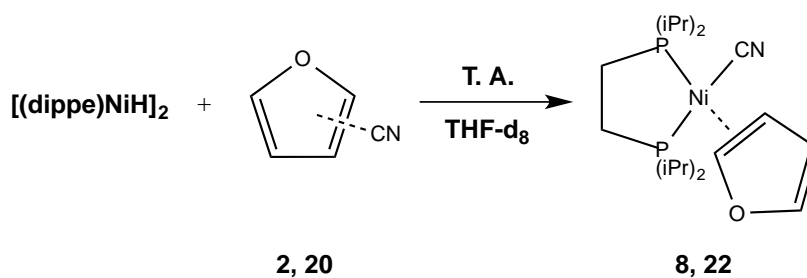


Esquema 4.11: Reactividad general de **22** a 100 °C.

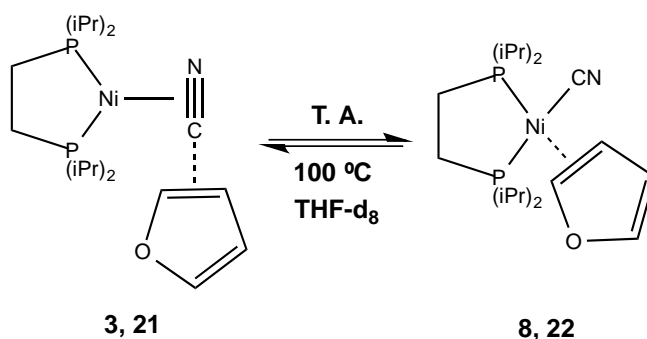
Capítulo 5

Resumen y conclusiones

- Se llevó a cabo la activación del enlace C-CN presente en el 2- y 3-furonitrilo a temperatura ambiente en presencia del complejo $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$. Fue posible caracterizar completamente los complejos correspondientes a esta activación mediante RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ además de haberse obtenido las estructuras de rayos X, confirmando la reactividad propuesta inicialmente.

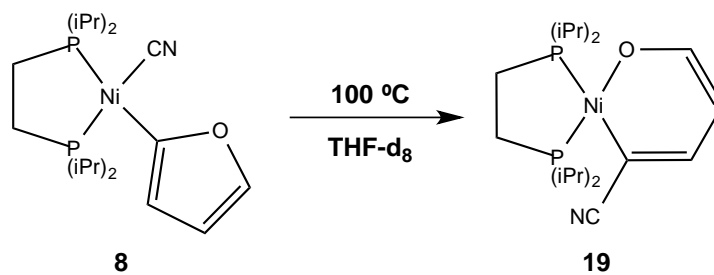


- Se llevó a cabo la reacción entre el complejo **8** y H₂O, mediante lo cual se comprobó que adicionalmente a la reacción principal del sistema, existe una reacción competitiva que da lugar a la formación del compuesto **6** en el medio de reacción, la cuál corresponde a la hidrólisis del complejo **8**.
- Gracias a que fue posible obtener los complejos puros **8** y **22**, se comprobó que para ambos isómeros, la activación del enlace C-CN es reversible cuando estos se calientan a una temperatura de 100 °C.



- Al igual que para el 2-cianotiofeno, fue posible obtener el compuesto derivado de la activación del enlace C-O del anillo heteroaromático. Esto es consiste con la reactividad esperada inicialmente en este trabajo, debido a la afinidad de la interacción Ni(0)-C≡N. A diferencia de la reactividad observada para el análogo azufrado, el 2-furonitrilo presenta una tendencia opuesta respecto a la C-CN y

C-O, siendo la primera favorecida cinéticamente y la segunda favorecida termodinamicamente.



Capítulo 6

Sección Experimental

6.1 Consideraciones Generales

La síntesis del complejo [(dippe)NiH]₂ se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento reportado^[81] bajo condiciones controladas de O₂ y H₂O (<1ppm) en atmósfera de argón dentro de una caja de guantes MBraun y mediante el uso de técnicas Schlenck en la línea doble vacío/gas inerte. El gas argón usado para los experimentos posee una pureza 99.998% (Praxair). A menos que se indique lo contrario, todos los experimentos fueron llevados a cabo bajo las condiciones controladas arriba mencionadas.

Todos los disolventes deuterados utilizados en los experimentos fueron adquiridos en Cambridge Isotope Laboratories. Antes de su uso en las reacciones, los disolventes se dejan en contacto de malla molecular de 3 Å dentro de la caja de guantes durante al menos 12 horas.

Los disolventes normales poseen grado analítico de pureza y se adquieren de J. T. Baker. El hexano y THF utilizados se secan de acuerdo a las metodologías reportadas en la literatura.^[102] El 2-furonitrilo y 3-furonitrilo fueron adquiridos en Sigma-Aldrich con un 99% y 97% de pureza respectivamente.

El 2-furonitrilo se burbujeó con argón por 15 minutos en la línea doble vacío/gas inerte y se dejó dentro de la caja de guantes en presencia de malla molecular de 3Å por al menos 12 horas antes de ser utilizado. El 3-Furonitrilo se utilizó sin ninguna purificación adicional y se dejó dentro de la caja de guantes al menos 12 horas antes de su uso. Para los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear se utilizaron tubos para muestra sensible con válvula Young. Los experimentos de RMN se llevaron a cabo en un equipo Varian Unity de 300 MHz. Las mezclas de reacción se analizaron mediante GC-MS en un cromatógrafo Agilent 7890A/5975C con columna capilar de 30 metros, usando como gas acarreador helio 5.0 (de ultra alta pureza).

6.2 Reactividad estequiométrica respecto a níquel entre el complejo [(dippe)NiH]₂ (1) y 2-furonitrilo (2), a temperatura ambiente. Experimento A.

Dentro de la caja de guantes, se pesaron 30 mg de sólido (debido a que el compuesto **1** contiene la impureza [(dippe)₂Ni], se consideró la pureza de este [80%] para este experimento en particular) (0.0372 mmol) de **1** y se midieron 6.5 μL de **2** (0.0744 mmol).

La cantidad indicada de **2** se diluyó en 10 gotas de THF-d₈. Igualmente, el sólido correspondiente a **1** se disolvió en la mínima cantidad posible de THF-d₈. La disolución del furonitrilo se añadió gota a gota a la disolución de **1**. Se observó un burbujeo al momento de mezclar los reactivos y la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos más después de terminada la adición de **2**. La mezcla de reacción se transfirió a un tubo de resonancia, enjuagando el vial con disolvente fresco hasta completar el volumen adecuado de la muestra. El tubo se cerró y la muestra fue inmediatamente registrada. El seguimiento de la reacción se realizó durante 6 días a temperatura ambiente, cada 24 horas, bajo atmósfera de argón.

6.3 Reactividad estequiométrica respecto a níquel entre el complejo [(dippe)NiH]₂ (1) y 2-furonitrilo (2).

Estudio de Termólisis del Experimento A.

Una vez transcurridos los 6 días de reacción a temperatura ambiente, el tubo de la mezcla de reacción se calentó a una temperatura de 40 °C por 1 hora. La mezcla de reacción fue retirada del calentamiento para su análisis mediante RMN. Después de análisis anterior, el tubo de la mezcla de reacción se volvió a calentar por 1 hora más a 40 °C. Esta operación se repitió dos veces más hasta completar 4 horas totales de calentamiento a 40 °C. Esta misma mezcla de reacción se calentó a 70 y 100 °C de la manera descrita anteriormente, acumulando un total de 12 horas de calentamiento.

6.4 Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)]₂ (12).

La disolución de la mezcla de reacción del **Experimento A** se evaporó a sequedad en la línea doble de vacío/gas inerte. El sólido obtenido se lavó 3 veces con hexano dentro de la caja de guantes. Estos lavados presentaron una apariencia turbia al ser obtenidos, así que el vial en el que habían sido depositados se tapó y se dejó en reposo 12 horas en el refrigerador dentro de la caja de guantes a una temperatura aproximada de -28 °C. En el vial precipitó un sólido negro, el cual se decantó y se disolvió en la mínima cantidad de THF. Esta disolución permaneció una noche en el refrigerador de la caja de guantes y se observó la formación de un cristal café oscuro, adecuado para la difracción de rayos X de monocristal. La estructura de este cristal correspondió al complejo **12**.

6.5 Síntesis independiente del complejo [(dippe)Ni(CN)₂] (10).

Debido a que esta reacción hace uso de reactivos poco sensibles o no sensibles, se llevó a cabo fuera de la caja de guantes. Se pesaron 50 mg (0.1276 mmol) del complejo [(dippe)NiCl₂] y 25 mg (0.5100 mmol) de NaCN. El NaCN se disolvió en 2 mL de agua destilada y esta disolución se matuvo en agitación. Por otro lado, se formó una suspensión del complejo [(dippe)NiCl₂] en 5 mL de THF, a la cuál se agregó a la disolución

de NaCN. La mezcla de reacción se dejó en reposo en un vial completamente abierto por un día. Después de transcurrido este tiempo, se observa la formación de cristales amarillos en el medio de reacción. Estos cristales fueron adecuados para la difracción de rayos X de monocristal, técnica por la cuál se confirmó la obtención del complejo **10**, además de la confirmación por análisis elemental (experimental: C: 51.8%, H: 9.2% y N: 7.8%, calculado: C: 51.5%, H: 8.7% y N: 7.5%). El complejo **10** se obtuvo con un rendimiento del 70%. Estos cristales se filtraron y se lavaron con una mezcla THF/agua 3:2, una vez terminado el lavado por triplicado estos se molieron en un mortero y se secaron en la línea doble de vacío/gas inerte por al menos 4 horas para su posterior uso.

6.6 Síntesis del complejo [(dippe)Ni(COD)] (16). y reactividad en presencia de 10.

Dentro de la caja de guantes, se pesaron 5.9 mg (0.0214 mmol) del complejo [(COD)₂Ni] y 2.8 mg (0.0107 mg) de di-fosfina (dippe). La fosfina se disolvió en la mínima cantidad de THF-d₈ y también se agregaron 5 gotas del mismo disolvente al vial con [(COD)₂Ni]. La disolución de la fosfina se agregó gota a gota al vial que contenía el complejo [(COD)₂Ni]. Después de terminada la adición, se agitó la mezcla de reacción por 5 minutos, se transfirió la disolución a un tubo de RMN de válvula Young y se cerró para su posterior análisis.

6.7 Reactividad en proporciones estequiométricas entre [(dippe)Ni(COD)] (16) y [(dippe)Ni(CN)₂] (10). Termólisis.

A la disolución del complejo **16**, preparada como se describe en la **Sección experimental 6.6**, dentro de la caja de guantes, se agregaron 8.0 mg (0.0214 mmol) de **10**. La termólisis de la mezcla de reacción se realizó a 100 °C por 1 hora. La mezcla de reacción fue retirada del calentamiento para su análisis mediante RMN. Después de análisis anterior, el tubo de la mezcla de reacción se volvió a calentar por 1 hora más a 100 °C. Esta operación se repitió dos veces más hasta completar 4 horas totales de calentamiento a 100 °C.

6.8 Reactividad entre el complejo [(dippe)NiH]₂ (1) y 2-furonitrilo (2), en presencia de exceso de 2 a temperatura ambiente. Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)(2-C₄H₃O)]. Experimento B.

Dentro de la caja de guantes, se pesaron en un vial 20 mg de **1** (sin considerar la pureza del sólido) (0.0310 mmol) y se midieron 5.5 μL de **2** (0.0621 mmol). El sólido

correspondiente a **1** se disolvió en la mínima cantidad posible de THF-d₈ y a esta disolución se añadió el furonitrilo directamente. Se observó un burbujeo al momento de mezclar los reactivos y la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos más después de terminada la adición de **2**. La mezcla de reacción se transfirió a un tubo de resonancia, enjuagando el vial con disolvente fresco hasta completar el volumen adecuado de la muestra. El tubo se cerró y la muestra fue inmediatamente analizada. El seguimiento de la reacción se realizó durante 6 días a temperatura ambiente, cada 24 horas, bajo atmósfera de argón.

6.9 Obtención de los cristales del compuesto [(dippe)Ni(CN)(2-C₄H₃O)], (8**).**

Una vez transcurridos los 6 días del monitoreo del **Experimento B** a temperatura ambiente, la mezcla de reacción resultante se transfirió a un vial dentro de la caja de guantes. A esta disolución se le agregaron una gotas de hexano hasta observar una ligera turbidez. El vial se dejó reposar en el refrigerador dentro de la caja de guantes durante 5 días, obteniéndose los cristales amarillos correspondientes a **8**. Estos se decantaron dentro la caja de guantes y se lavaron con una mezcla de Hexano/THF 3:1 fría. Posteriormente, estos cristales fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal, confirmando la estructura esperada. Para su uso en las reacciones posteriores los cristales fueron secados en la línea doble de vacío/gas inerte durante

al menos 4 horas.

6.10 Reactividad en presencia de un exceso de **2 y a temperatura ambiente. Reacción en presencia de H₂O. Experimento C.**

Dentro de la caja de guantes, se pesaron en un vial 30 mg de sólido (con una relación 88/12 **1**/[(dippe)₂Ni], 0.0410 mmol de **1**) y se midieron con una micropipeta 8.3 μL de **2** (0.0943 mmol). La cantidad indicada de **2** se depositó en un vial y se diluyó en 10 gotas de THF-d₈. El sólido correspondiente a **1** se disolvió en la mínima cantidad posible de THF-d₈ y a esta disolución se añadió el furonitrilo directamente. Se observó un burbujeo al momento de mezclar los reactivos y la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos más, después de terminada la adición de **2**. La mezcla de reacción se transfirió a un tubo de resonancia, haciendo lavados al vial con disolvente fresco hasta completar el volumen adecuado de la muestra. El tubo se cerró y la muestra fue inmediatamente analizada. El seguimiento de la reacción se realizó durante 6 días a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, dentro de la caja de guantes se abrió el tubo de RMN que contenía la mezcla de reacción y con la micropipeta se añadieron 4.3 μL de agua destilada y desgasificada (0.2400 mmol). El tubo se cerró nuevamente y la muestra fue inmediatamente analizada. El seguimiento de la reacción se realizó durante 6 días a temperatura ambiente, cada 24 horas, bajo atmósfera de argón.

6.11 Termólisis del compuesto [(dippe)Ni(CN)(2-C₄H₃O)], (8).

Una disolución de los cristales del complejo **8**, preparada en THF-d₈ dentro de la caja de guantes, se calentó a 100 °C por 1 hora. El tubo que contenía la mezcla de reacción fue retirado del calentamiento para su análisis mediante RMN. Después de análisis anterior, el tubo de la mezcla de reacción se volvió a calentar por 1 hora más a 100 °C. Esta operación se repitió dos veces más hasta completar 4 horas totales de calentamiento a 100 °C.

6.12 Reactividad entre el complejo [(dippe)NiH]₂ (1) y 3-furonitrilo (20), en presencia de exceso de 20 a temperatura ambiente. Obtención del complejo [(dippe)Ni(CN)(3-C₄H₃O)]

Dentro de la caja de guantes, se pesaron 60 mg de **1** (sin considerar la pureza del sólido) (0.0932 mmol) y se pesaron 17.3 mg de **20** (0.1863 mmol). Los dos reactivos se disolvieron en la mínima cantidad posible de THF-d₈. La disolución de **18** se agregó gota a gota a la disolución de **1**. Se observó un burbujeo al momento de mezclar los reactivos y la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos más después de

terminada la adición de **20**. La mezcla de reacción se transfirió a un tubo de resonancia, enjuagando el vial con disolvente fresco hasta completar el volumen adecuado de la muestra. El tubo se cerró y la muestra fue inmediatamente analizada. El seguimiento de la reacción se realizó durante 6 días a temperatura ambiente, cada 24 horas, bajo atmósfera de argón.

6.13 Obtención de los cristales del compuesto [(dippe)Ni(CN)(3-C₄H₃O)], (21).

Una vez transcurridos los 6 días del monitoreo la reacción estequiométrica entre **1** y **20** a temperatura ambiente, la mezcla de reacción resultante se transfirió a un vial dentro de la caja de guantes. A esta disolución se le agregaron una gotas de hexano hasta observar una ligera turbidez. El vial se dejó reposar en el refrigerador dentro de la caja de guantes durante 5 días, obteniéndose los cristales café oscuro correspondientes a **21**. Estos se decantaron dentro la caja de guantes y se lavaron con una mezcla de Hexano/THF 3:1 fría. Posteriormente, estos cristales fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal, confirmando la estructura esperada. Para su uso en las reacciones posteriores los cristales fueron secados en la línea doble de vacío/gas inerte durante al menos 4 horas.

6.14 Termólisis del compuesto [(dippe)Ni(CN)(3-C₄H₃O)], (21).

Una disolución de los cristales del complejo **21**, preparada en THF-d₈ dentro de la caja de guantes, se calentó a 100 °C por 1 hora. El tubo que contenía la mezcla de reacción fue retirado del calentamiento para su análisis mediante RMN. Después de análisis anterior, el tubo de la mezcla de reacción se volvió a calentar por 1 hora más a 100 °C. Esta operación se repitió dos veces más hasta completar 4 horas totales de calentamiento a 100 °C.

Apéndice A

Espectros de RMN

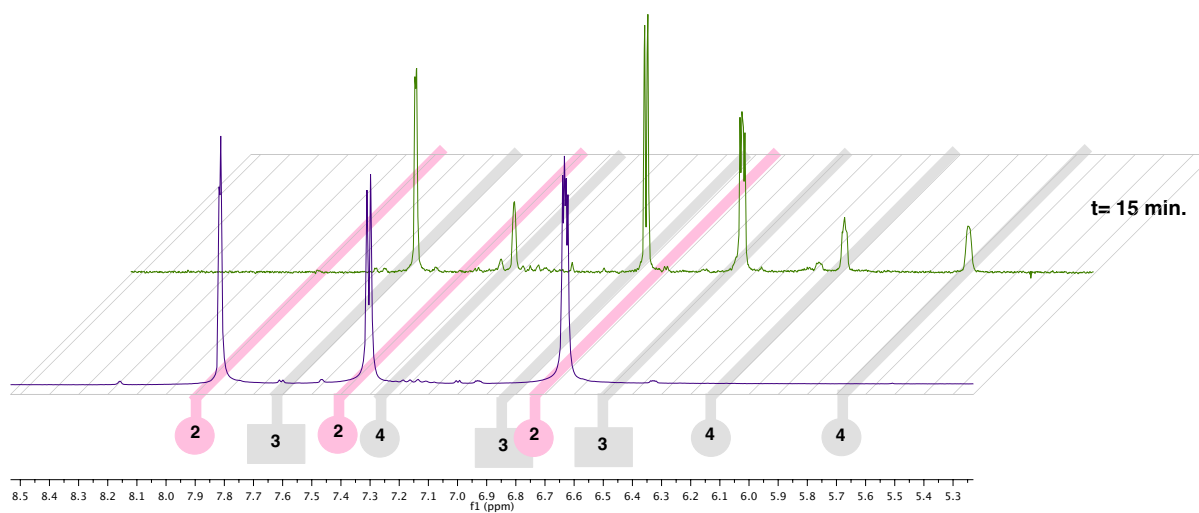


Figura A.1: Comparación de los espectros de RMN-¹H de **2** y la mezcla inicial de la reacción en el **Experimento A** en THF-d₈.

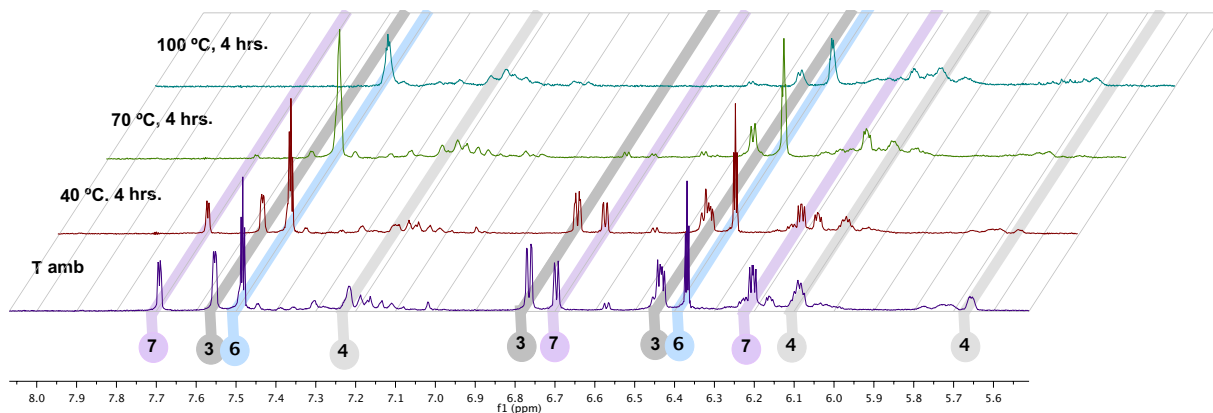


Figura A.2: Seguimiento de la termólisis del **Experimento A** mediante RMN- ^1H en THF- d_8

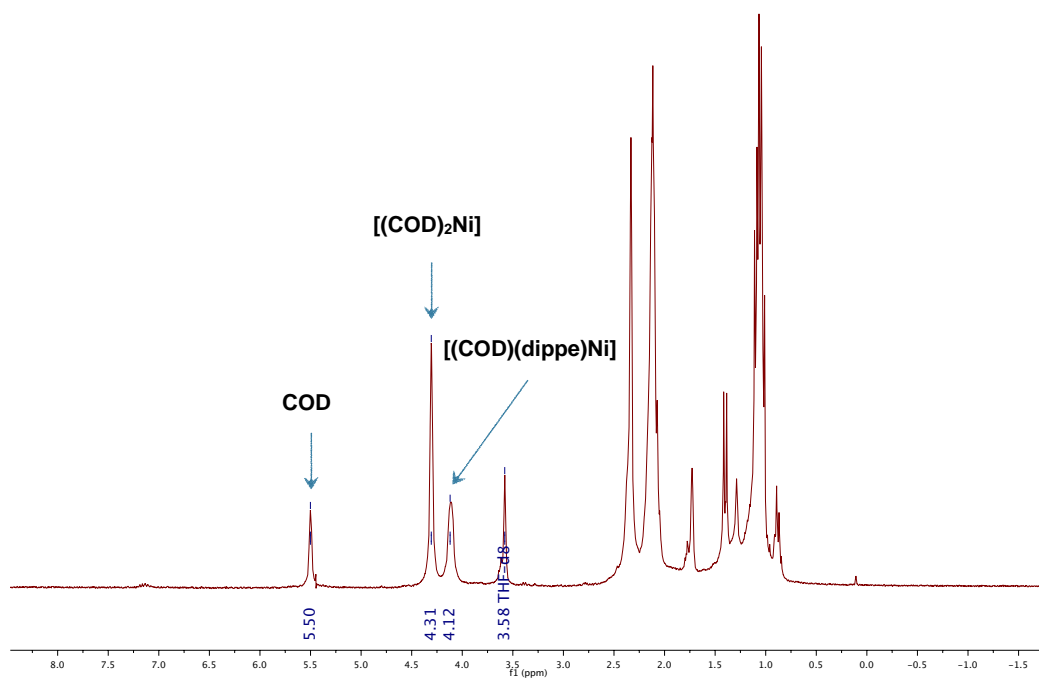


Figura A.3: Espectro de RMN- ^1H de la disolución de formación del complejo **16** en THF- d_8 .

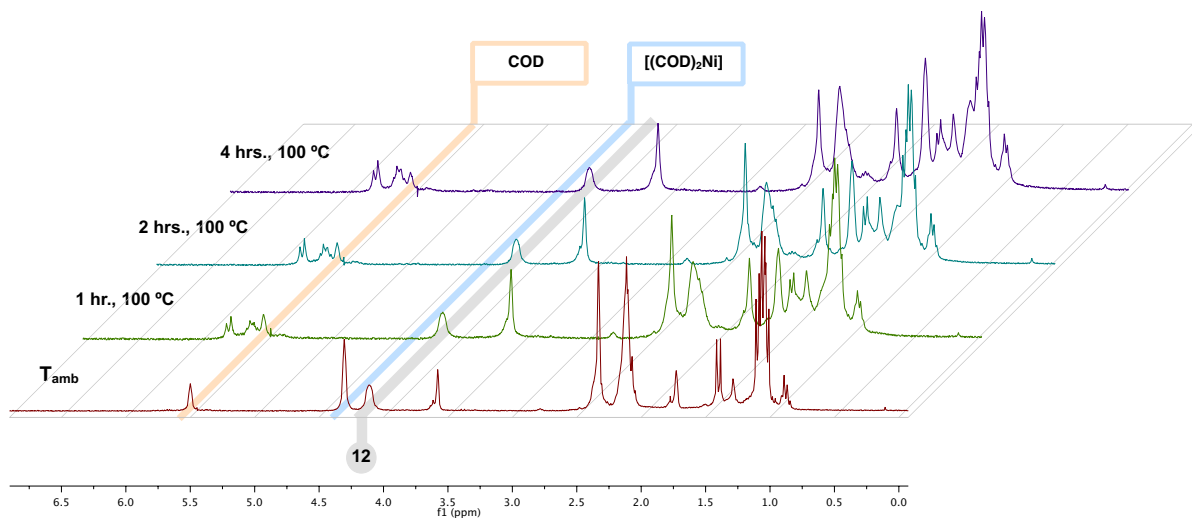


Figura A.4: Espectros de RMN- ^1H correspondientes al seguimiento de la reacción entre **16** y **10** a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en THF- d_8 .

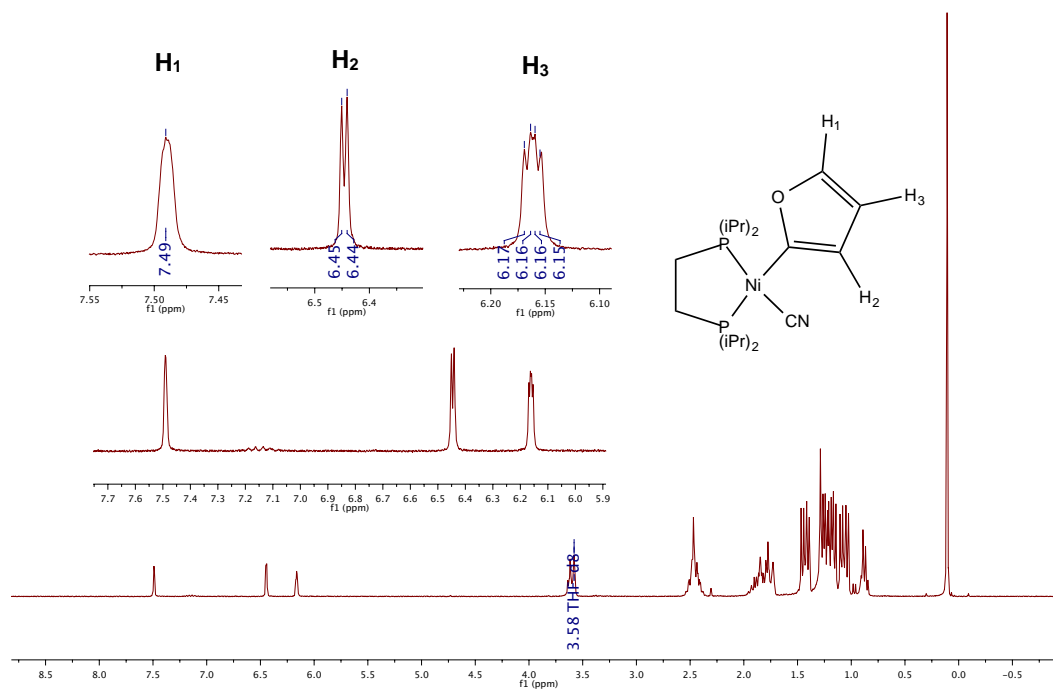


Figura A.5: Espectro de RMN- ^1H correspondiente a la disolución de los cristales del complejo **8** en THF- d_8 .

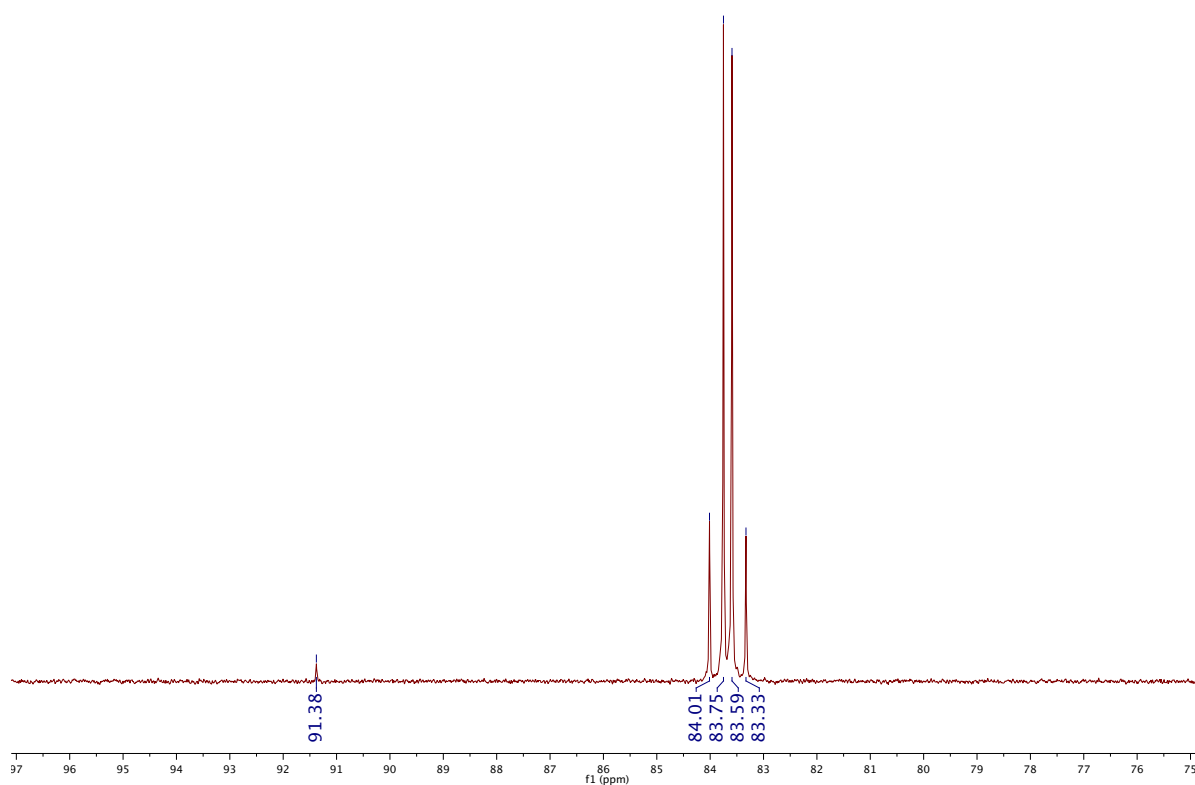


Figura A.6: Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondiente a la disolución de los cristales del complejo **8** en THF- d_8 .

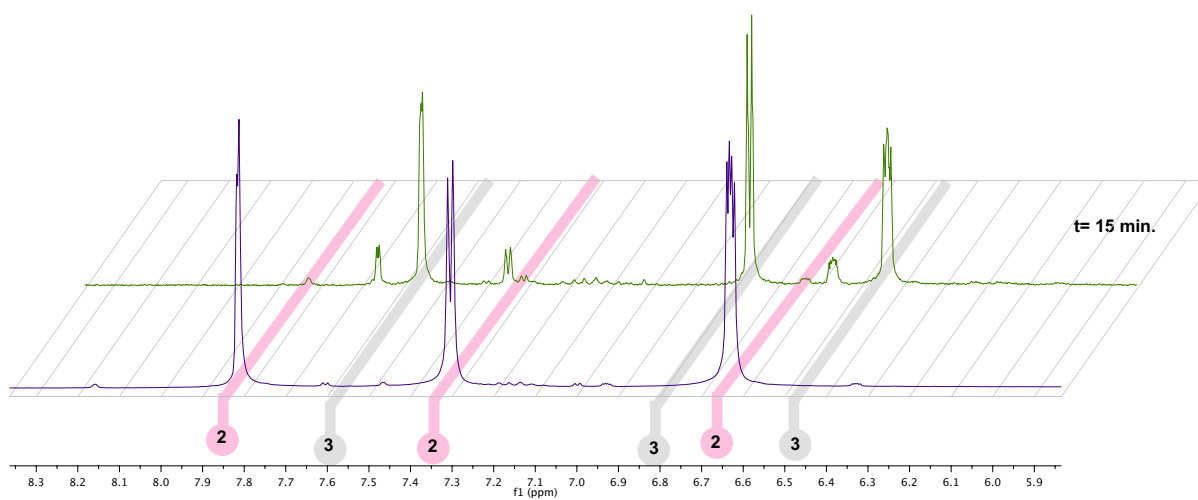


Figura A.7: Comparación de los espectros de RMN- ^1H de **2** y la mezcla inicial de reacción del **Experimento C**, previo a la adición de H_2O en THF- d_8 .

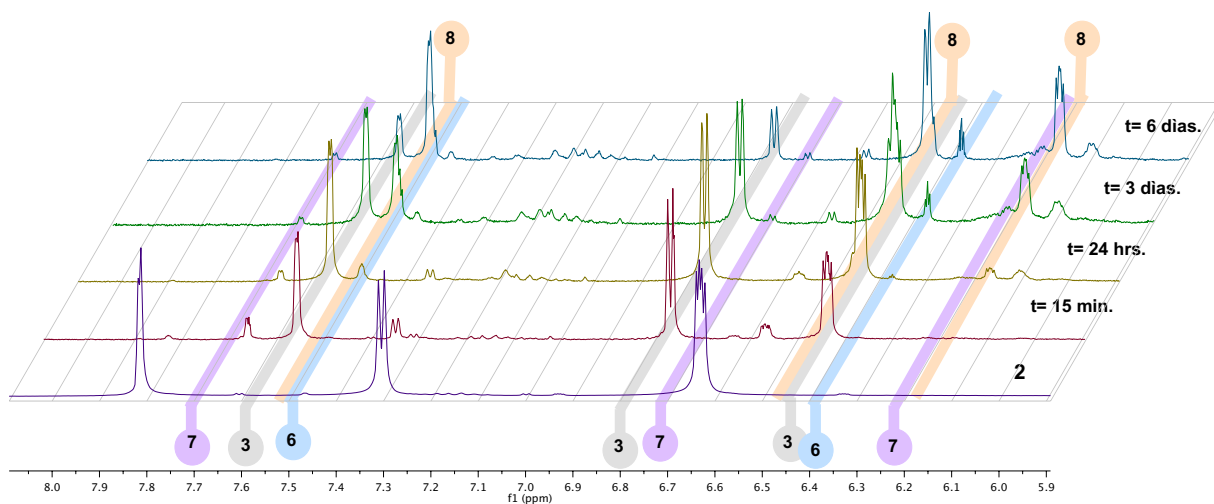


Figura A.8: Seguimiento del **Experimento C** por 6 días mediante RMN-¹H en THF-d₈.

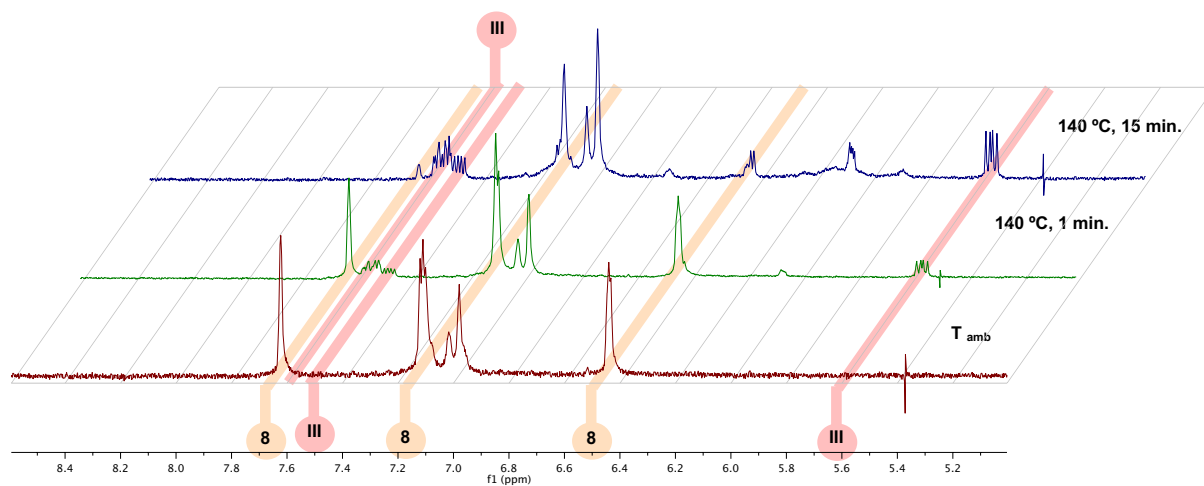


Figura A.9: Seguimiento mediante RMN-¹H de la termólisis de **8** a 140 °C en Tolueno-d₈.

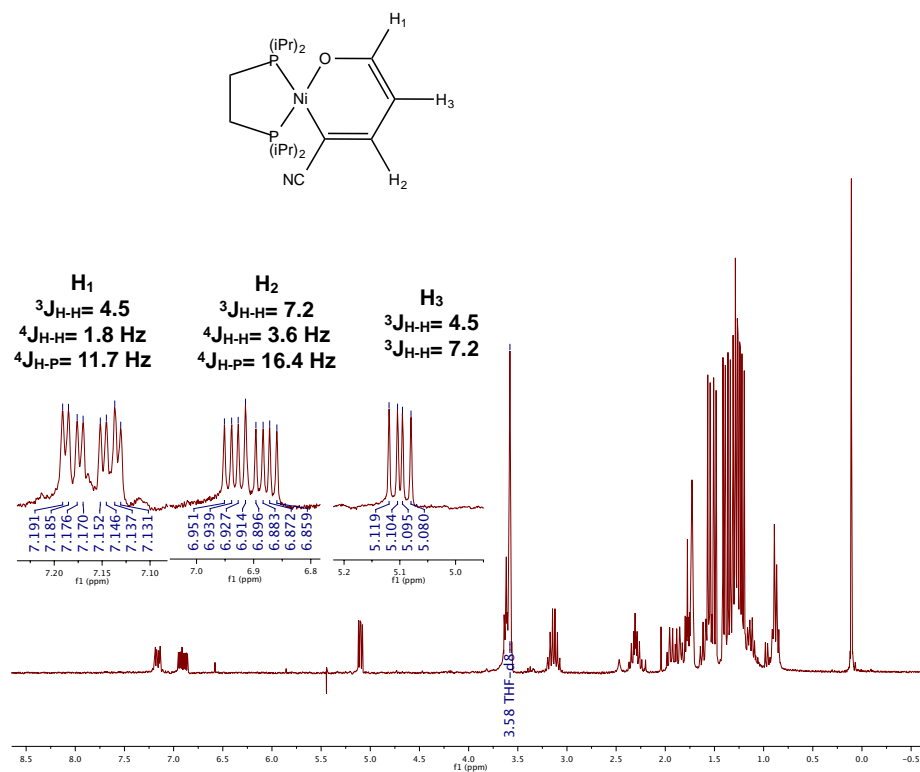


Figura A.10: Espectro de RMN-¹H correspondiente al complejo **19** purificado en THF-d₈.

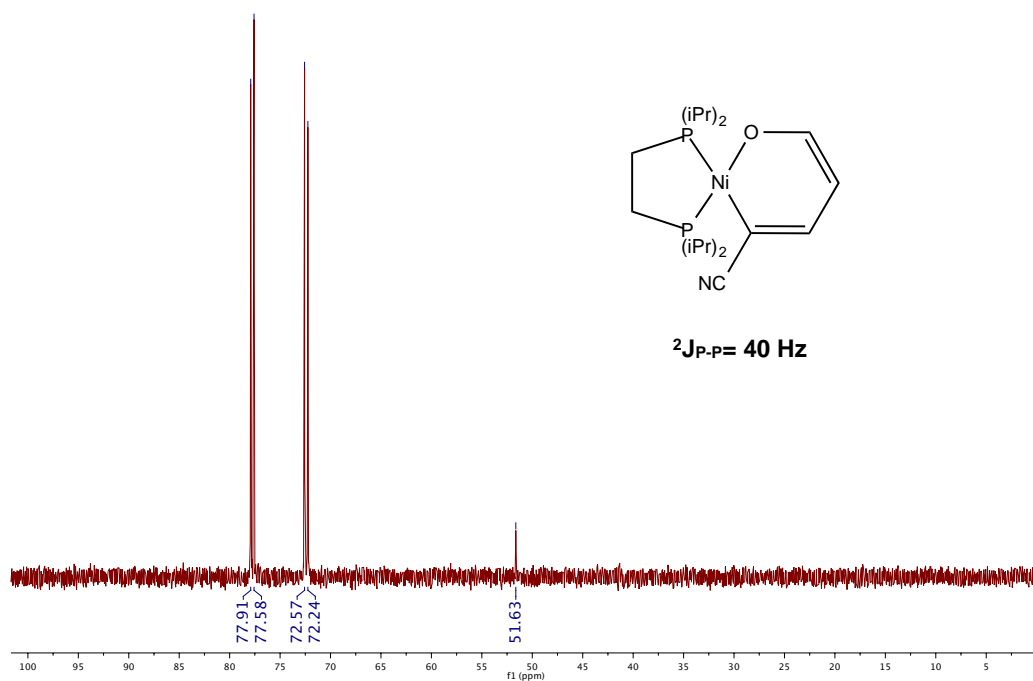


Figura A.11: Espectro de RMN-³¹P{¹H} correspondiente al complejo **19** purificado en THF-d₈.

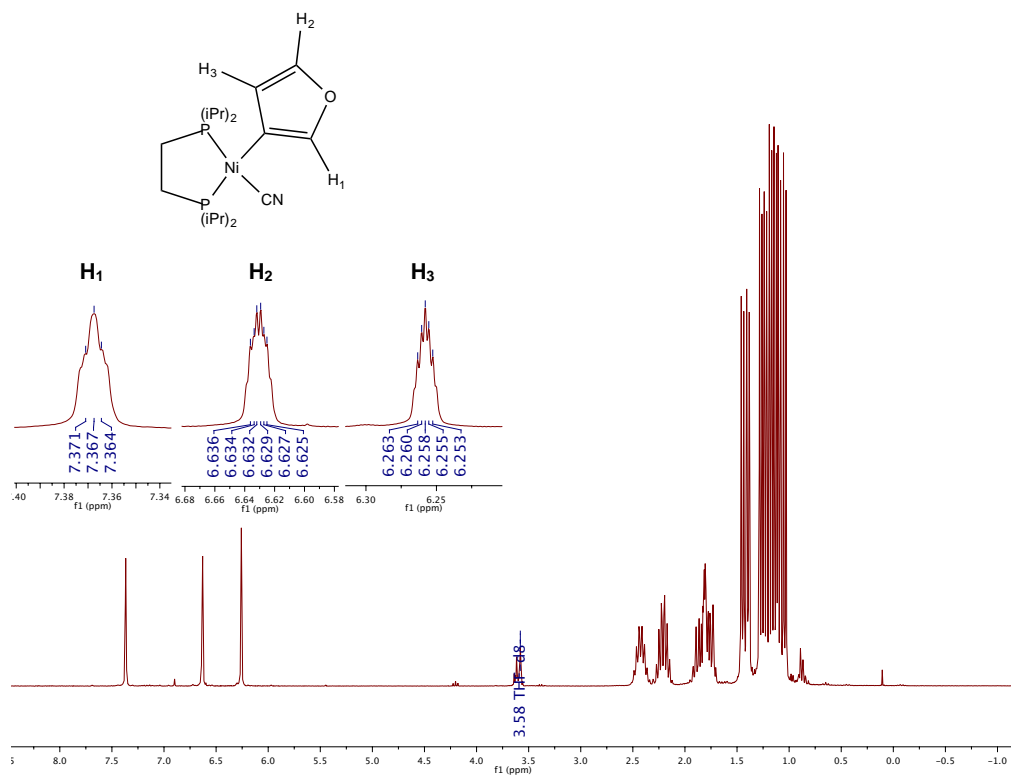


Figura A.12: Espectro de RMN- ^1H correspondiente a la disolución de los cristales del complejo **21** en THF- d_8 .

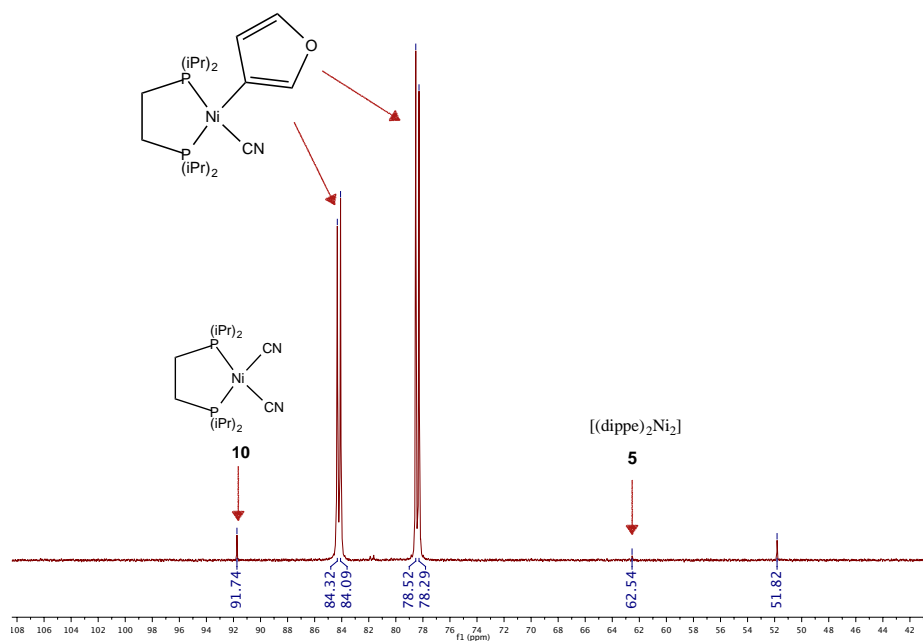


Figura A.13: Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondiente a la disolución de los cristales del complejo **21** en THF- d_8 .

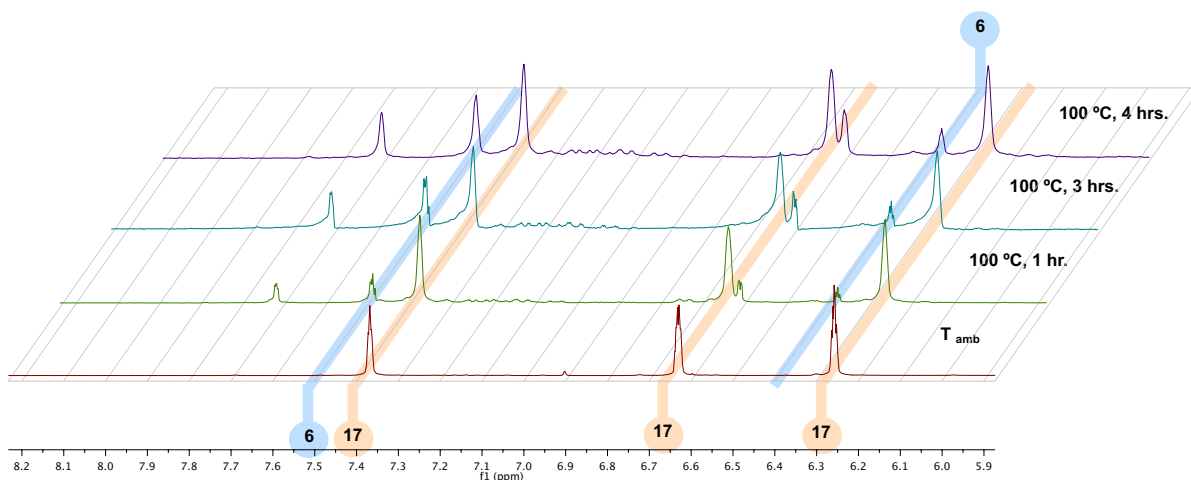


Figura A.14: Espectros de RMN-¹H correspondiente a la termólisis de **21** a 100 °C en THF-d₈.

Apéndice B

Cromatogramas y espectros de Masas

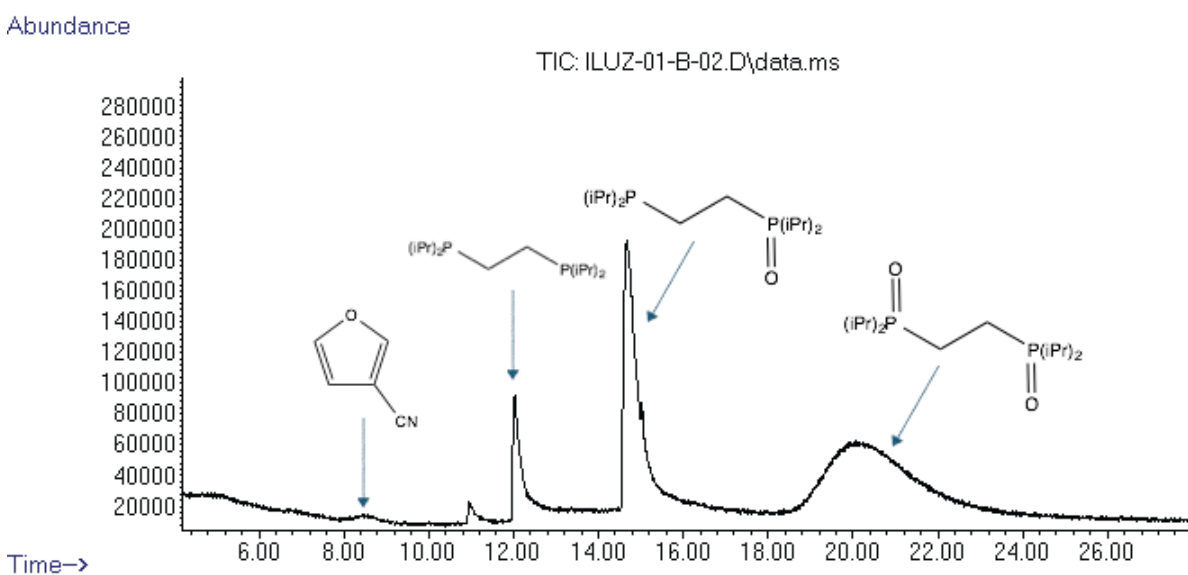


Figura B.1: Cromatograma de la mezcla de reacción estequiométrica entre **1** y **2** después de 6 días de reacción.

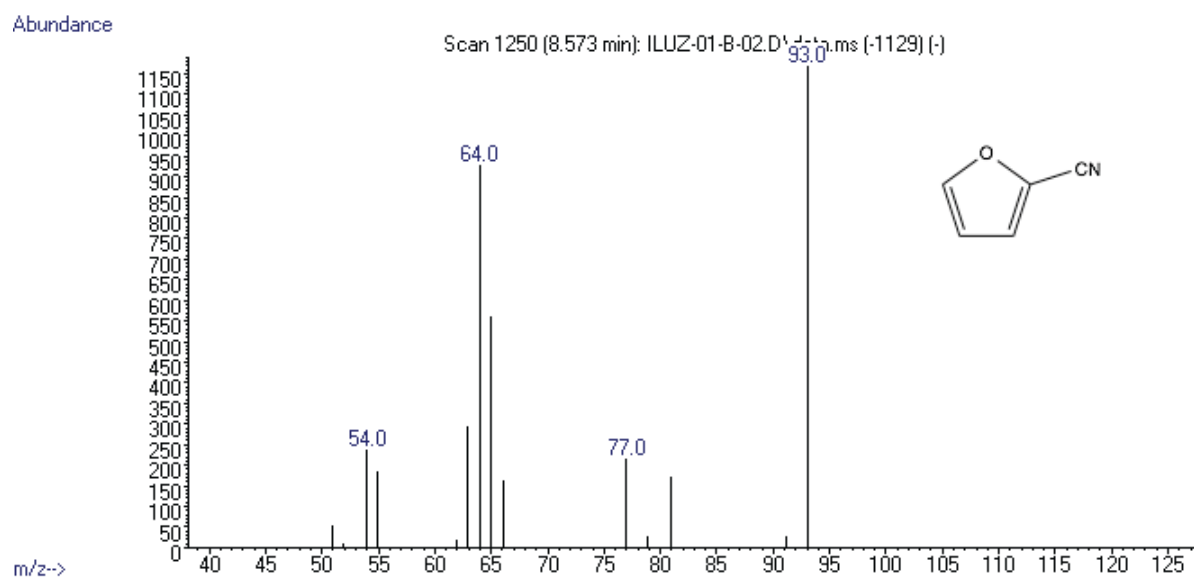


Figura B.2: Espectro de Masas de **2**, correspondiente la pico señalado en la **Figura B.1**.

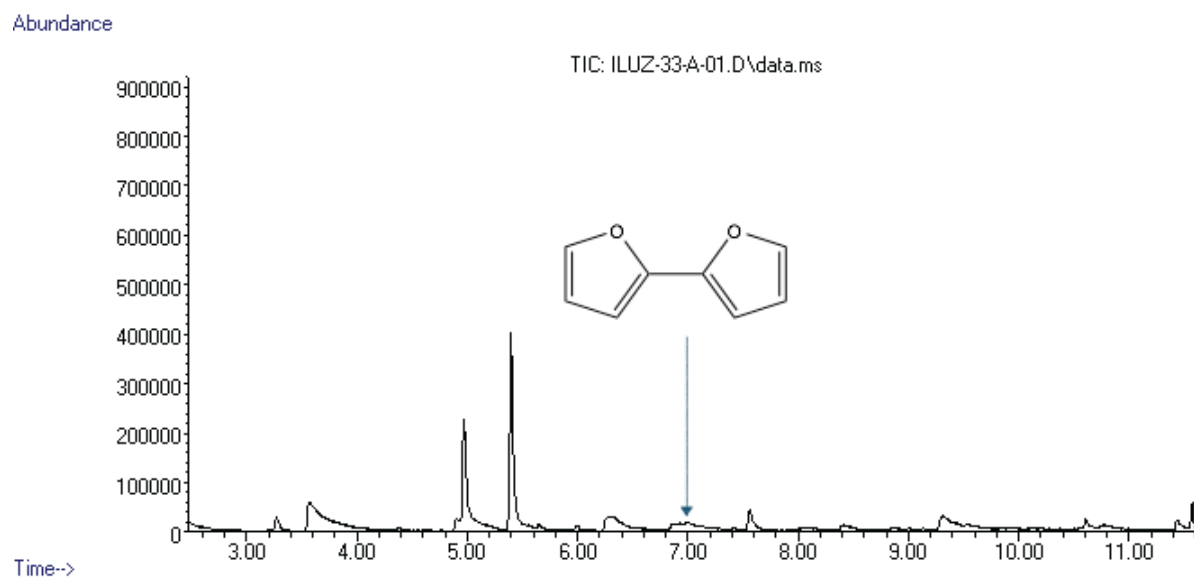


Figura B.3: Cromatograma de la mezcla de reacción de **8** en disolución durante 6 días.

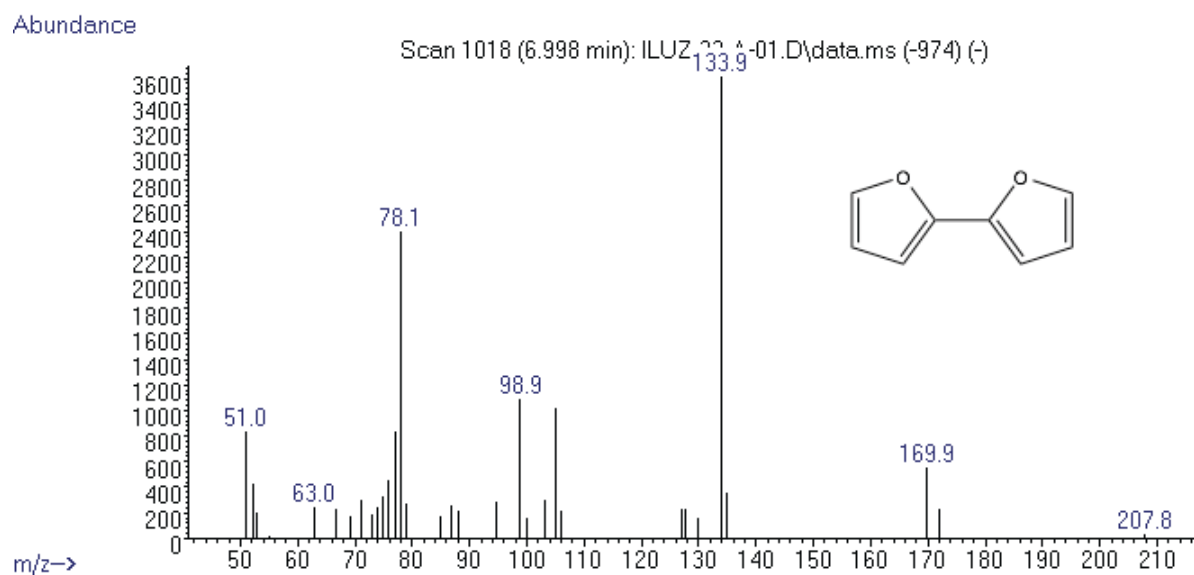


Figura B.4: Espectro de masas correspondiente al 2,2'-bifuril, obtenido del cromatograma mostrado en la **Figura B.3**.

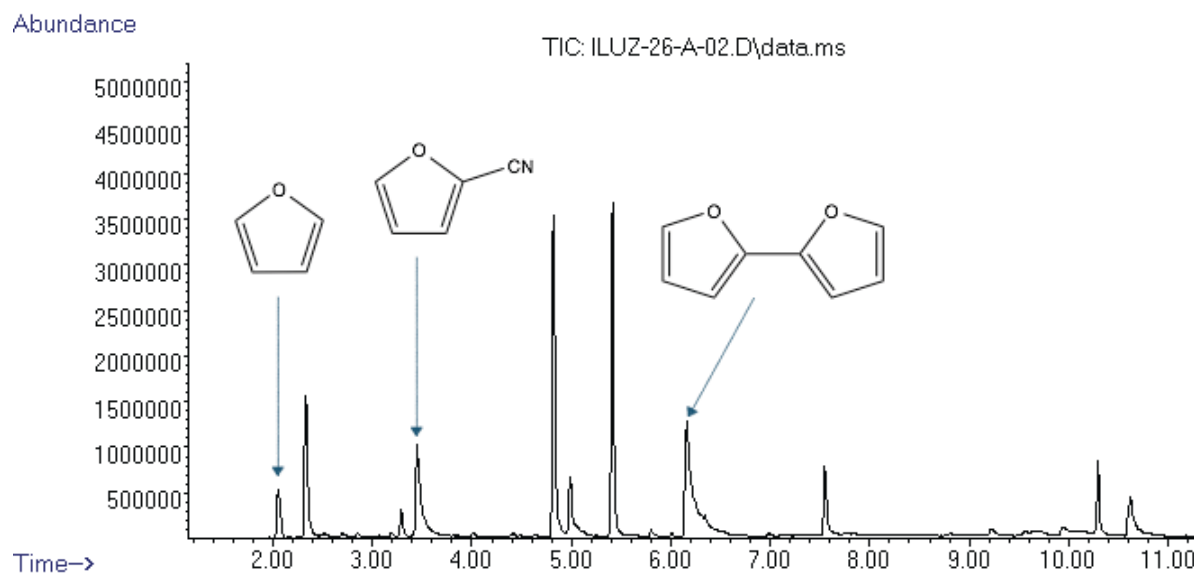


Figura B.5: Cromatograma de la mezcla de reacción estequiométrica entre **1** y **2** después de 6 días de reacción, antes de la adición de H₂O.

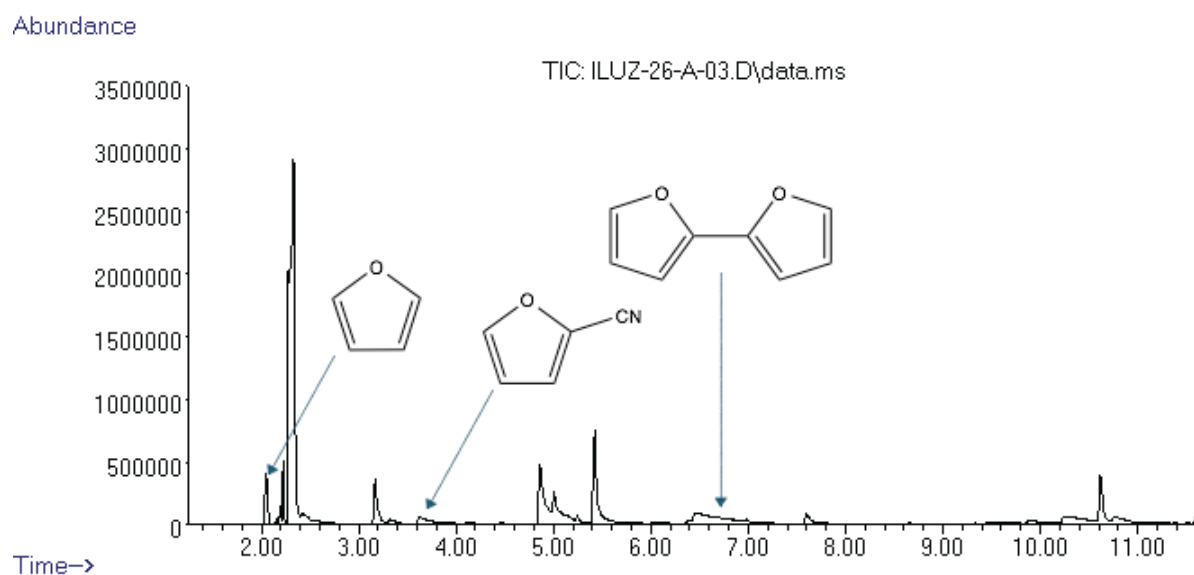


Figura B.6: Cromatograma de la mezcla de reacción estequiométrica entre **1** y **2** después de 6 días de reacción, después de la adición de H₂O.

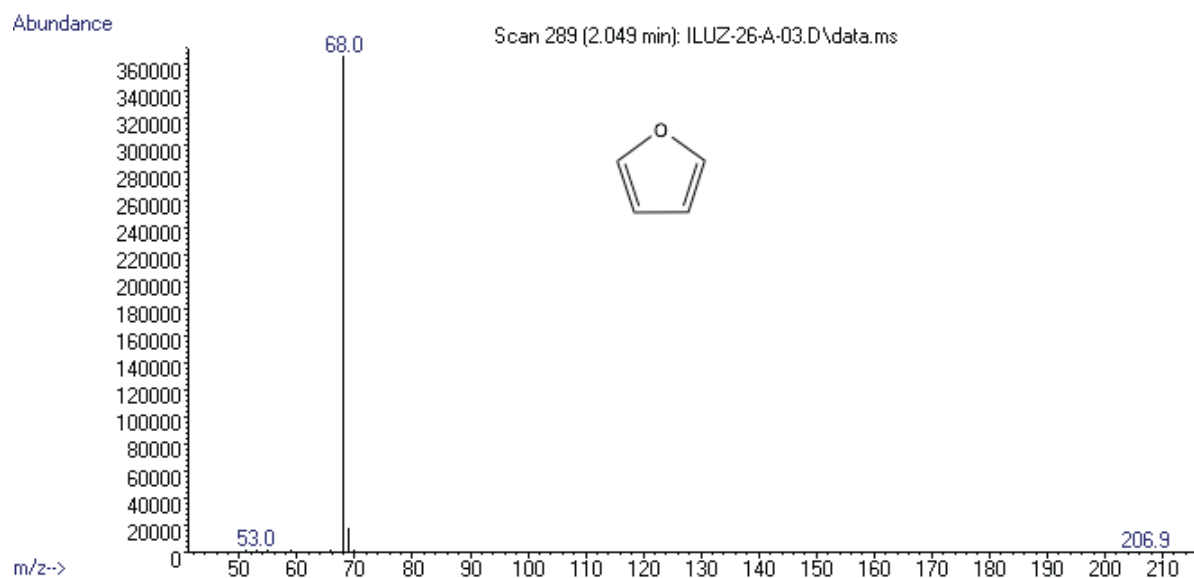


Figura B.7: Espectro de Masas de **6**.

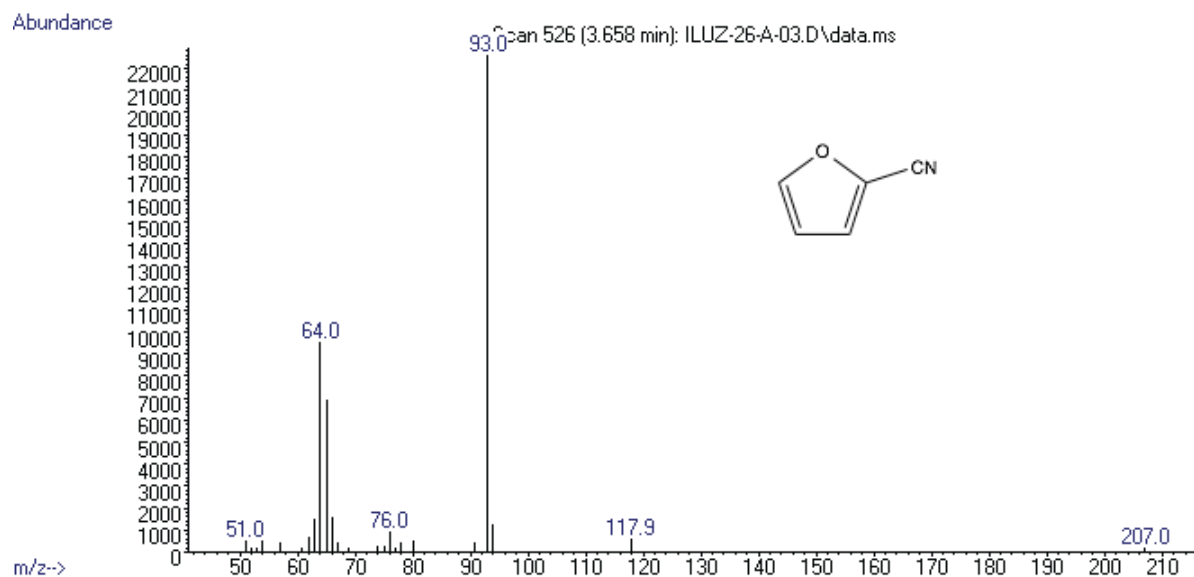


Figura B.8: Espectro de Masas de 2

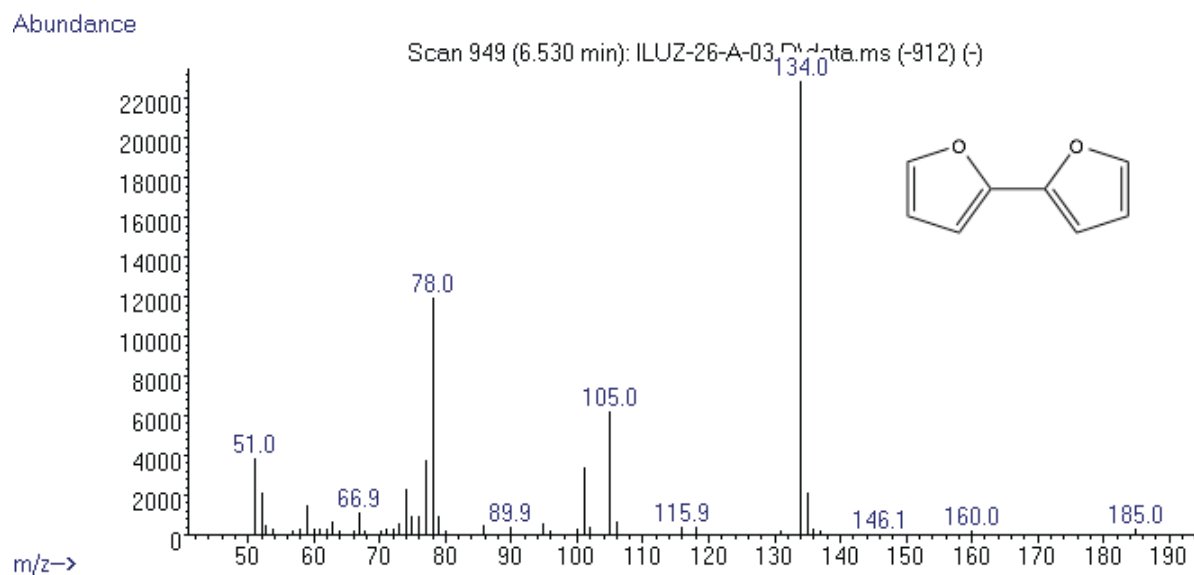


Figura B.9: Espectro de Masas de 7

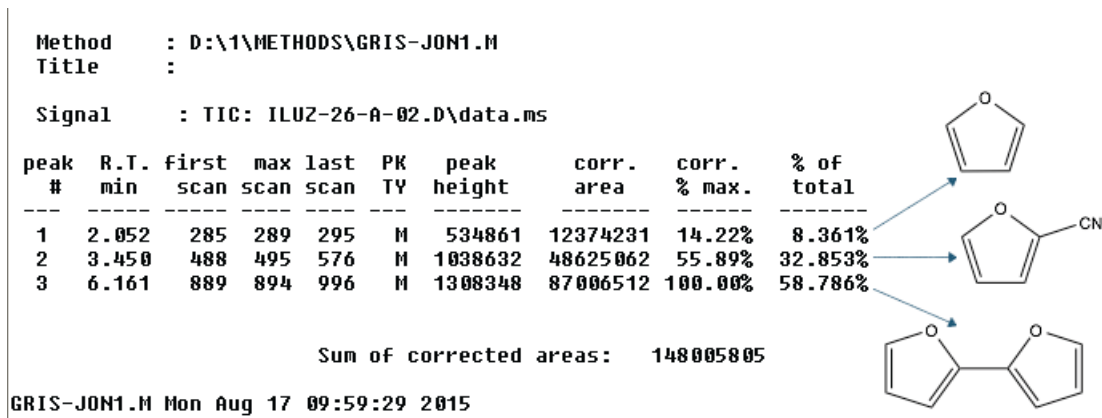


Figura B.10: Relación de áreas entre los picos cromatográficos de **6**, **2** y **7** antes de la adición de H₂O

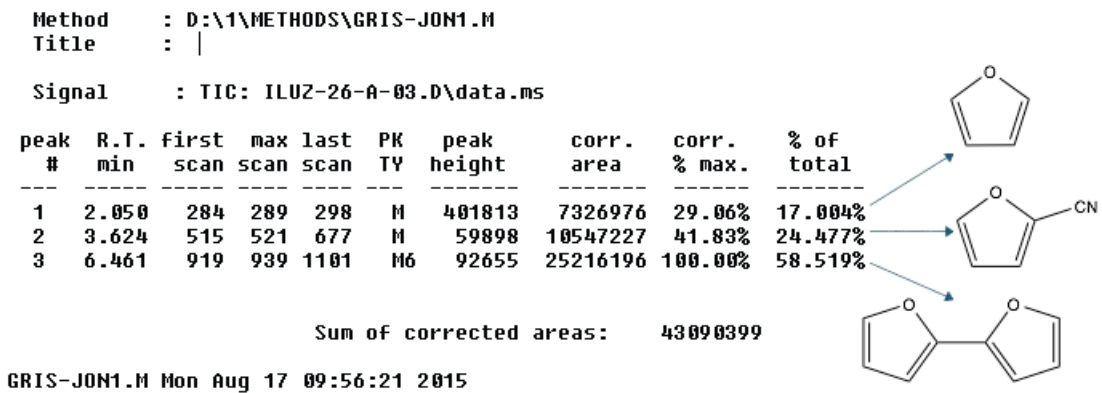


Figura B.11: Relación de áreas entre los picos cromatográficos de **6**, **2** y **7** después de la adición de H₂O

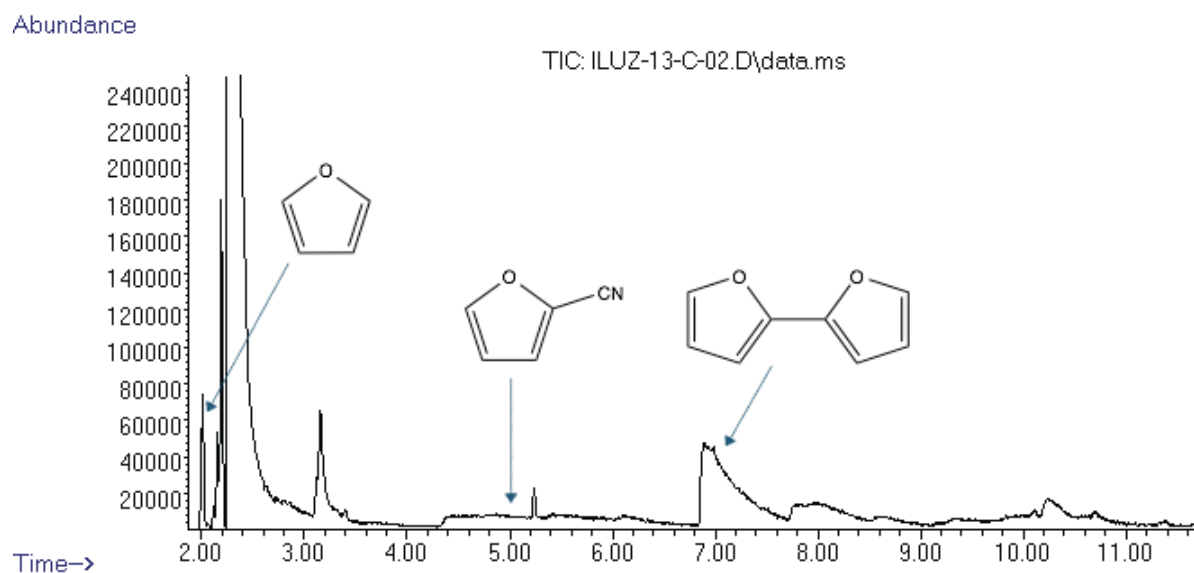


Figura B.12: Cromatograma correspondiente a la termólisis del complejo **8** a 100 °C por 4 hrs.

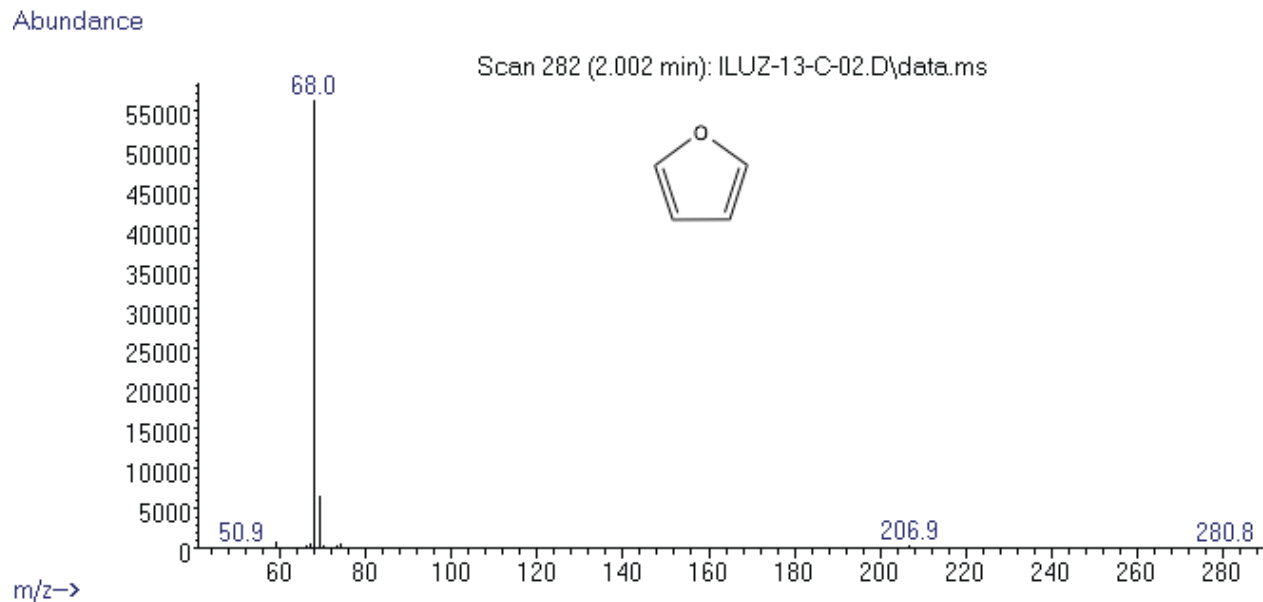


Figura B.13: Espectro de Masas de **6** correspondiente al pico señalado en la **Figura B.12**.

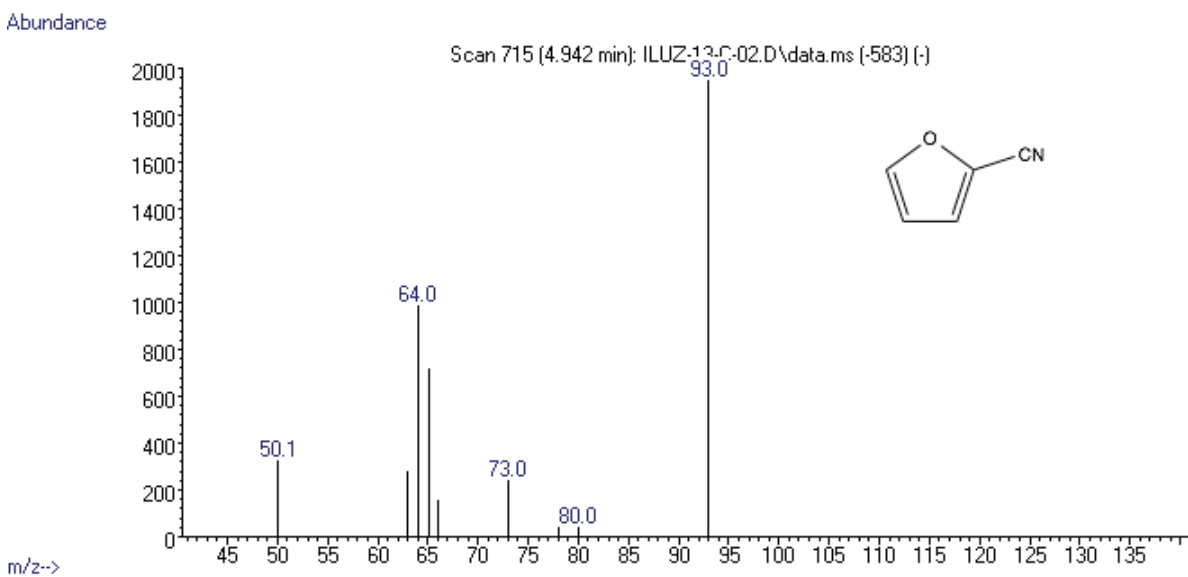


Figura B.14: Espectro de Masas de **2** correspondiente al pico señalado en la **Figura B.12**.

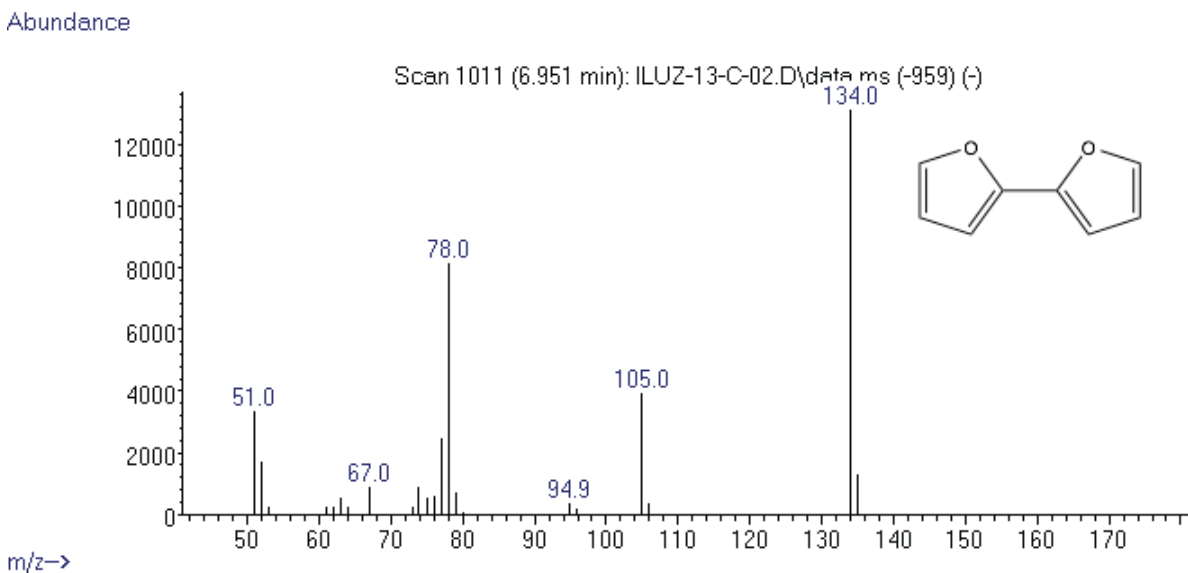


Figura B.15: Espectro de Masas de **7** correspondiente al pico señalado en la **Figura B.12**.

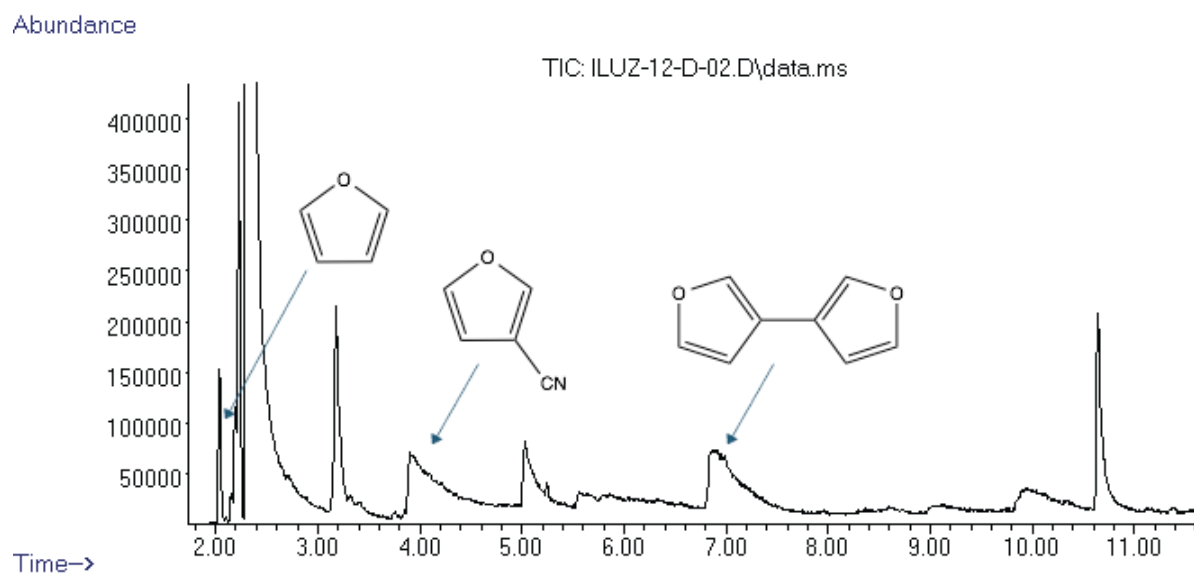


Figura B.16: Cromatograma correspondiente a la termólisis del complejo **21** a 100 °C por 4 hrs.

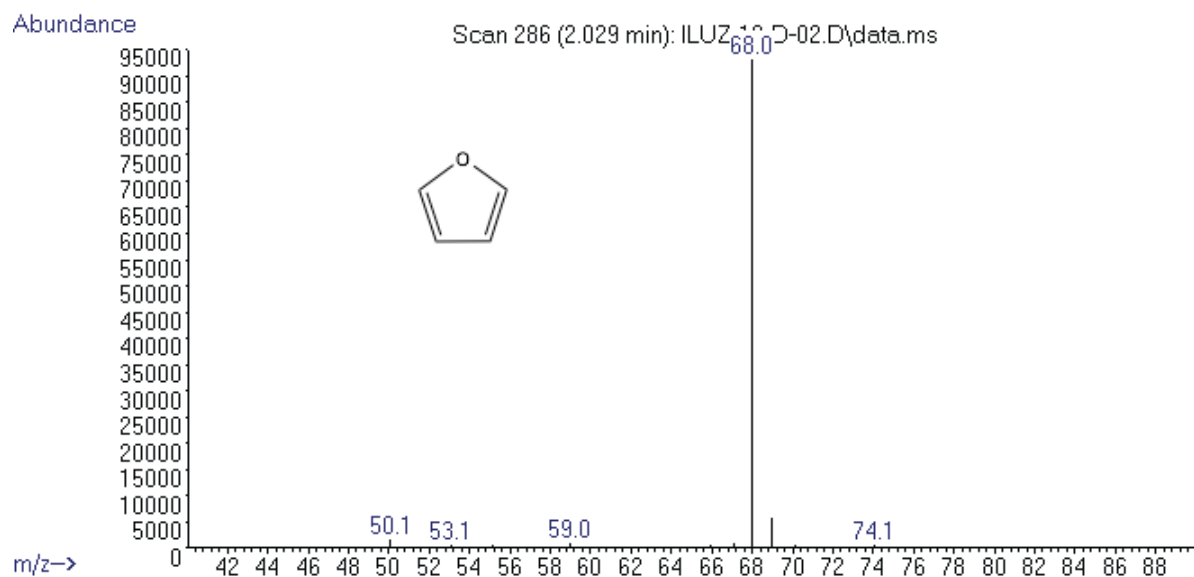


Figura B.17: Espectro de Masas de **6** correspondiente al pico señalado en la **Figura B.16**.

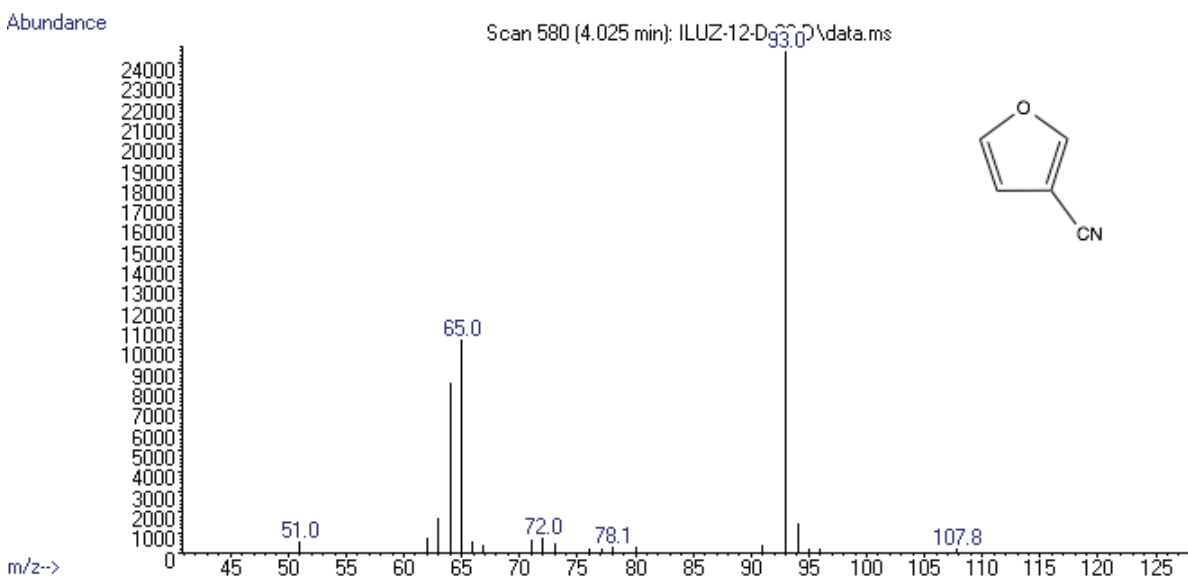


Figura B.18: Espectro de Masas de **20** correspondiente al pico señalado en la **Figura B.16**.

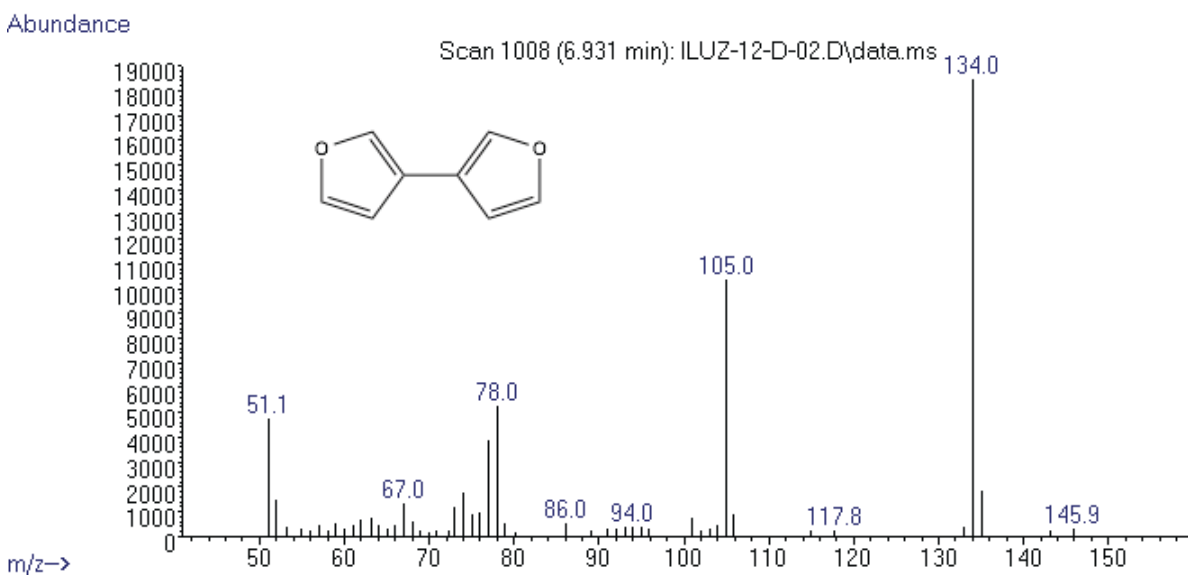


Figura B.19: Espectro de Masas de **24** correspondiente al pico señalado en la **Figura B.16**.

Bibliografía

- [1] Murakami, M.; Matsuda, T. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 1100–1105.
- [2] Ruhland, K. *European J. Org. Chem.* **2012**, 2683–2706.
- [3] Jones, W. *Top. Curr. Chem.* **2013**, *346*, 1–31.
- [4] Liu, H.; Feng, M.; Jiang, X. *Chem. - An Asian J.* **2014**, *9*, 3360–3389.
- [5] Garcia, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544–5545.
- [6] Garcia, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547–9555.
- [7] García, J. J.; Zerecero-Silva, P.; Reyes-Rios, G.; Crestani, M. G.; Arévalo, A.; Barrios-Francisco, R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10121–10123.
- [8] Young, J. F.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G. *Chem. Commun.* **1965**, 131–132.
- [9] Heck, R.; Negishi, E.-i.; Suzuki, A. *Nobel Prize Lect.* **2010**, 0–12.

- [10] Seechurn, J.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. *Angewandte* **2012**, *51*, 5062–5085.
- [11] Murai, S. *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 1–271.
- [12] Board, E.; Hofmann, H. P. *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *24*, 117–143.
- [13] Wen, Q.; Lu, P.; Wang, Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 47806–47826.
- [14] Tobisu, M.; Chatani, N. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 300–3007.
- [15] Nakao, Y. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *346*, 33–58.
- [16] Souillart, L.; Parker, E.; Cramer, N. *Top. Curr. Chem.* **2014**,
- [17] Katritzky, A. L.; Rees, C. W. *Compr. Heterocycl. Chem.*, 1st ed.; Pergamon, 1997; Chapter 4, pp 1–1164.
- [18] Joule, J. A.; Mills, K. In *Heterocyclic Chemistry*, 5th ed.; Wiley,, Ed.; 2010; pp 1–665.
- [19] Sadimenko, A. P. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2001**, *78*, 1–64.
- [20] Chaudret, B.; Jalon, F. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, *6*, 711–713.
- [21] Baudry, D.; Jeannin, Y.; Zakrzewski, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 813–814.
- [22] Masters, P.; Richardson, J. F.; Sorensen, T. S. *Can. J. Chem* **1990**, *68*, 2221–2227.

- [23] Cheng, M.-H.; Cheng, C.-Y.; Wang, S.-L.; Peng, S.-M.; Liu, R.-S. *Organometallics* **1990**, *9*, 1853–1861.
- [24] Schmidt, T.; Goddard, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1427–1429.
- [25] Bleeke, J. R.; Haile, T.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1991**, *10*, 19–21.
- [26] Bleeke, R.; Haile, T.; New, P. R.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 517–528.
- [27] Abubaker, A.; Bryan, C. D.; Cordes, A. W.; Allison, N. T. *Organometallics* **1994**, *73*, 1367–1369.
- [28] Bleeke, J. R.; New, P. R.; Blanchard, J. M. B.; Haile, T.; Beatty, A. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 5127–5137.
- [29] Bleeke, J. R.; Donnay, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 4099–4112.
- [30] Bleeke, J. R. *Organometallics* **2005**, 5190–5207.
- [31] Bleeke, J. R.; Lutes, B. L.; Lipschutz, M.; Sakellariou-Thompson, D.; Lee, J. S. *Organometallics* **2010**, *29*, 5057–5067.
- [32] Lobana, T. S.; Kumari, P.; Sharma, R.; Castineiras, A.; Butcher, J. *Dalton Trans.* **2011**, 3219–3228.
- [33] Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [34] Chatt, J.; Duncanson, L. A.; Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456–4460.

- [35] Chen, H.; Hodges, L. M.; Liu, R.; Stevens, W. C.; Sabat, M.; Harman, W. D.; February, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5499–5500.
- [36] Friedman, L. A.; Harman, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8967–8973.
- [37] Andreatta, J. R.; Cieslinski, G. B.; Batool, M.; Sun, X.-z.; George, M. W.; Brothers, E. N.; Darensbourg, D. J.; Bengali, A. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7787–7793.
- [38] Brooks, B. C.; Gunnoe, T. B.; Harman, W. D. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 3–61.
- [39] Rappoport, Z. V. I. *The chemistry of the cyano group*, 1st ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Northern Ireland, 1970; pp 256–262.
- [40] Michelin, R. a.; Mozzon, M.; Bertani, R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299–338.
- [41] Clarke, R.; Ford, P. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 227–235.
- [42] Lauher, J. W.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1974**, *14*, 640–645.
- [43] Wright, T. C.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1986**, 2017–2019.
- [44] David, H.; Samkeun, L. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2675–2676.
- [45] Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 153–170.
- [46] Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y.; Haukka, M.; Fraústo da Silva, J. J. R.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3602–3608.

- [47] Pombeiro, A. J. L. *Compr. Coord. Chem. II. From Biol. to Nanotechnol.* **2003**, *1*, 639–660.
- [48] Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2006**, *55*, 1869–1882.
- [49] Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771–1802.
- [50] Wen, Q.; Lu, P.; Wang, Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 47806–47826.
- [51] Rybtchinski, B.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *70*.
- [52] Ruhland, K. *European J. Org. Chem.* **2012**, 2683–2706.
- [53] Chen, F.; Wang, T.; Jiao, N. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8613–8661.
- [54] Liu, N.; Wang, Z.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1641–1645.
- [55] Zheng, S.; Yu, C.; Shen, Z. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3644–3647.
- [56] Nishihara, Y.; Inoue, Y.; Itazaki, M.; Takagi, K. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2639–2641.
- [57] Burmeister, J. L.; Edwards, L. M. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1663–1666.
- [58] Swartz, B. D.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2011**, *30*, 1523–1529.
- [59] Jiang, Y.-Y.; Yu, H.-Z.; Fu, Y. *Organometallics* **2013**, *32*, 926–936.
- [60] Guo, L.-r.; Bao, S.-s.; Li, Y.-z.; Zheng, L.-m. *Chem. Commun.* **2009**, 2893–2895.

- [61] Taw, F. L.; White, P. S.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4192–4193.
- [62] Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9808–9813.
- [63] Tobisu, M.; Kita, Y.; Ano, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15982–15989.
- [64] Nakazawa, H.; Kamata, K.; Itazaki, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4004–4006.
- [65] A, E. S. S.; Morvillo, A.; Turco, A. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 103–113.
- [66] García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. **2004**, *23*, 3997–4002.
- [67] Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627–41.
- [68] Chaumonnot, A.; Lamy, F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadieu, B.; Chaudret, B.; Bartelat, J.-C.; Galland, J.-C. *Organometallics* **2004**, *23*, 14–16.
- [69] Wilting, J.; Mu, C.; Hewat, A. C.; Ellis, D. D.; Tooke, D. M.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 13–15.
- [70] Acosta-Ramírez, A.; Muñoz Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 5766–5769.
- [71] Favero, G.; Morvillo, A.; Turco, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 251–257.

- [72] Abila, M.; Yamamoto, T. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 267–270.
- [73] Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, C57–C58.
- [74] Favero, G.; Gaddi, M.; Morvillo, A.; Turco, A. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 395–400.
- [75] García, J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544–5545.
- [76] Atesin, A. T.; Li, T.; Lachaize, S.; García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2008**, *27*, 3811–3817.
- [77] García, J. J.; Crestani, M. G.; Arevalo, A. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 732–742.
- [78] Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 1092–1096.
- [79] Zerecero-Silva, P.; Jimenez-Solar, I.; Crestani, M. G.; Arévalo, A.; Barrios-Francisco, R.; García, J. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *363*, 230–234.
- [80] Wang, L.; He, W.; Yu, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 599–621.
- [81] Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855–10856.
- [82] Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606–7617.
- [83] A, A. T.; Jones, W. D. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10889–10894.
- [84] Paneque, M.; Taboada, S.; Carmona, E. *Organometallics* **1996**, *3*, 2678–2679.

- [85] Das, U.; Ghorui, T.; Adhikari, B.; Roy, S.; Pramanik, S.; Pramamik, K. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 8625–8639.
- [86] Kundu, S.; Skugrud, K.; Lai, K. A.; Swartz, B. D.; Li, T.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2011**, *30*, 4578–4588.
- [87] Tan, R.; Song, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 1637–1645.
- [88] Garcia, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. a.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179–2186.
- [89] Munjanja, L.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2015**, *34*, 1716–1724.
- [90] Huang, H.; Li, J.; Lescop, C.; Duan, Z. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5252–5255.
- [91] Li, J.; Huang, H.; Liang, W.; Gao, Q.; Duan, Z. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 282–285.
- [92] Grochowski, M. R.; Li, T.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12412–21.
- [93] Pan, Y.; Mague, J. T.; Fink, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3842–3843.
- [94] Simhai, N.; Iverson, C. N.; Edelbach, B. L.; Jones, W. D. *Organometallics* **2016**, *20*, 2759–2766.
- [95] Eom, D. K.; Choi, S. J.; An, D. K. *Heterocycles* **2007**, *71*, 1141–1146.
- [96] Zhou, C.-y.; Wai, P.; Chan, H.; Che, C.-m. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 325–328.

- [97] Abraham, R. J.; Reid, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 1081–1091.
- [98] Trivedi, M.; Nagarajan, R.; Kumar, A.; Rath, N. P.; Valerga, P. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *376*, 549–556.
- [99] Szalay, P. S.; Dunbar, K. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 49–51.
- [100] Sebastián-Gonzales, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 9116–9122.
- [101] Bonrath, V. W.; Pörschke, K. R. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 853–855.
- [102] Armarego, W. L.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed.; 2009; pp 1–743.