



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

TEMA DE TESIS
NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÉNEOS PARA LA
SEMIHIDROGENACIÓN DE ACETILENOS CON COMPLEJOS DE NÍQUEL

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. RIGOBERTO BARRIOS FRANCISCO



TUTOR: Dr. Juventino J. García

AÑO: 2010

LIC. BALFRED SANTAELLA HINOJOSA
Coordinador de la Unidad de Administración del Posgrado
Presente

Me es grato informarle que el Comité Académico en su sesión del 12 de abril del presente, autorizó al alumno **RIGOBERTO BARRIOS FRANCISCO**, con número de cuenta 505001674, presentar su examen para optar por el grado de Doctor en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **"Nuevos sistemas catalíticos homogéneos para la semihidrogenación de acetilenos con complejos de níquel"**, realizado bajo la supervisión del Dr. Juventino José García Alejandre.

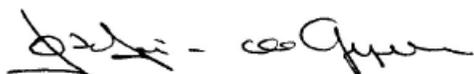
De acuerdo a la solicitud del alumno de acogerse a lo establecido en el QUINTO Transitorio del nuevo Reglamento General de Estudios de Posgrado (9 de octubre de 2006), se autorizó que se constituya el jurado con 5 sinodales:

Presidente	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Armando Cabrera Ortíz	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. José Francisco Delgado Reyes	ENCB, IPN
Vocal	Dr. Mikhail Tlenkopatchev Moukhamed	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Secretario	Dr. Ivan Castillo Pérez	Instituto de Química, UNAM

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a 20 de abril de 2010.
A t e n t a m e n t e.



DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
Coordinadora del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

La presente Tesis se desarrolló en el laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear (Edificio B) de la Facultad de Química de la UNAM, bajo la dirección y supervisión del Dr. Juventino García.

AGRADECIMIENTOS

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

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Dr. Juventino García por todo el apoyo brindado a mi persona para desarrollar exitosamente este trabajo.

A la Dra. Alma Arévalo, al Dr. Marco Gianni Crestani y a Mauricio Ochoa Galván por enriquecer este trabajo con su apoyo técnico y comentarios del mismo.

A los miembros de mi comité tutelar Dr. David Morales Morales y Dr. Francisco Delgado Reyes por haber contribuido con sus opiniones y sugerencias al desarrollo de este trabajo

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

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

Al Programa de Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo otorgado para la participación en el “International Symposium on Homogeneous Catalysis, ISHC XVI” realizado en Florencia, Italia, durante 2008.

A mis compañeros del Laboratorio 304 de la Facultad de Química.

INDICE

ABREVIATURAS	1
1. RESUMEN	5
SUMMARY	7
2. INTRODUCCIÓN	8
3. ANTECEDENTES	12
4. PLANTEAMIENTO	46
5. OBJETIVOS	48
6. HIPÓTESIS	50
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
8. CONTRASTE DE HIPÓTESIS	113
9. CONCLUSIONES	115
10. PERSPECTIVAS	117
11. SECCIÓN EXPERIMENTAL	118
12. REFERENCIAS	138
13. ANÉXOS	145
14. PUBLICACIONES	147

ABREVIATURAS

AB	Amino-Borano
Ac	Acetilo
Ad. Ox.	Adición oxidativa
Ar	Arilo
atm	atmósfera
°C	Grados celcius
cat.	Catalizador/catalítico
<i>cis-stb</i>	<i>cis</i> -etilbeno
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
COD	ciclooctadieno
Conv.	conversión
Cp	ciclopentadienilo
Cy	ciclohexilo
d	días
<i>d</i>	distancia de enlace
δ	Desplazamiento químico
dba	Dibencilidenacetona
DCD	Dewar-Chatt-Duncanson
dcype	1, 2-bis-diciclohexilfosfinoetano
<i>dig</i>	digonal
dippe	1, 2-bis-diisopropilfosfinoetano
dippeO	monóxido de la 1, 2-bis-diisopropilfosfinoetano

DMA	dimetilacetamida
dpa	difenilacetileno
dpp	difenilpropinona
dtbpe	1, 2-bis-diterbutilfosfinoetano
EM-IE ⁺	Espectrometría de masas de impacto electrónico
Eq.	Ecuación
Et	etilo
Exp.	experimento
h	horas
HDF	hidrodefluorinación
Het	heteroátomo
h ν	Radiación (fotón)
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	isopropilo
<i>i</i> -Pr-OH	isopropanol
<i>J</i>	Constante de acoplamiento en RMN
Kcal	kilocalorías
KJ	kilojoules
M o MT	Metal de transición
M ⁺	Ión molecular
<i>m</i>	Posición <i>meta</i>
Me	metilo
MeCN	acetonitrilo
MeOH	metanol

Mes	Mesitilo
min	minutos
m/z	Relación masa/carga
<i>n</i> -Pent	<i>n</i> -pentilo
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -propilo
<i>o</i>	Posición <i>orto</i>
<i>o</i> -Tol	<i>Orto</i> -toluilo
[Ox]	oxidación
<i>p</i>	Posición <i>para</i>
pa	fenilacetileno
Ph	fenilo
ppm	Partes por millón
p. eb.	Punto de ebullición
Py	piridina
RMN (¹ H, ³¹ P{ ¹ H}, ¹³ C{ ¹ H}, ¹¹ B{ ¹ H}, ¹⁹ F)	Resonancia magnética nuclear de protón, fosforo-31, carbono-13, boro-11 y flúor-19
S	Agente de sacrificio
SBH	Borohidruro de sodio
t	tiempo
T	temperatura
t. a.	Temperatura ambiente
<i>t</i> -Bu	terbutilo
TES	trietilsilano
TES-OH	trietilsilanol

THF	tetrahidrofurano
TOF	Número de ciclos por unidad de tiempo (turnover frequencies)
<i>trans</i> -chl	<i>trans</i> -chalcona
<i>trans</i> -stb	<i>trans</i> -estilbeno
%w	por ciento en peso

RESUMEN

1. RESUMEN

El Presente trabajo versa en el estudio de la activación de alquinos empleando complejos de níquel (0) y su reactividad frente a diversas moléculas pequeñas tales como agua, metanol, trietilsilano y derivados de boro para la síntesis química y estereoselectiva de alquenos a través de un proceso de semihidrogenación por transferencia de hidrógeno. Los complejos del tipo [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (P-P = quelato difosfina) se evaluaron en reacciones a nivel estequiométrico y catalítico. Para el caso específico del agua se encontró que el proceso se lleva a cabo únicamente a nivel estequiométrico (metal:alquino), y solo se recupera una pequeña cantidad del fragmento [(P-P)Ni⁰] al final de la reacción, encontrándose que tanto el centro metálico como la difosfina son oxidados a Ni(OH)₂ y al monóxido de la difosfina respectivamente, lo cual impidió la regeneración del complejo inicial. Sin embargo, cuando esa reacción se llevó a cabo en presencia de Et₃Si-H (TES), este último funciona como una fuente adicional de hidruros y como destino final de oxígeno, permitiendo la reducción parcial de alquinos a sus correspondientes *cis*-alquenos de forma selectiva y a nivel catalítico (1 mol% de catalizador). Por otro lado, también se logró activar metanol con complejos de Ni(0) para la semihidrogenación estereoselectiva de alquinos en este caso obteniendo preferentemente la configuración *trans*-. Cuando se empleó amino-borano (AB) y borohidruro de sodio (SBH) como fuente de hidrógeno se obtuvo, de igual manera, los correspondientes alquenos en condiciones más suaves, y en estos casos con solo manipular las condiciones de reacción se pudo sintonizar la estereoquímica del alqueno resultante. Adicionalmente se logró acoplar la metodología de semihidrogenación con agua a un proceso de hidrodefluorinación (HDF) de alquinos aromáticos consiguiendo abstraer hasta 3 átomos de flúor.

1. SUMMARY

The current work describes the reactivity of alkynes with small molecules such as water, methanol, triethylsilane and boron-hydride derivatives towards the quimio- and stereoselective synthesis of alkenes using nickel (0) complexes by means of stoichiometric and catalytic driven reactions.

Complexes of the type [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alkyne)] (P-P=chelating diphosphine ligands) were prepared and reacted in the presence of water, to yield the selective formation of *trans*-alkenes mainly free and in a small amount coordinated to the 14e fragment [(P-P)Ni⁰]. Catalysis is quenched because the metal center and diphosphine ligand are the final fates of oxygen, forming Ni(OH)₂ and diphosphine monoxide respectively. However, on adding a sacrificial agent such as Et₃Si-H (TES) to the reaction, this one acts as a hydride source and final fate of oxygen allowing the regeneration of the catalyst and affording the semihydrogenation of alkynes to their corresponding *cis*-alkenes at catalytic level (1 mol% of catalyst). On the other hand, the activation of methanol was successfully applied to the selective reduction of several alkynes to their corresponding *trans*-alkenes also at catalytic level.

When ammonium-borane (AB) and sodium borohydride (SBH) were used as hydrogen sources, it was observed that the semihydrogenation takes place towards the stereoselective semihydrogenation of alkynes, but under milder reaction conditions.

Additionally, the semihydrogenation using water was successfully coupled to a hydrodefluorination process (HDF) of fluoroaromatic alkynes, removing up to 3 fluorine atoms to the organic compounds.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCION

En la actualidad existe la necesidad de desarrollar nuevas fuentes de energía que cumplan algunos requisitos indispensables para su empleo, tales como la disponibilidad, bajos costos, amigables con el medio ambiente, de fácil manejo y que generen productos reutilizables, además de proveer grandes cantidades de energía, por lo que este diseño se ha convertido en un área prioritaria dentro de la investigación química.^[1] Algunas aproximaciones importantes son la combustión de moléculas pequeñas tales como H₂ (que en si mismo representa la entidad más pequeña), alcoholes (como biometanol, bioetanol y biobutanol), glicoles, o aquellas de mayor peso como el biodiesel (ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadenas cortas o largas). Sin embargo, difícilmente se puede conseguir que cierto grupo de sustancias cumplan con todos los requisitos deseables para ser empleados como potenciales fuentes de energía, pues en algunas de ellas, tales como alcoholes, glicoles y biodiesel, generan cantidades importantes de CO₂ (principal causante del efecto invernadero, por lo tanto del desequilibrio ecológico),^[2] o algunas otras como H₂, implican riesgos importantes en su manejo, no obstante esta última representa la fuente de energía ideal, ya que el producto de su combustión es H₂O conjuntamente con la gran cantidad de energía liberada.^[3] Por tal motivo, los mayores esfuerzos dentro del desarrollo de tecnologías que empleen fuentes de energía diferentes al petróleo y al carbón, se enfilan a moléculas como las antes mencionadas.

Por otro lado, existe la necesidad de desarrollar nuevas metodologías denominadas “sustentables” para la fabricación de materias primas y productos de alto valor agregado, y que tienen sustento en los doce principios básicos de la “química verde” los cuales fueron introducidos a principio de la década de 1990 y que se enlistan a continuación:^[4]

1. Es mejor prevenir la producción de subproductos antes que generarlos.

2. Los métodos sintéticos deben ser diseñados para incorporar al máximo todas las materias primas al producto final (economía atómica).
3. Las metodologías deben estar apegadas al empleo de sustancias que posean muy baja o nula toxicidad.
4. El empleo de sustancias auxiliares (disolventes, agentes para separación, activadores, etc.) se deben evitar al máximo siempre que sea posible, o deben ser inocuas cuando se empleen.
5. Los productos deben ser diseñados para preservar la eficacia de alguna función o tarea en específico y siempre se debe pensar en que sea lo menos tóxico posible.
6. Siempre se debe considerar como punto importante el consumo de energía y su impacto económico, el cuál debe ser el mínimo, tratando siempre que las reacciones se lleven a cabo a temperatura ambiente y a presión atmosférica.
7. Las materias primas e intermediarios deben provenir preferentemente de fuentes renovables, y se debe evitar en lo posible el empleo de las fuentes no renovables siempre que esto sea técnica y económicamente practicable.
8. Se deben evitar derivatizaciones innecesarias (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificaciones temporales de las propiedades fisicoquímicas, etc.) siempre que sea posible.
9. Los sistemas de reacción catalíticos siempre son mejores que los sistemas estequiométricos.
10. Los productos deben ser diseñados para que al final de su función no persistan en el medio ambiente, y que puedan ser degradados.
11. Se deben desarrollar métodos analíticos para el monitoreo en tiempo real de los procesos con la finalidad de detectar la formación de subproductos tóxicos o peligrosos.

12. Todas las sustancias y productos del proceso deben estar perfectamente seleccionados e identificados para minimizar riesgos de potenciales accidentes químicos, incluidos explosiones, fugas y fuego.

Con estos principios básicos en mente se deben diseñar metodologías amigables, sin que ello implique necesariamente abatir la calidad de los productos, aunado a ello, se debe pensar en que estas metodologías deben ser económicamente rentables y de aplicabilidad general, el rango de sustratos debe ser extenso y funcionar como metodologías generales, evitando, de ser posible, particularidades en función de los sustratos.

Por tal motivo, en la actualidad se ha vuelto muy importante el estudio de catalizadores capaces de activar moléculas pequeñas para la obtención de dihidrógeno y de esta manera contribuir a resolver el problema de las fuentes de energía.

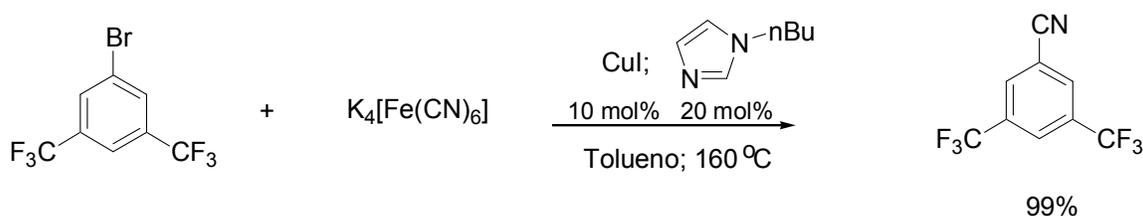
El diseño de los catalizadores para esta activación también juega un papel importante puesto que se debe considerar que si estos catalizadores son a base de un metal, este debe ser preferente mente un metal biodisponible puesto que con ello se asegura su baja o nula toxicidad, además de su biocompatibilidad.

ANTECEDENTES

3. Antecedentes

3.1. Algunos ejemplos de química sustentable

Más del 80% de los productos elaborados en la industria química se hacen mediante procesos catalíticos.^[4] En este aspecto, hoy en día el diseño de catalizadores juega un papel primordial para llevar a cabo procesos sustentables y que permitan obtener productos de alta calidad a partir de fuentes preferentemente renovables. Hasta ahora muchos de los catalizadores homogéneos empleados se basan principalmente en metales preciosos y/o ligantes de difícil acceso lo que los hace costosos, por lo cual se vuelve indispensable desarrollar catalizadores a base de metales biodisponibles (por ejemplo Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn), que sean capaces de llevar a cabo procesos de oxidación y reducción,^[5] así como reacciones de acoplamiento cruzado de forma exitosa. Un ejemplo destacable de acoplamiento cruzado, en donde se emplean complejos de cobre es el reportado por Beller el cual se ilustra en el Esquema 3.1, y en el que se lleva a cabo la cianación de halogenuros de arilo con una fuente de cianuro no tóxica como lo es el hexacianoferrato de potasio $K_4[Fe(CN)_6]$.^[6]



Esquema 3.1.

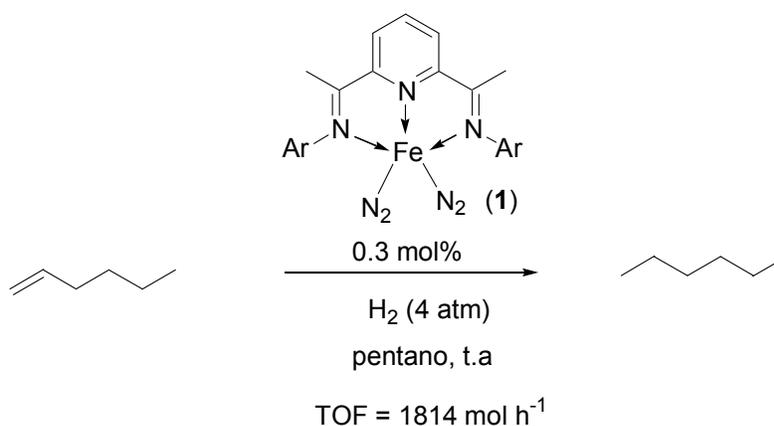
En este mismo reporte se establecen las diferencias en reactividad hacia la reacción de cianación entre catalizadores –generados *in situ* – empleando paladio o cobre como centros metálicos reactivos, encontrándose que el complejo a base de cobre tiene mayor actividad y selectividad hacia el proceso de cianación de halogenuros de arilo, incluso frente a sustratos poco reactivos como lo

son arenos altamente sustituidos. Por otro lado, el grupo de Bolm reportó la síntesis de alquinos internos mediante la reacción de Sonogashira catalizada por complejos de hierro(III), alquinos terminales y yoduros de arilo en altos rendimientos y económicamente más rentables que los protocolos establecidos para la reacción de Sonogashira tradicional. (Esquema 3.2).^[7]



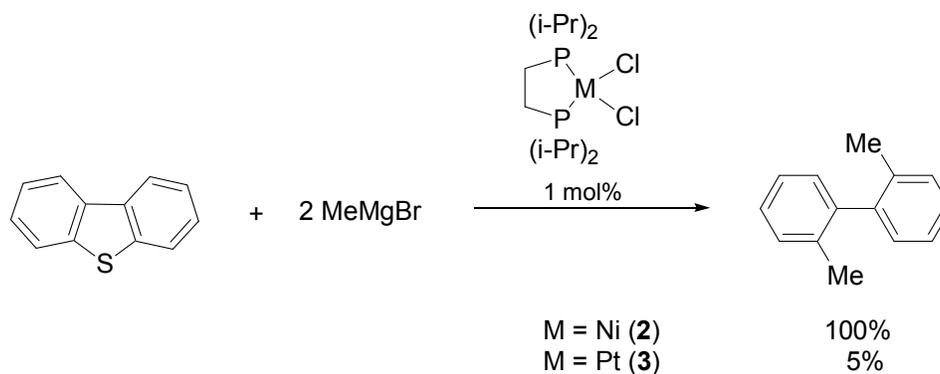
Esquema 3.2.

En el campo de las hidrogenaciones se han preparado compuesto a base de hierro que muestran mayor actividad en procesos de reducción de alquenos y alquinos, por ejemplo el complejo de Fe(0) (**1**) presenta un mayor valor de TOF –*turnover frequencies* por sus siglas en inglés y que representa el número de ciclos por unidad de tiempo – en la hidrogenación de 1-hexeno (Esquema 3.3), comparado con los catalizadores homogéneos y heterogéneos empleados tradicionalmente en este proceso (Pd/C; TOF=366 mol h⁻¹, [RhCl(PPh₃)₃]; TOF = 10. mol h⁻¹, [Ir(COD)(PCy₃)(Py)]PF₆; TOF = 75. mol h⁻¹).^[8]



Esquema 3.3.

Diversos catalizadores homogéneos de níquel también han demostrado ser mas activos en procesos de desulfuración de dibenzotiofeno, en presencia de reactivos de Grignard para generar bifenilos sustituidos, en comparación con los complejos análogos de platino como lo muestra el trabajo reportado por el grupo de García et al. (Esquema 3.4).^[9]



Esquema 3.4.

El grupo de Cheng ha desarrollado procesos de acoplamiento reductivo entre alquinos y alquenos empleando agua como agente donador de hidrógeno y catalizadores de cobalto en condiciones de reacción relativamente suaves mostrando altos porcentajes de conversión y selectividad (Esquema 3.5).^[10]



Esquema 3.5.

Es así como se manifiesta la alta reactividad que pueden presentar complejos a base de metales de la primera serie de transición, los cuales pueden llegar a ser más activos que los que se emplean a nivel industrial (y que generalmente son metales del grupo del platino; Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt), con

lo que se pueden obtener procesos más eficientes y económicos, incorporando catalizadores de menor toxicidad, y que incluso pueden llegar a ser compatibles con los organismos vivos puesto que se trata de metales biodisponibles que podrían incorporarse a los procesos biológicos.

3.2 El Dihidrógeno como fuente de energía

Debido a la necesidad que se tiene en la actualidad por reducir el nivel de contaminantes presentes en la atmósfera, ya que estos son los principales causantes de problemas como el efecto invernadero, la variación de los regímenes climatológicos, entre otros que están afectando seriamente al medio ambiente, surge la necesidad de buscar nuevas soluciones que contribuyan al mejoramiento de estos problemas sin recurrir a limitaciones en la producción de energía, ya que esto implicaría un retraso tanto en el desarrollo económico, cultural, tecnológico como en el investigativo de la humanidad.^[11] En este contexto, el dihidrógeno (H_2) representa una solución importante al problema de la generación de energía limpia, puesto que la reacción con oxígeno produce una cantidad apreciable energía (286 KJ/mol) teniendo como único producto agua, en comparación con la gasolina –que aunque libera mas energía 700 KJ/mol – genera diversos contaminantes tales como dióxido y monóxido de carbono y diversos óxidos de nitrógeno y azufre, los cuales son los causantes del deterioro del medio ambiente. Por otro lado, el hidrógeno al tratarse de un gas altamente reactivo dificulta su aplicación en sistemas de generación de energía pues representa una causa de riesgo para su transporte y almacenamiento, además de que no es posible obtener dihidrógeno de una fuente natural, lo que lo hace de difícil acceso. Es por ello que se desarrollan estrategias de generación de dihidrógeno de fuentes indirectas, con las cuales se haría posible su aplicación en un futuro cercano.

3.3 Moléculas pequeñas para la generación o transferencia de dihidrógeno

Una estrategia útil para la obtención de dihidrógeno es su abstracción de moléculas pequeñas las cuales deben cumplir ciertos criterios a partir de los cuales pueden ser consideradas potenciales fuentes de dihidrógeno, y estos son (i) que sean amigables con el medio ambiente, que no presenten toxicidad o por lo menos que provengan de una fuente natural lo cual implica que sea posible su coexistencia en el medio ambiente, (ii) que sean pequeñas –puesto que de ello depende que tengan un alto contenido de hidrógeno aprovechable. Según la cantidad mínima establecida por el departamento de energía de EEUU es de 9.0% en peso de hidrógeno –, (iii) que sean disponibles –o de fácil acceso con lo cual se garantice su empleo –, (iv) que generen subproductos regenerables, reusables o en su defecto biocompatibles –el hecho de que sean regenerables haría posible su reincorporación al proceso de generación de energía y de esta manera serían inagotables –. En la Tabla 3.1 se muestran algunas moléculas pequeñas que se han considerado para la extrusión de hidrógeno y algunas de sus características principales. ^[12]

Tabla 3.1.

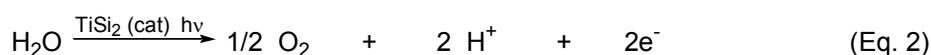
Molécula	Fórmula	Contenido de Hidrógeno (% w)	Características
Agua	H ₂ O	11.2	Líquido (p. eb. 100°C), no tóxico, biodisponible
Metanol	CH ₃ OH	12.6	Alcohol de madera, el más pequeño de los alcoholes, contiene la mayor cantidad de hidrógeno aprovechable
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	13.1	Biodisponible, no tóxico, aunque contiene más hidrógeno que metanol, no todo es aprovechable.

Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	13.4	Usualmente usado como agente de transferencia de hidrógeno, sin embargo solo el 3.3% es aprovechable.
Acido Fórmico	HCOOH	4.4	Es la molécula con menor cantidad de hidrógeno pero lo libera fácilmente. Se genera CO_2 como subproducto de la reacción.
Borohidruro de Sodio	NaBH_4	10.7	Sólido estable de fácil manejo, barato y fácilmente regenerable, libera hidrógeno en contacto con disolventes o moléculas próticas.
Amino-Borano	BH_3NH_3	19.6	Es una de las moléculas con mayor cantidad de hidrógeno desprendible, contiene a los dos elementos formadores de dihidrógeno, el H^+ en la parte del amoniaco y el H^- en la parte del borano.
Hidruro de Litio y aluminio	LiAlH_4	10.6	Altamente reactivo al contacto con la humedad, frecuentemente usado como reductor en síntesis orgánica.

Características de algunas moléculas pequeñas que se emplean como fuente de hidrógeno.

La molécula ideal para la obtención de dihidrógeno es el agua debido a su abundancia y nula toxicidad,^[13] sin embargo, el proceso es energéticamente demandante. La evolución de agua a hidrógeno y oxígeno usando superficies semiconductoras y luz es un tema de gran interés, pues implica la explotación de la radiación solar como fuente de energía sustentable. Sin embargo uno de los principales problemas a los que se enfrenta este tipo de sistemas es que los semiconductores usados para este fin no son de fácil acceso, absorben radiación solar ineficientemente o generan

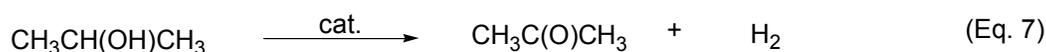
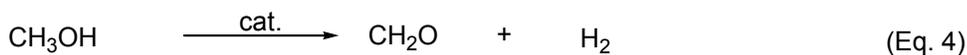
hidrógeno a expensas de ir degradando el catalizador.^[13b] Las superficies de disiluro de titanio (TiSi₂) han funcionado como prototipo para la generación de semiconductores capaces de activar agua –además de ser un material abundante y barato – con la desventaja de que presenta baja estabilidad en agua, lo cual puede corregirse pasivando el material. En las Ecuaciones 1-3 se muestran las rutas que sigue esta transformación:



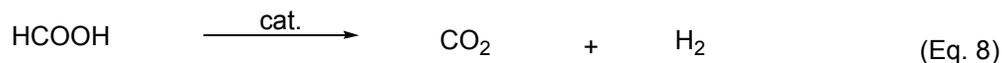
En la Ecuación 1 se puede observar el paso en el cual la capa de TiSi₂ sirve como destino final de oxígeno evitando que el proceso se lleve a cabo de forma exitosa, sin embargo las Ecuaciones 2 y 3 muestran que es posible evitar la desactivación de la superficie de TiSi₂ en presencia de radiación solar y de esta manera el proceso evoluciona a la formación de dihidrógeno y dióxígeno a nivel catalítico. De este proceso se puede concluir que para que se lleve a cabo una reacción térmica de activación de agua, para obtener o transferir dihidrógeno, es necesario que exista un agente de sacrificio en el seno de la reacción que muchas de las veces resulta ser la especie catalíticamente activa.

Por otro lado, el metanol también ha mostrado ser capaz de liberar dihidrógeno y formaldehído (Eq. 4), el cual mediante una segunda deshidrogenación puede liberar todo el hidrógeno contenido, teniendo como subproducto monóxido de carbono (Eq. 5). Aunque el metanol es un compuesto tóxico, es el único alcohol con una importante cantidad de hidrogeno aprovechable, pues en el caso de etanol e isopropanol –que son alcoholes de menor toxicidad – solo son capaces de liberar o transferir un equivalente de dihidrógeno por molécula y sus productos oxidados –acetaldehído y

acetona respectivamente –, lo cuales no pueden ser nuevamente deshidrogenados por lo que no es un proceso atómicamente eficiente pues sus subproductos son más pesados que el compuesto de utilidad que en este caso es el dihidrógeno (Ecuaciones 6, 7)



El ácido fórmico también se puede utilizar como una fuente natural de dihidrógeno, sin embargo, es una de las moléculas pequeñas que contiene menor cantidad del mismo (4.4%w), y genera como subproducto dióxido de carbono (Ecuación 8).

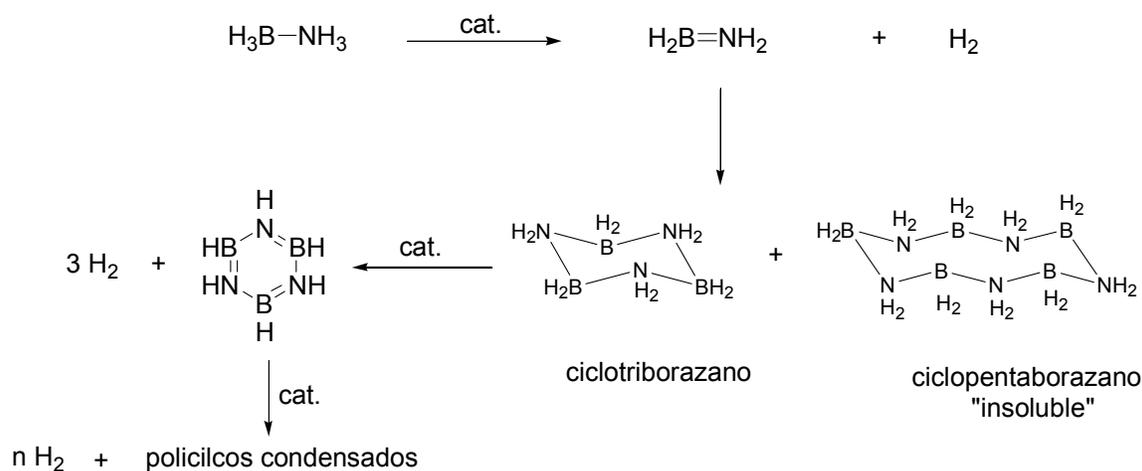


Los derivados de boro se han empleado como sistemas reductores gracias a su gran capacidad para donar hidruros, y además de que en presencia de fuentes de protones pueden liberar fácilmente dihidrógeno. El borohidruro de sodio (NaBH_4) es uno de los derivados de boro más utilizados pues se puede manipular fácilmente, además de ser selectivo a la reducción de ciertos grupos funcionales en síntesis orgánica. En presencia de agua se lleva a cabo la liberación inmediata de dihidrógeno, en la Ecuación 9 se muestra la reactividad de este compuesto frente a agua.



Otro derivado de boro que ha tomado gran relevancia en la actualidad es el aducto amino-borano ($\text{BH}_3\text{-NH}_3$), pues contiene a las dos entidades que conforman la molécula de dihidrógeno –por el lado del boro posee la especie hidruro y por el lado del amoniacó posee el protón –, es un polvo ligero y estable en condiciones ambientales, contiene 19.6% de hidrógeno en peso (lo que lo

convierte en la molécula pequeña con mayor cantidad de hidrógeno aprovechable), y es por ello que hoy en día representa un almacén de hidrógeno con potencial aplicación, por lo que diversos grupos de investigación han enfocado sus estudios en su preparación, liberación o transferencia de dihidrógeno y en la regeneración de los subproductos generados. Del amino-borano se han logrado liberar desde 1 hasta 2.7 equivalentes de hidrógeno (de los tres equivalentes disponibles en esta molécula) mediante termólisis (que inicia a 80°C liberando el primer equivalente), catálisis vía ácidos minerales, o empleando catalizadores a base de metales de transición. En el Esquema 3.6 se muestra la deshidrogenación catalítica de amino-borano y los correspondientes subproductos generados.^[14]

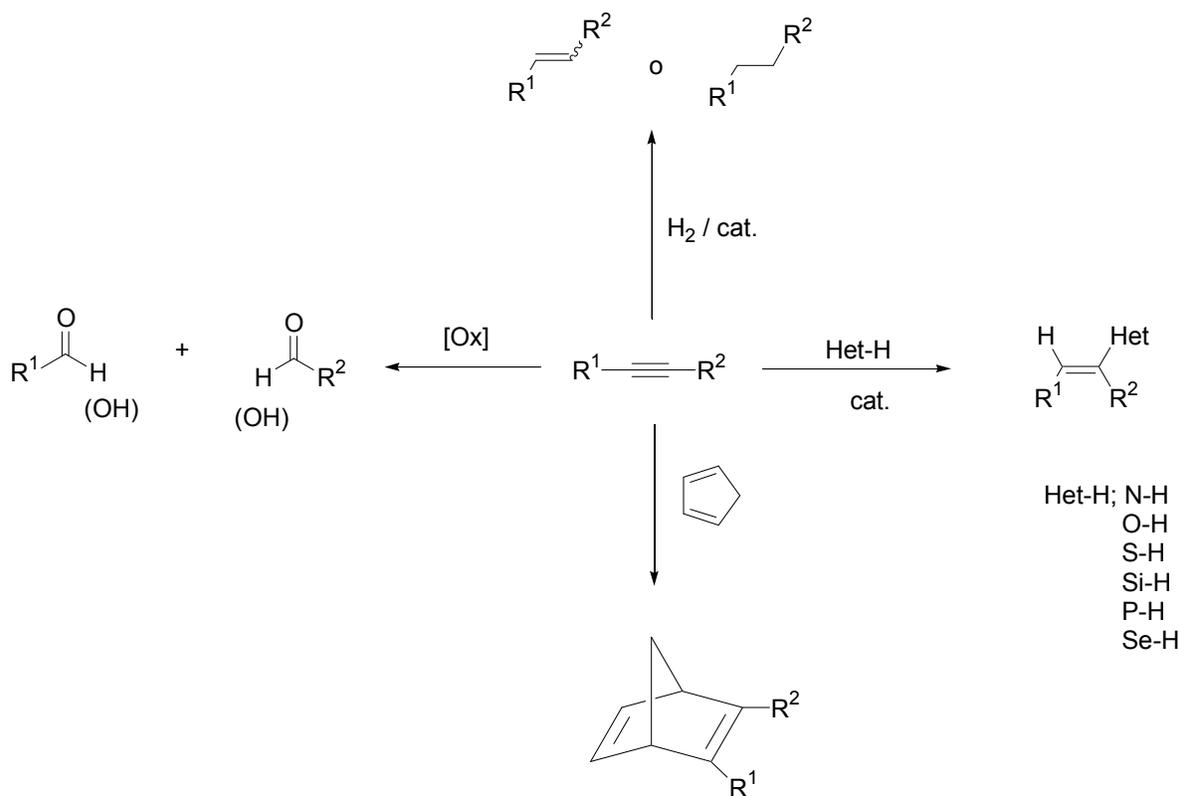


Esquema 3.6.

El hidruro de litio y aluminio [LiAlH₄] es también una potencial fuente de hidrogeno, sin embargo, al ser mas costoso y reactivo que el [NaBH₄], lo hace poco atractivo sobre este último. Además de que todas estas moléculas son capaces de liberar hidrógeno (como H₂), también es posible desarrollar sistemas capaces de transferir ese hidrógeno para reducir moléculas orgánicas y de esta manera desarrollar procesos de síntesis sustentables.

3.4 Alquinos en síntesis orgánica y organometálica

Los alquinos son un grupo funcional ampliamente usado en síntesis orgánica, y aunque no se encuentran disponibles en la naturaleza, existen diversos métodos sencillos de preparación inmediata, mediados o catalizados por metales de transición –como por ejemplo la reacción de Sonogashira – lo que los convierte en sustratos accesibles para usos sintéticos, y con lo que se hace posible obtener una gran variedad de compuestos de interés biológico o industrial. Entre las principales reacciones que se pueden establecer a partir de alquinos están la hidrogenación parcial o total para obtener alquenos y alcanos, la oxidación para obtener aldehídos o ácidos carboxílicos, la adición de enlaces Het-H (Het = heteroátomo), o su empleo como dienófilos en procesos pericíclicos. En el Esquema 3.7 se muestran algunos ejemplos de estas transformaciones.^[15]

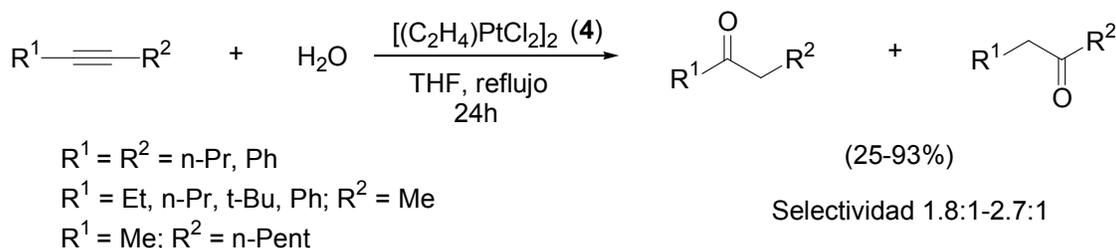


Esquema 3.7.

3.4.1. Adición de especies Het-H

Uno de los procesos relevantes de los mostrados en el Esquema 3.7 es la adición de especies Het-H, puesto que es una reacción atómicamente eficiente ya que se mantienen todos los átomos de los materiales de partida en los productos, además de que a partir de esta reacción es posible obtener una gran variedad de productos, dependiendo de la especie Het-H de la que se trate, como lo son enamínas si se usan aminas, cetonas si se usa agua, vinil-éteres si se usan alcoholes, vinil-tioéteres si se emplean tioles.^[16]

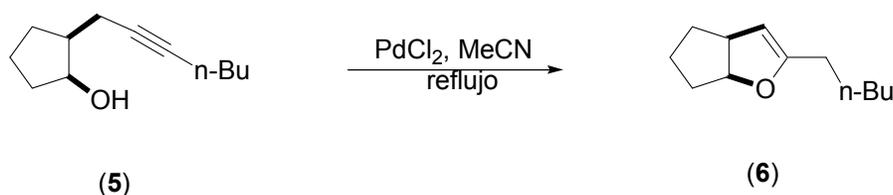
Históricamente, la hidratación de alquinos se ha llevado a cabo exitosamente empleando sales de Hg(II) –proceso conocido como reacción de Kucherov –, sin embargo la toxicidad de las sales de mercurio restan atractivo a este tipo de procesos,^[17] por lo que se han venido desarrollando una serie de sistemas catalíticos a base de metales con mayor actividad y menor toxicidad como Cu(I), Zn(II) y Fe(III). Otros complejos a base de metales del grupo del platino (por ejemplo Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) también han mostrado gran actividad y selectividad hacia el proceso de hidratación de alquinos, tal es el caso del dimero de Zeise (4) (Esquema 3.8).^[18]



Esquema 3.8.

Como se puede observar en el Esquema 3.8, cuando se trata de alquinos asimétricos, existe la posibilidad de que se formen dos regioisómeros, sin embargo, si R^1 y R^2 son sustituyentes estructuralmente similares, es muy difícil lograr la formación selectiva de uno de los dos regioisómeros posibles. Si el sustrato es un alquino terminal el producto formado es una metil

cetona, lo que implica que la adición de agua sigue una regioquímica tipo Markovnikov. Es importante mencionar que a la fecha no existen reportes con complejos de níquel en ningún estado de oxidación para llevar a cabo procesos de hidratación de alquinos. Por otro lado la hidroalcohexilación (adición de alcoholes) hacia triples ligaduras da como resultado vinil-éteres que son productos difíciles de sintetizar mediante la química tradicional, y para esta reacción se ha empleado complejos a base de Mo, W, Ru, Cu, Ag, Au, Zn, Hg y sobresaliendo Pd en procesos inter e intramoleculares. En el esquema 3.9 se muestra la reacción de hidroalcohexilación intramolecular del compuesto (5) con PdCl₂, en donde se puede observar una adición 5-*exo*-dig, lo que resulta en una olefina externa la cual isomeriza en el seno de reacción a una posición interna, lo que deriva en la formación del dihidrofurano en altos rendimientos (6).^[19]

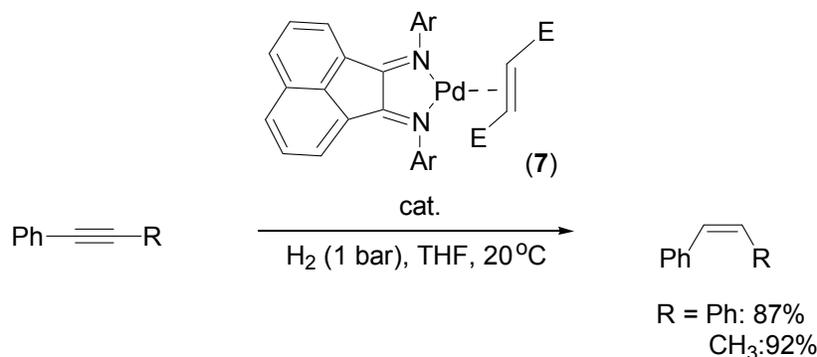


Esquema 3.9.

3.4.2 Hidrogenación de alquinos

Una forma útil para sintetizar alquenos en configuraciones *cis* o *trans* –dependiendo el método que se emplee para dicho fin – consiste en semihidrogenar los correspondientes alquinos. Los métodos tradicionales para la semihidrogenación catalítica emplean un suministro de dihidrógeno y catalizadores heterogéneos como Pd/C pasivado con BaSO₄ (con lo que se evita la sobre-reducción).^[20] También se han desarrollado varios catalizadores homogéneos que pueden llevar a cabo la semihidrogenación exitosamente, como lo demuestra el trabajo reportado por

Elsevier et. al. en el que el complejo de Pd(0) con ligantes imino (7) cataliza la formación selectiva de *cis*-alquenos en altos rendimientos (Esquema 3.10).^[20b]



Esquema 3.10.

Aunque los catalizadores heterogéneos son ampliamente usados a nivel industrial –debido a que son generalmente mas simples y baratos que sus contrapartes homogéneos, además de ser fáciles de separar, los catalizadores homogéneos ofrecen ventajas apreciables sobre estos, entre las que destacan la alta selectividad, mayor actividad, fácilmente modificables y sencillos de estudiar pues se trata de unidades discretas, con lo que también se alcanza una mayor participación de los átomos metálicos en el seno de la reacción, a diferencia de los heterogéneos que solo son activos sobre la superficie.^[20c]

3.5. Interacción de alquinos con centros metálicos: formación de complejos η^2 .

La interacción entre insaturaciones no polares –alquenos y alquinos – con metales de transición (MT) es un tema de gran relevancia debido a que de su entendimiento se puede racionalizar su reactividad, lo que deriva en la aplicación de este tipo de complejos en catálisis. No obstante, existen dos posiciones con respecto al modelo de interacción metal-ligante que explica el enlace presente en este tipo de compuestos. En una se sugieren que existe una interacción sinérgica

en la que tanto el metal como el ligante mantienen su estado de oxidación, lo que conlleva a que dos electrones π del doble (o triple) enlace ocupen un orbital vacío del metal (interacción σ), y a su vez el metal pueda experimentar retrodonación hacia el alqueno o alquino con orbitales π^* vacantes (interacción π) lo que fortalece la unión metal-ligante (Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson, Figura 3.1a). En la otra se plantea que el alqueno o alquino experimenten una adición oxidativa hacia al metal con lo que implica que el fragmento orgánico adquiera carga -2 y el metal $n+2$ (donde n es su estado de oxidación inicial), formando un metalaciclopropano para el caso de los alquenos, o un metalaciclopropeno para el caso de los alquinos (Figura 3.1b).^[21]

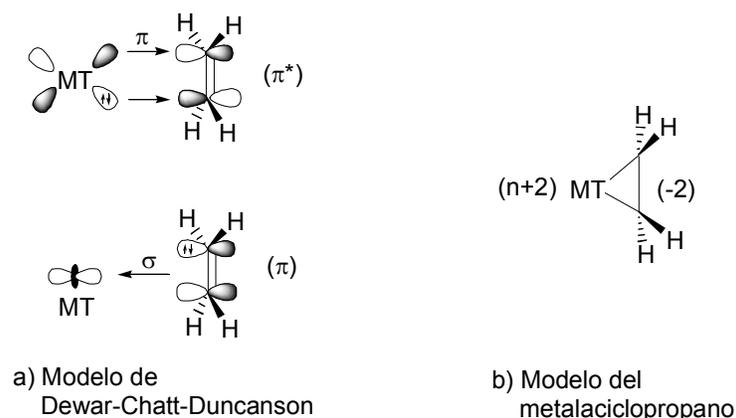


Figura 3.1.

Ambos modelos son validos, sin embargo, existen grandes diferencias con respecto a la reactividad de los complejos a y b, pues mientras que en el modelo del complejo π (DCD), el alqueno o alquino mantienen cierto carácter de doble o triple ligadura, en el modelo del metalaciclo prácticamente se ha perdido un orden de enlace en el ligante, lo que conlleva a que estos se comporten como dianiones. Para poder predecir que tipo de interacción gobierna este tipo de compuestos se han propuesto tres reglas básicas acerca los factores que influyen en la formación del metalaciclo o del complejo π . La formación de complejos π se prefiere cuando (i) el metal tiene bajos estados de

oxidación con orbitales d ocupados; (ii) la unión C=C –o C≡C – es fuerte, (iii) el enlace σ M-C es fuerte. En este tipo de interacciones es importante la basicidad del ligante para la formación del enlace σ , adicionalmente la participación de orbitales π^* vacíos del ligante permitirán que se lleve a cabo la retrodonación. En este sentido existen algunas diferencias relevantes entre alquenos y alquinos al coordinarse a centros metálicos. Una de ellas es que los alquinos son más básicos que los alquenos (pues poseen un mayor exceso de electrones entre los dos átomos de carbono), además de que generalmente sus orbitales π^* son de menor energía lo que les permitirá experimentar mayor retrodonación con respecto a los correspondientes alquenos. Otra diferencia importante entre alquenos y alquinos radica en que los alquinos –al poseer 4e π – pueden coordinarse a dos centros metálicos a la vez, con lo que es posible extender la coordinación de los mismos. En la figura 3.2 se muestran las formas usuales de coordinación de alquinos a centros metálicos.^[22]

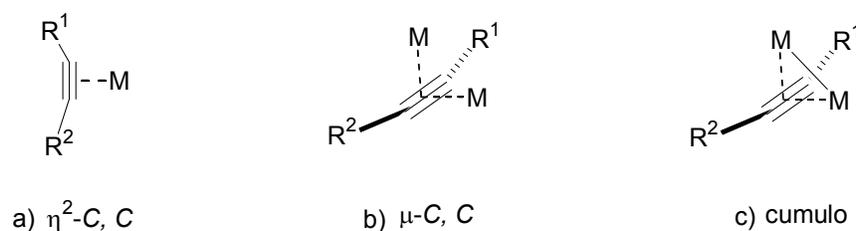


Figura 3.2.

La forma de coordinación η^2 es la más usual en alquinos, y es la que se ha aprovechado para llevar a cabo diversas reacciones sobre estos sustratos. Como se observa en la Figura 2a, los grupos R del alquino pierden la linealidad que se supone impera en estos compuestos, además de que la distancia C-C es más larga que en el alquino libre lo que es resultado de la coordinación del triple enlace – pues se pierde carácter sp y se adquiere cierto carácter sp^2 –. Este tipo de coordinación puede ser observada espectroscópicamente debido a que el fragmento C≡C tiende a comportarse como enlace C=C en IR y RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En la Figura 3.3 se muestra la estructura y espectroscopia básica del

complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{-dpa})]$ (**8**) ($\text{dippe}=1, 2\text{-bisdi-isopropilfosfinoetano}$; $\text{dpa}=\text{difenilacetileno}$). En particular, este complejo resulta de interés para el presente trabajo debido a que es la especie empleada para el estudio de reactividad frente a diversas moléculas pequeñas.^[23]

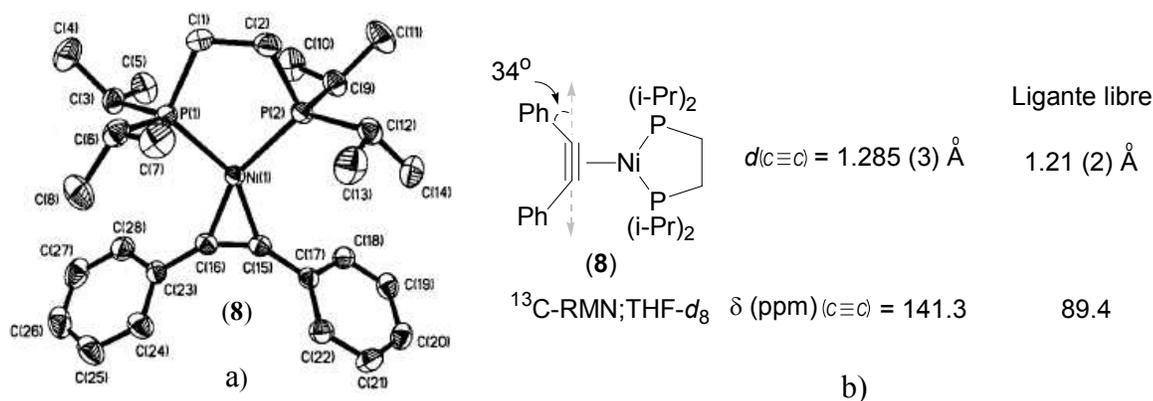


Figura 3.3.

En la Figura 3.3a se muestra la estructura cristalina del complejo (**8**) en la que se puede apreciar una geometría trigonal plana en torno al átomo de níquel, además de que se puede observar la distorsión que sufre el acetileno, desviando los sustituyentes fenilo 34° de la linealidad. también es destacable el hecho de que el enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ se alarga al encontrarse coordinado al fragmento metálico con respecto al acetileno libre, lo que es consistente con el hecho de que se pierde carácter de triple ligadura, adquiriendo más carácter de enlace doble, sin que necesariamente se convierta completamente en un enlace doble. Recientemente en nuestro grupo de investigación se sintetizaron una serie de complejos del tipo $[(\text{dippe})\text{Ni}]_2[\mu\text{-C}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{-alquino}]$ (**9**) (correspondiente a compuestos del tipo mostrados en la figura 3.2b), en los que el alquino se encuentra como ligante puente entre dos centros de níquel, los cuales se encuentran ortogonales entre si –debido a la disposición de orbitales del propio alquino – además de que la distancia $\text{C}\equiv\text{C}$ aumenta considerablemente con respecto al ligante libre (Figura 3.4).^[24]

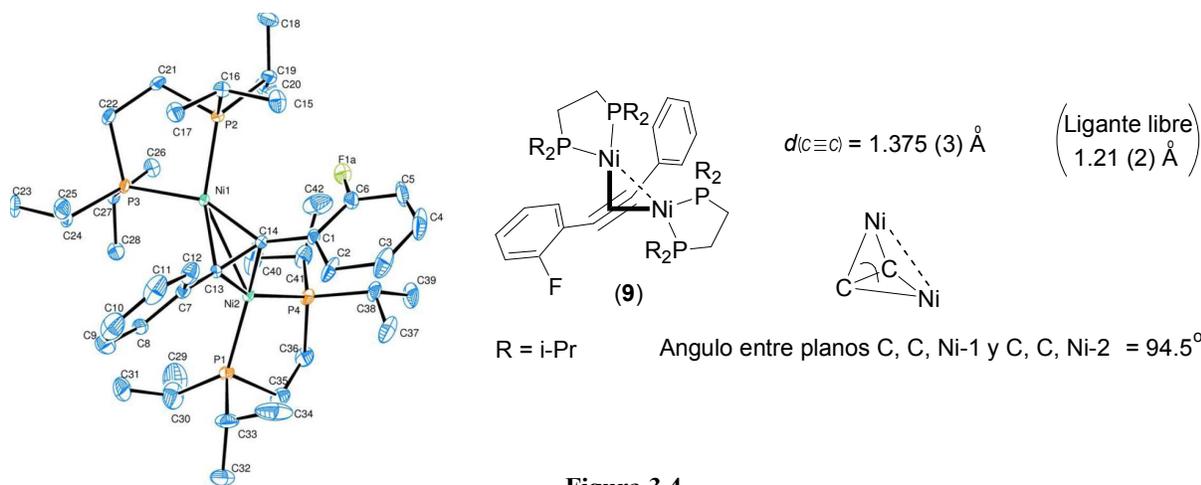
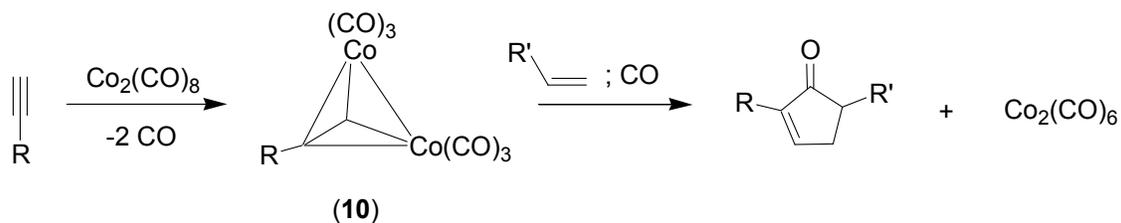


Figura 3.4.

Por otro lado, algunos cúmulos de cobalto y rodio de estructura semejante a la mostrada en la Figura 3.2c han sido empleados exitosamente para la síntesis de diversos carbociclos de cinco miembros en cicloadiciones [2+2+1] entre alquenos, alquinos y monóxido de carbono (reacción de Pauson-Khand). En el Esquema 3.11 se muestra la síntesis del cúmulo metálico de dicobalto y su reactividad en la reacción de Pauson-Khand.^[25]



Esquema 3.11.

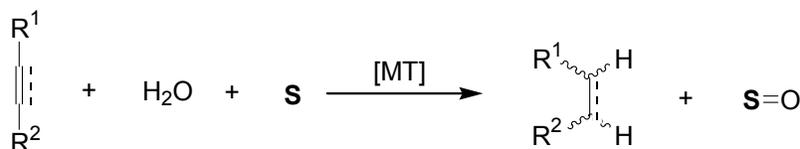
La importancia de la reacción de Pauson-Khand radica en que es posible construir ciclopentenonas en un solo paso mediante la formación de tres enlaces C-C, los cuales empleando otras estrategias se construirían en varias etapas, además es destacable el hecho de que esta reacción procede regioselectivamente por lo cual la posibilidad de obtener varios productos mediante el empleo de este tipo de complejos se ve disminuida.

3.6. Transferencia de hidrógeno de moléculas pequeñas para la reducción de alquenos y alquinos

Como se mencionó antes, la hidrogenación parcial o total de alquinos –para la síntesis de alquenos o alcanos respectivamente – puede llevarse a cabo empleando catalizadores homogéneos o heterogéneos y la aplicación de presiones de dihidrógeno, lo cual representa un riesgo para el proceso además de que generalmente se supera por mucho la cantidad necesaria de hidrógeno para llevar a cabo la reducción, por lo cual al final del proceso se debe desechar la mayor cantidad del gas. Por tal motivo se han desarrollado varias estrategias de hidrogenación parcial o total de alquinos empleando diversas moléculas pequeñas como fuente de dihidrógeno con lo cual se han eliminado estos inconvenientes. Entre las moléculas pequeñas que se han activado para dicho fin se encuentran el agua, alcoholes de cadena corta, derivados del ácido fórmico, sales de amonio, silanos, hidroxilamina, hidruros de boro, entre otros.

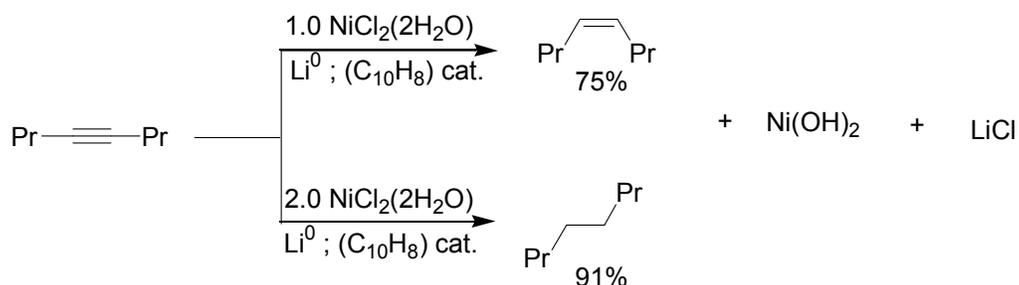
3.6.1. Agua

El agua al tratarse de una molécula pequeña, biodisponible, limpia y amigable con el medio ambiente ha atraído la atención para su estudio en la generación o transferencia de dihidrógeno. Como se mostró en la Ecuación 1, lamentablemente es necesaria la presencia de agentes de sacrificio que sirva como destino final de oxígeno para llevar a cabo el proceso de transferencia, pues difícilmente se puede liberar dihidrógeno y dióxígeno en condiciones térmicas. Bajo esta premisa se han desarrollado una gran cantidad de reacciones de reducción de alquenos y alquinos que utilizan agua como fuente de hidrógeno y un agente de sacrificio (S), mediadas o catalizadas por metales de transición, y cuyo modelo general se ilustra en el Esquema 3.12.



Esquema 3.12.

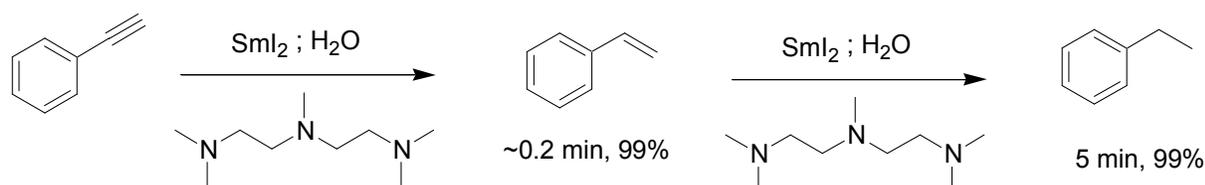
Yus et al. reportaron el empleo de $\text{NiCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$, en presencia de litio metálico como agente reductor y naftaleno (en cantidades catalíticas) para la hidrogenación de alquinos, encontrando que el grado de reducción depende de la cantidad de cloruro de níquel empleado (Esquema 3.13).^[26]



Esquema 3.13.

Uno de los inconvenientes de esta reacción es que se genera un medio fuertemente básico, por lo que no todos los grupos funcionales son tolerables, además de que difícilmente se puede predecir la regio- y estereoquímica de los productos obtenidos.

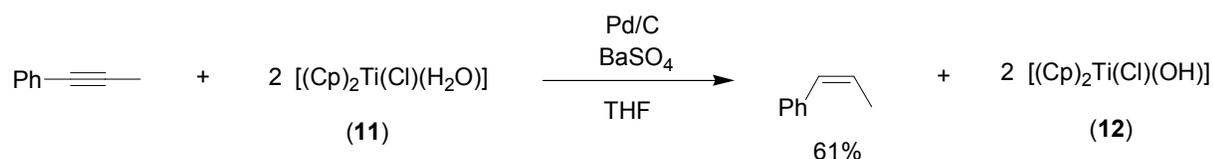
Concellon et al. han hecho una recopilación de varias metodologías que emplean diioduro de samario (SmI_2) y agua para la reducción de una gran variedad de enlaces múltiples en condiciones suaves. En el Esquema 3.14 se ilustra la reducción de fenilacetileno a estireno o etilbenceno estas transformaciones son dependientes del tiempo de la reacción.^[27]



Esquema 3.14.

Esta metodología, al igual que la anterior también tiene la desventaja de ser poco regio-, estero- e incluso quimioselectiva, sin embargo es destacable el hecho de que los tiempos de reacción son cortos y las condiciones de reacción suaves.

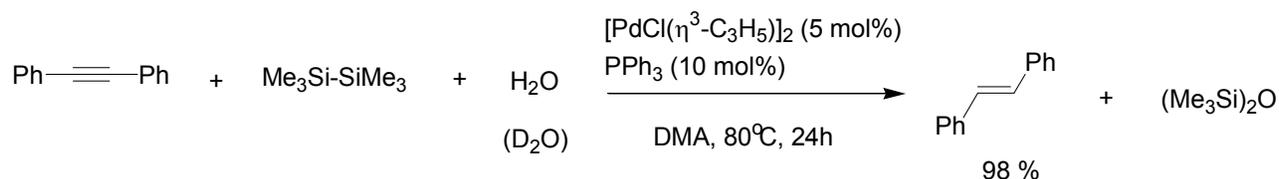
Recientemente Oltra et al. desarrollaron una metodología que implica la transferencia de hidrógeno del acuatitanoceno (**11**) hacia diversos catalizadores a base de metales de transición tardía (Lindlar, Pd/C, Pd/Alúmina, Wilkinson, Rh/Alúmina) y que culmina en la reducción de alquenos y alquinos. En el Esquema 3.15 se muestra esta metodología aplicada a la reducción parcial de 3-fenilpropino.^[28]



Esquema 3.15.

En esta reacción el destino final del oxígeno es el propio complejo de titanio, lo que hace poco atractivo este proceso para la reducción de alquinos, además de que los rendimientos obtenidos van de moderados a bajos.

Shirakawa y Hayashi reportaron en el 2005 la reducción de alquinos a sus correspondientes *trans*-alquenos mediante el empleo de hexametildisilano y agua catalizada por complejos de paladio. En el Esquema 3.16 se muestra la reducción de difenilacetileno a *trans*-estilbeno.^[29]



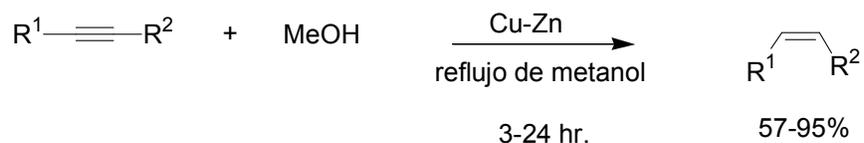
Esquema 3.16.

En dicha reacción el destino final del oxígeno en esta reacción es el éter de silicio, que además es la fuerza motriz del proceso al formarse un enlace Si-O más fuerte que el inicial Si-Si.

3.6.2. Alcoholes de cadena corta

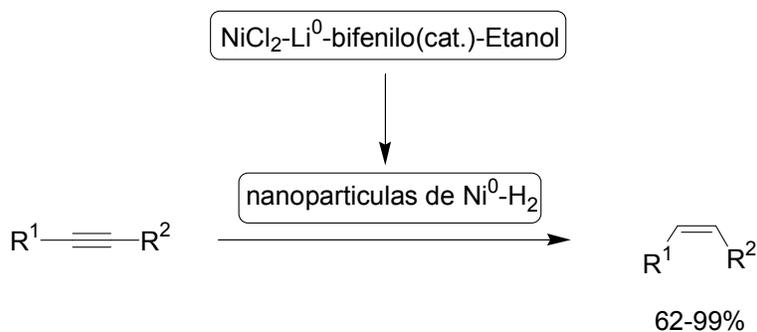
A diferencia del agua, los alcoholes de cadena corta tienen la posibilidad de llevar a cabo la reducción de insaturaciones polares (aldehídos, cetonas, iminas) o no polares (alquenos o alquinos) sin el empleo de agentes de sacrificio pues ellos mismos son capaces de oxidarse para llevar a cabo dicho proceso. La reducción de insaturaciones no polares se puede llevar a cabo a nivel catalítico empleando metales de transición, incluso ha sido posible obtener productos de forma diastereo- y enantioselectiva, en altos rendimientos utilizando comúnmente *i*-PrOH como agente de transferencia de hidrógeno y obteniendo como producto de oxidación acetona. Para el caso de los alquenos y alquinos, el desarrollo de sistemas de reducción empleando alcoholes se ha visto menos favorecido, pues en muchos de los casos es común encontrar los productos de adición RO-H sobre las dobles o triples ligaduras en lugar de los alcanos o alquenos correspondientes. Entre los alcoholes que se han empleado para reducir alquenos y alquinos se encuentran metanol, etanol e isopropanol, y en menor proporción alcoholes superiores. Como se mencionó anteriormente, dentro de los principios que gobiernan los procesos sustentables se requiere que las moléculas empleadas para la abstracción de hidrógeno sean pequeñas por lo que a pesar de que el metanol es un compuesto altamente tóxico, se prefiere sobre etanol e isopropanol pues el primero es el de menor peso molecular por lo que guarda la mayor economía atómica, además de ser también un alcohol biodisponible que a diferencia de etanol e isopropanol, en principio es capaz de donar en su totalidad los hidrógenos que lo componen para quedar al final como monóxido de carbono.

Sondengam, et. al. reportaron el empleo de metanol y el par Zn-Cu para la semihidrogenación estereoselectiva de diversos alquinos en configuración mayoritariamente *cis* (Esquema 3.17). En este reporte no se detecta la presencia de formaldehído como producto de oxidación.^[30]



Esquema 3.17.

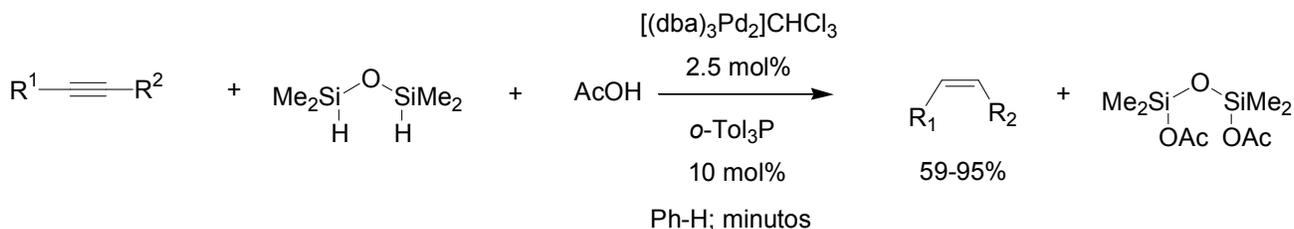
Yus, et. al. reportaron la semihidrogenación de alquinos empleando la mezcla NiCl₂-Li⁰-bifenil-etanol para la generación de nanopartículas de Ni(0) conteniendo dihidrógeno (generado a partir de etanol) –metodología fuertemente emparentada con la reducción que emplea sales de níquel dihidratadas *vide supra* –. En el Esquema 3.18 se muestra la reacción general de reducción mediante esta metodología.^[31]



Esquema 3.18.

3.6.3. Silanos

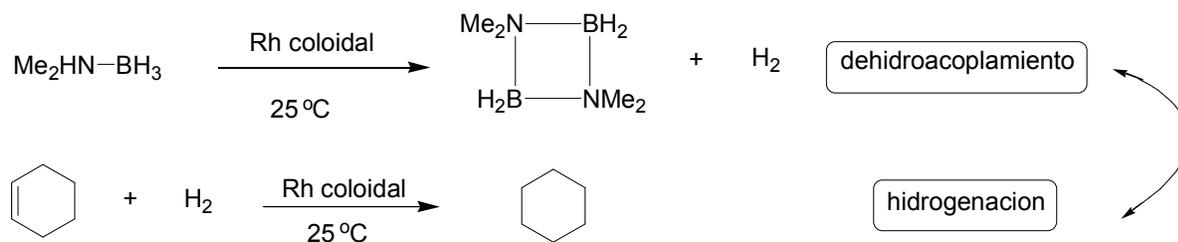
Trost, et al. reportaron la síntesis de alquenos mediante la reducción parcial de alquinos empleando el par Si-H/AcOH catalizada por complejos de Pd⁰, en altos rendimientos y tiempos cortos de reacción con estereoquímica preferentemente *cis* (Esquema 3.19).^[32]



Esquema 3.19.

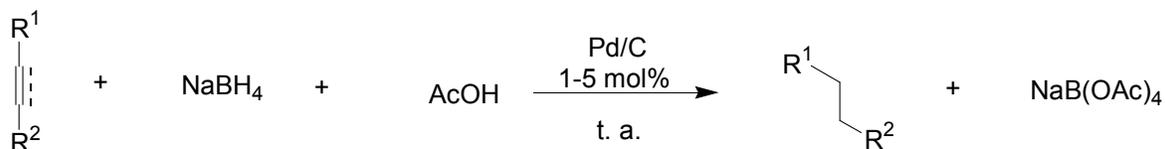
3.6.4. Derivados de boro

Históricamente los hidruros de boro han sido empleados como agentes reductores en síntesis orgánica, sin embargo su aplicación se ha visto limitada solo a insaturaciones polares, y muy pocos son los reportes en la literatura en los que se han logrado reducir alquenos o alquinos. Recientemente, Manners et al. reportaron la reducción de alquenos empleando el aducto $\text{Me}_2\text{NH-BH}_3$ como fuente estequiométrica de hidrógeno en un proceso tándem de dehidroacoplamiento-hidrogenación (Esquema 3.20).^[33]



Esquema 3.20.

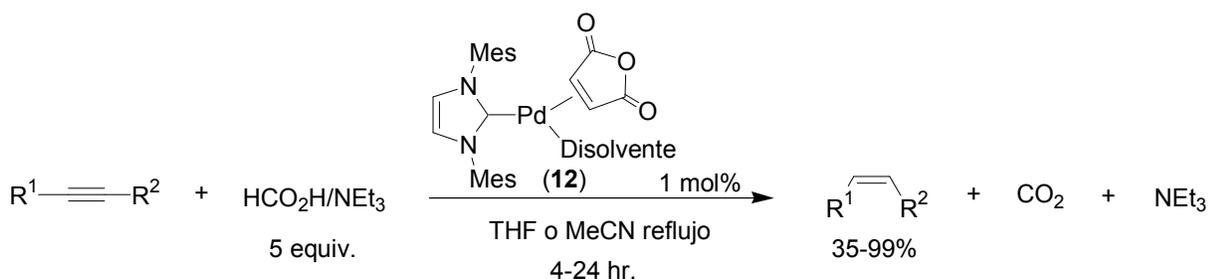
En 2009 Cordes et al. reportaron la hidrogenación de alquenos y alquinos a sus correspondientes alcanos –sin detenerse en el alqueno intermediario cuando se parte del alquino – mediante la generación *in situ* de dihidrógeno al mezclar ácido acético y NaBH_4 usando Pd/C como catalizador a temperatura ambiente y en atmósfera abierta (Esquema 3.21).^[34]



Esquema 3.21.

3.6.5. Formiato de amonio

Se han empleado otras moléculas pequeñas de menor relevancia para la hidrogenación de insaturaciones no polares tales como el formiato de amonio de la que se recalca el hecho que no presenta ninguna ventaja sobre las moléculas hasta ahora estudiadas puesto que posee el menor contenido de hidrógeno aprovechable, además de generar subproductos no amigables con el medio ambiente. Sato et al.^[35a] reportaron la semihidrogenación de alquinos en presencia de formiato de amonio catalizada por complejos de Pd con ligantes fosfinas, proceso que más tarde fue retomado por Elsevier et al. empleando complejos de Pd con ligantes carbeno (Esquema 3.22).^[35b]



Esquema 3.22.

Existen varios métodos que emplean otras moléculas para incorporar hidrogeno hacia alquenos o alquinos tales como el clorhidrato de trietilamonio o la hidroxilamina, sin embargo la alta complejidad de los sistemas, su poca rentabilidad y la generación de subproductos ambientalmente incompatibles los hacen poco atractivos.

3.7. Importancia de la semihidrogenación de alquinos

Las olefinas representan un grupo funcional importante dentro de los compuestos orgánicos debido a que pueden fungir como intermediarios de diversos grupos funcionales de diferente naturaleza, o en si mismas ser el objetivo de la síntesis pues forman parte de una gran variedad de productos naturales. Aunque existen diversos métodos de preparación de olefinas, es importante mencionar que generalmente se trata de métodos que emplean materias primas de difícil acceso (como el caso de la reacción de Wittig que emplea iluros y que genera subproductos difíciles de separar del producto principal), o la formación de los dos posibles isómeros de la olefina, incluso sin la posibilidad de obtener el isómero deseado. Es de vital importancia desarrollar estrategias que permitan obtener la pureza y estereoquímica deseada sin que ello implique una inversión considerable en condiciones de reacción y materias primas. La síntesis de polímeros que parten de olefinas requieren de cierto grado de pureza y de una adecuada estereoquímica de los monómeros empleados ya que de ello dependerán las propiedades fisicoquímicas, eléctricas, ópticas, mecánicas y térmicas finales del material, llegando a ser muy diferentes para cada isómero. En el caso de la reacción de Heck que emplea olefinas y halogenuros de arilo o vinilo para obtener productos de acoplamiento cruzado requiere que las olefinas empleadas sean preferentemente terminales. En su defecto si se trata de olefinas internas disustituidas la configuración reactiva es necesariamente la *cis*-, llegando a tener poca o nula reactividad la olefina *trans*-. Por otro lado, los derivados de *cis*- y *trans*-estilbeno (Figuras 3.5a-b) han adquirido gran interés debido a que varios de sus derivados son activos en el tratamiento de diversos tipos de cáncer (*vide infra*). El hecho de que los derivados del estilbeno sean moléculas de baja complejidad estructural los convierte en compuestos idóneos para desarrollar nuevos fármacos con aplicaciones en quimioterapia, pues su síntesis resulta más sencilla que la de otras moléculas como las ecteinacidinas, bleomicina, etc. Una de las primeras moléculas

estudiadas para este fin fue el *trans*-resveratrol (Figura 3.5c) el cual se encuentra en las uvas y algunos otros alimentos, y que posee propiedades quimiopreventivas en las tres etapas de la carcinogénesis. Funciona como antioxidante y antimutagénico (inhibe la iniciación), promueve los efectos anti-inflamatorios e inhibe la acción de las enzimas ciclooxigenasa e hidroxidasa (inhibe la propagación), además de que induce la diferenciación celular promielotica (inhibe progresión). Por todo ello se puede decir que es importante el estudio exhaustivo de los derivados de estilbenos como posibles agentes quimiopreventivos.^[36]

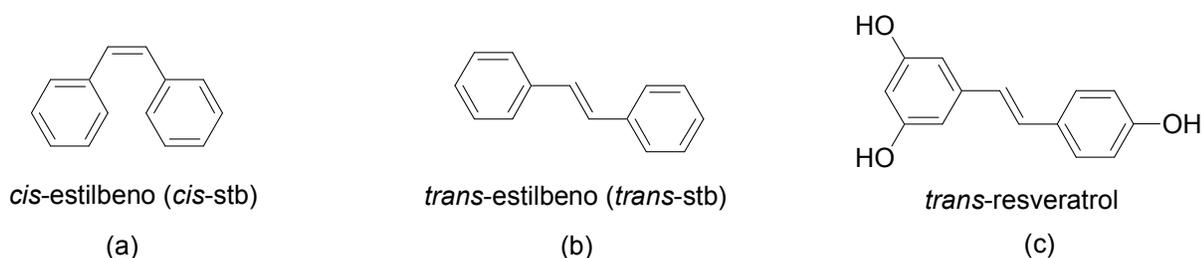


Figura 3.5.

Con todos los argumentos anteriores se puede apreciar la necesidad de crear métodos sustentables para la preparación de este tipo de compuestos con alta pureza y estereoselectividad, y de esta manera contribuir a la producción de compuestos de interés biológico e industrial.

3.8. Activación de enlaces C-F y su aplicación en procesos de hidrodefluorinación

Uno de los tópicos más importantes en química organometálica es la activación de enlaces poco reactivos con el objetivo de llevar a cabo transformaciones que permitan obtener nuevos productos a partir de ellos, porque forman parte de especies tóxicas hacia los organismos vivos o hacia el medio ambiente por lo que deben ser degradados químicamente, o simplemente para fines académicos.^[37] En enlace C-F es la unión σ más fuerte que puede tener el carbono con otro átomo y

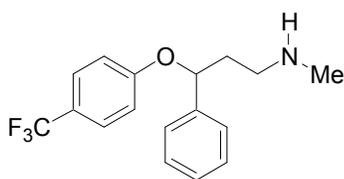
difícilmente se puede romper. En la Tabla 3.2 se muestran las energías de los enlaces C- X en la que se puede observar que el fluor presenta la mayor energía de enlace al unirse a carbono.^[39]

Tabla 3.2.

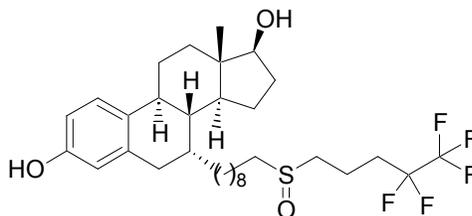
Halógeno (X)	Energía de enlace C-X (Kcal. mol ⁻¹)
F	116
Cl	78.2
Br	68
I	51

Energías de enlace C-X.

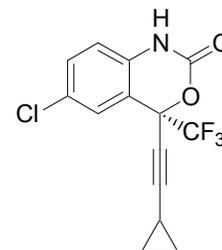
Por otro lado, los compuestos organofluorados han adquirido gran relevancia en química medicinal pues se ha demostrado que muchos fármacos son mas activos cuando átomos de hidrogeno son reemplazados por átomos de fluor debido a varios factores. Primero, al sustituir átomos de hidrogeno por fluor prácticamente se invierte la densidad electrónica del enlace que sufrió el cambio pues el fluor es el elemento mas electronegativo de la tabla periódica por lo cual atraerá a si mismo la carga, también al poseer pares de electrones libres puede participar en interacciones intermoleculares diversas con lo que puede anclarse fácilmente al sitio activo, además de que es capaz de cambiar la conformación espacial de la molécula. Sin embargo, al ser un átomo pequeño el volumen prácticamente se mantiene invariable por lo cual no existirá incompatibilidad estérica al aproximarse a los sitios activos. En la Figura 3.6 se muestran las estructuras de diversas moléculas comercialmente disponibles que son activas para el tratamiento de diversos padecimientos y en las que es importante resaltar que son mucho mas activas que sus análogos de hidrógeno.^[40]



Prozac (antidepresivo)



Faslodex (anticancerígeno)



Efavirenz (antiviral)

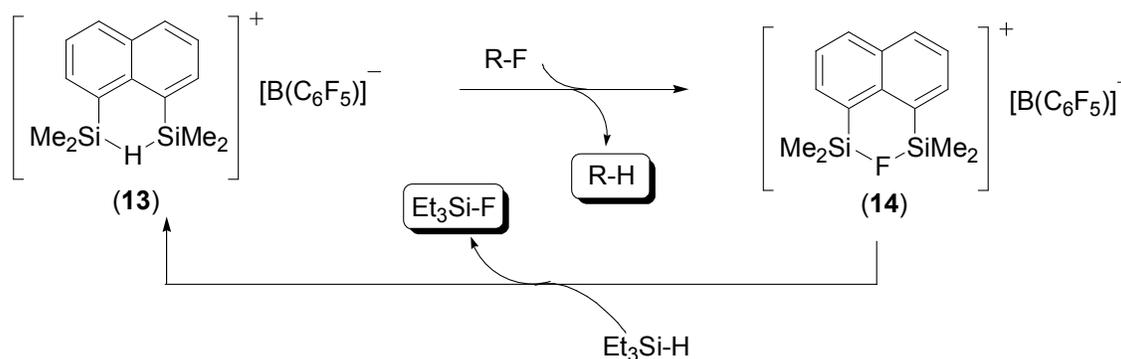
Figura 3.6.

En función de lo anterior, se han diseñado una gran cantidad de metodologías que permiten fluorinar las moléculas orgánicas, aunado a ello la generación de subproductos fluorados se ve incrementada conforme aparecen nuevos compuestos activos de fluor, por lo que la acumulación de estos subproductos comienza a ser un problema para su almacenamiento. Adicionalmente, es conocido que muchos polímeros fluorados (por ejemplo el Teflón) son producidos diariamente en grandes cantidades con lo que la generación de desechos fluorados también es importante en este sector. Aunado a ello diariamente se despiden a la atmósfera grandes cantidades de gases fluorocarbonados (gas freón) y los cuales tienen un efecto dañino importante sobre la capa de ozono por lo cual se vuelve indispensable desarrollar metodologías capaces de degradar este tipo de compuestos, sin embargo existe la limitante de que se trata de moléculas poco reactivas y difíciles de procesar, para lo cual varios grupos de investigación han encaminado sus esfuerzos en el diseño de estrategias que permitan activar el enlace C-F y de esta manera hacer posible la generación de productos de menor o nula toxicidad con lo que se evitaría continuar deteriorando el medio ambiente. Este tipo de activación se ha logrado de forma exitosa mediante el empleo de ácidos de Lewis fuertes a base de elementos del bloque representativo tales como B, Al, Si y Sb, siendo los más reactivos los derivados de silicio puesto que forman un enlace fuerte Si-F, que incluso puede llegar a ser la fuerza motriz del proceso. Otra forma de conseguir la ruptura de estos enlaces es

mediante el empleo de metales de transición o en el mejor de los casos una combinación sinérgica Ácidos de Lewis/metales de transición.

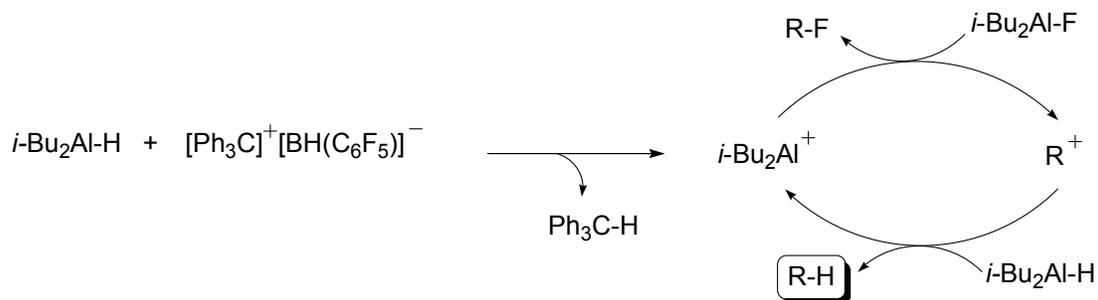
3.8.1 HDF mediante la activación de enlaces C-F con ácidos de Lewis

La hidrodefluorinación (HDF) es el proceso mediante el cual se remueven los átomos de fluor de una molécula orgánica en presencia de hidrogeno u otras fuentes del mismo. Una de las formas más sencillas de conseguir la extrusión de fluor es el empleo de hidrosilanos y catálisis de sales de silicio. Muller et al. desarrollaron un sistema a base de un catión disililo (**13**) y trietilsilano, con lo que se consiguió defluorinar fluoruros de alquilo a 25°C y rendimientos de moderados a altos (Esquema 3.23).^[41]



Esquema 3.23.

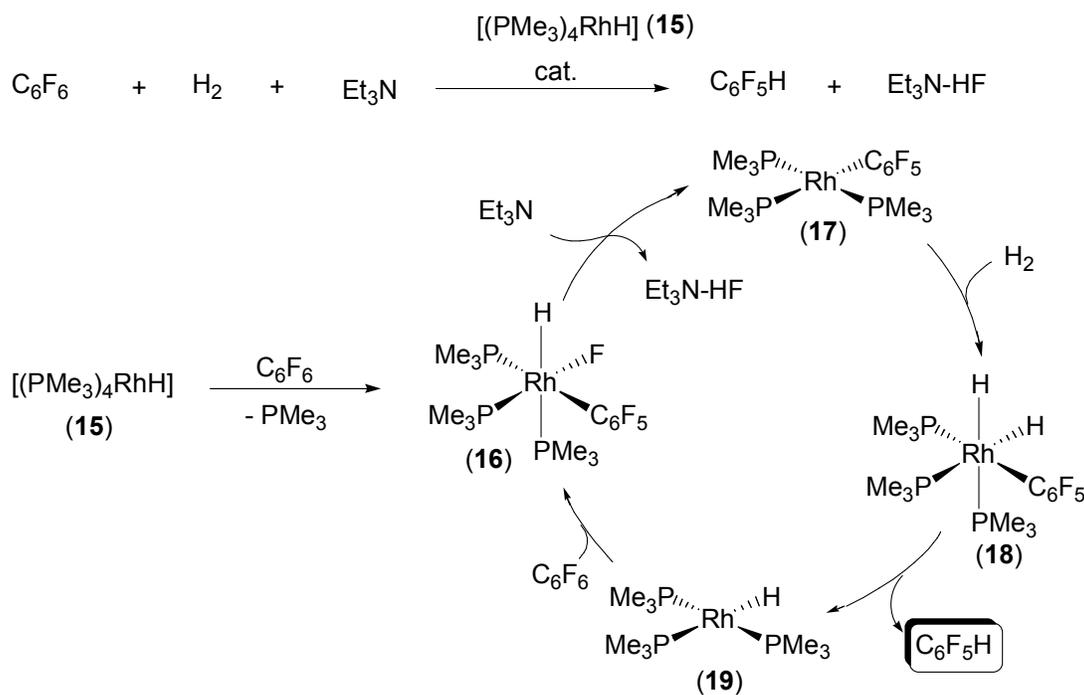
Krossing et al. desarrollaron un sistema para la defluorinación de fluoroalcanos que emplea *i*-Bu₂Al-H catalizada por el catión trifenilmetano –que se supone da origen al catión *i*-Bu₂Al⁺– y que es capaz de activar incluso sustratos poco reactivos como fluorociclohexano (Esquema 3.24).^[42]



Esquema 3.24.

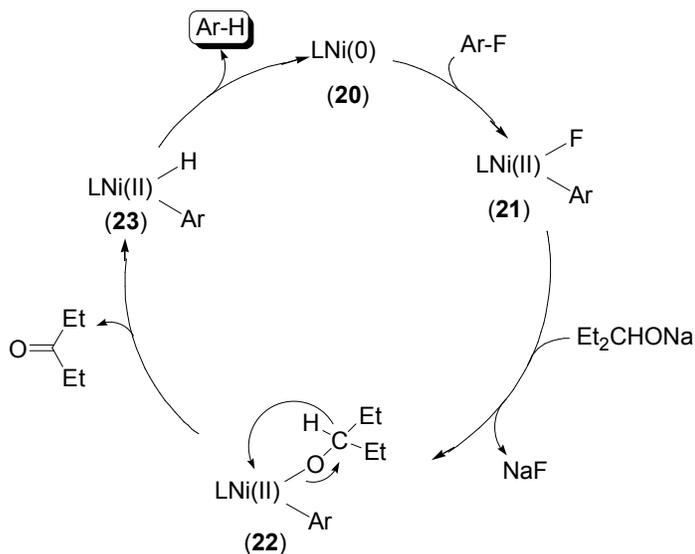
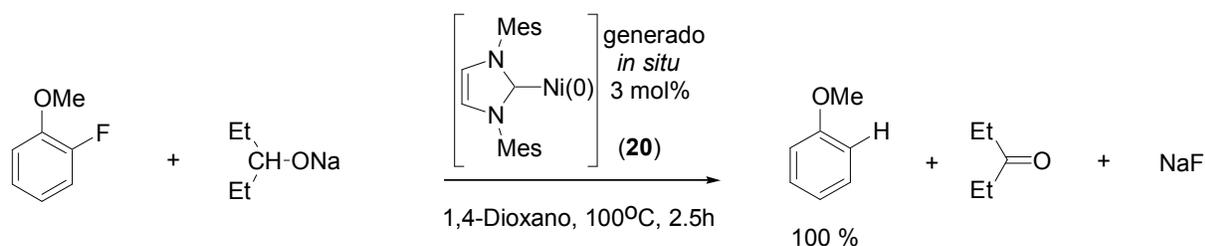
3.8.2 HDF mediante la activación de enlaces C-F con metales de transición

Uno de los primeros sistemas catalíticos de HDF en presencia de hidrogeno reportado es el desarrollado por Milstein y Aizenberg, y que utiliza un complejo de rodio (**15**) como precursor catalítico con la subsiguiente liberación de HF, el cual es atrapado por una base. A diferencia de los procesos de HDF que utilizan ácidos de Lewis que solo activan fluoroalcanos, en este caso se logra la activación de fluoroarenos en buenos rendimientos (Esquema 3.25).^[43]



Esquema 3.25.

Por otro lado, Fort, et. al. reportaron la hidrodefluorinación de fluoruros de arilo utilizando alcoholóxidos (Et_2CHONa) y complejos de níquel (0) con ligantes carbeno preparados *in situ* (**20**). En el Esquema 3.26 se muestra la defluorinación de 2-fluoroanisol y el posible mecanismo por el cual ocurre la transformación.^[44]

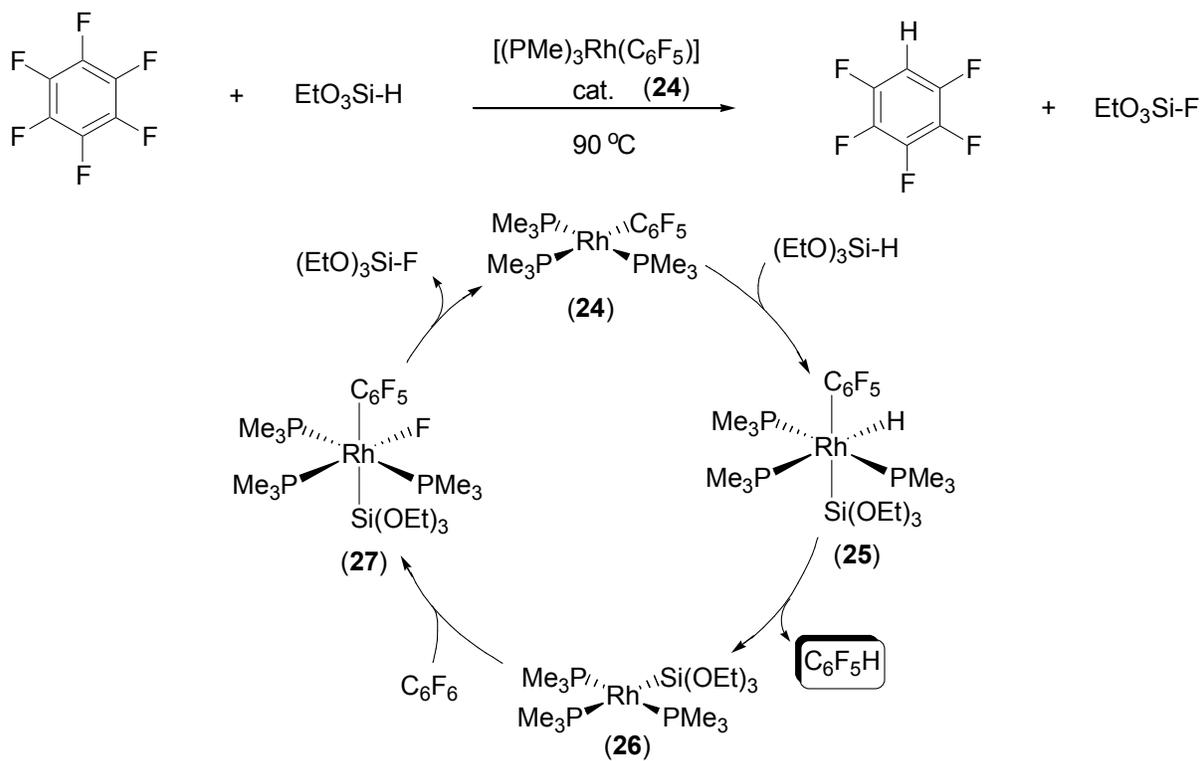


Esquema 3.26.

3.8.2 HDF mediante la activación de enlaces C-F con la combinación metales de transición/ácidos de Lewis

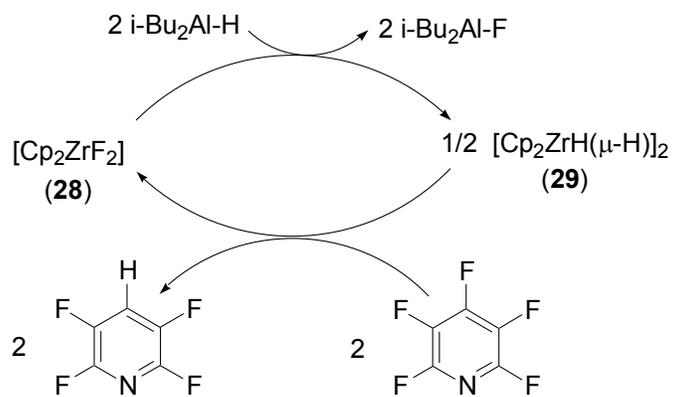
Una alternativa útil para llevar a cabo la hidrodefluorinación de compuestos orgánicos consiste en el empleo de metales de transición y utilizar hidruros de los elementos representativos como fuente de hidrogeno y como destino final de fluor. Milstein y Aizenberg reportaron el primer

complejo soluble que cataliza la hidrodefluorinación de en condiciones suaves de reacción utilizando hidrosiloxanos como agente donador de hidruro y que permite la monodefluorinación selectiva de hexafluorobenceno y pentafluorobenceno (Esquema 3.27).^[45]



Esquema 3.27.

Los alanos también han sido acoplados exitosamente en procesos de HDF a metales de transición como lo muestra el trabajo reportado por Rosenthal, et. al. en el que utiliza complejos de zirconio y di-isobutilalano como agente de transferencia de hidrogeno y destino final del fluoruro para la remoción selectiva del fluor de la posición 4 de la pentafluoropiridina (Esquema 3.28).^[46]

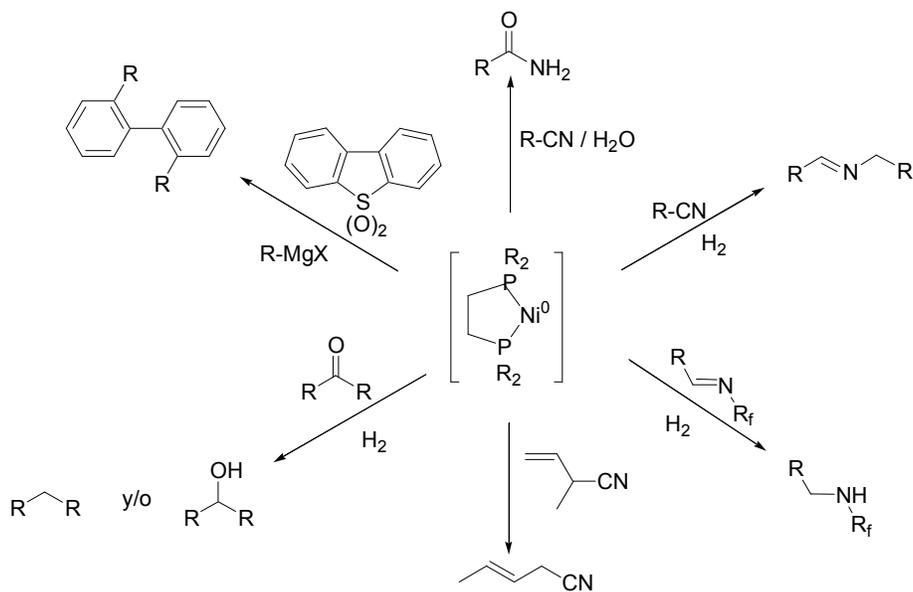


Esquema 3.28.

PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

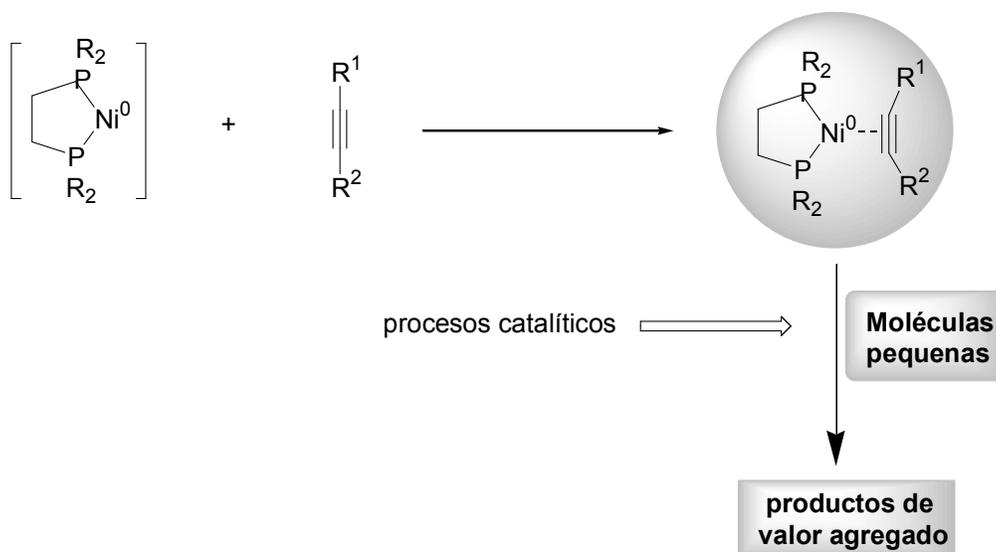
4. PLANTEAMIENTO

Dentro de nuestro grupo de investigación se tiene experiencia en el manejo y reactividad de complejos de níquel(I) del tipo $[(P-P)Ni(\mu-H)]_2$ (P-P=quelato difosfina), que son precursores del fragmento de 14e $[(P-P)Ni(0)]$, especie insaturada altamente reactiva la cual ha sido aplicada exitosamente a diversos procesos catalíticos tales como la hidratación^[57] y reducción^[58] de nitrilos aromáticos y alifáticos, la reducción y desoxigenación de cetonas,^[59] la reducción de iminas aromáticas fluoradas,^[60] la isomerización de alilnitrilos,^[61] la desulfuración^[9] y desoxidesulfuración^[62] de dibenzotiofeno y sus derivados metilados, todos ellos procesos de gran relevancia debido a que en su mayoría son aplicados a nivel industrial para la preparación de materias primas, productos terminados o para la hidrodesulfuración del petróleo, por lo que el entendimiento de estas reacciones a nivel académico podría contribuir a la generación de sistemas aplicables a nivel industrial. En el Esquema 4.1 se muestra de manera general una parte la reactividad de la especie $[(P-P)Ni(0)]$ en este tipo de procesos informados por nuestro grupo de investigación.



Esquema 4.1.

En la presente tesis se pretende evaluar la reactividad del fragmento [(P-P)Ni(0)] frente a diversos alquinos, con el objetivo de desarrollar procesos catalíticos para su funcionalización utilizando moléculas pequeñas y de esta manera contribuir al diseño de metodologías rentables y sustentables para la fabricación de productos de interés biológico, académico o industrial (Esquema 4.2).



Esquema 4.2.

Para lo cual se plantean los siguientes:

5. OBJETIVOS

GENERAL: Desarrollar métodos de semihidrogenación de alquinos, catalíticos, estereoselectivos y sustentables, empleando moléculas pequeñas y amigables con el medio ambiente como fuente de dihidrógeno, usando catalizadores a base de un metal barato y biodisponible.

PARTICULARES: Realizar el seguimiento de las reacciones a nivel estequiométrico y catalítico para determinar los posibles mecanismos que operan en las transformaciones.

Encontrar las condiciones óptimas de cada proceso.

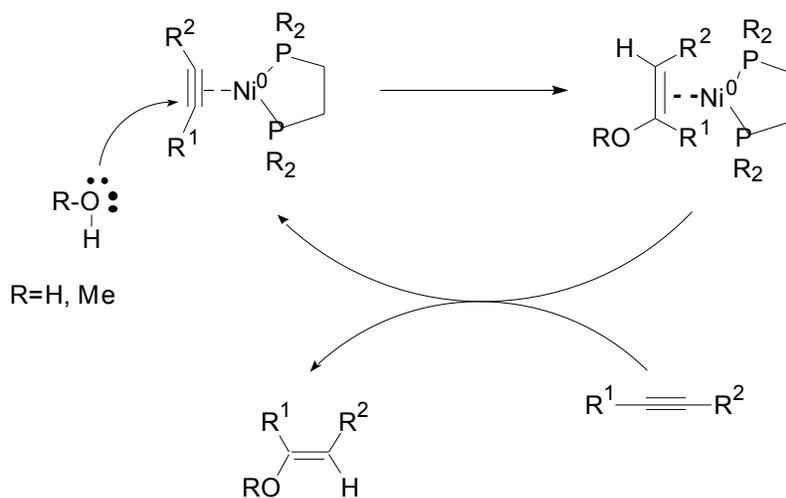
Determinar los factores que controlan la estereoselectividad de los productos en cada uno de los métodos desarrollados.

Acoplar los procesos de semihidrogenación a otros procesos para ampliar el alcance de de los métodos diseñados.

HIPÓTESIS

5. HIPÓTESIS

Los alquinos coordinados a fragmentos del tipo $[(P-P)Ni^0]$ sufrirán reacciones de adición de agua y metanol (adición de especies Het-H) para obtener las correspondientes cetonas y enol-éteres respectivamente, proceso en el que el fragmento metálico fungirá como ácido de Lewis catalizando la transformación.



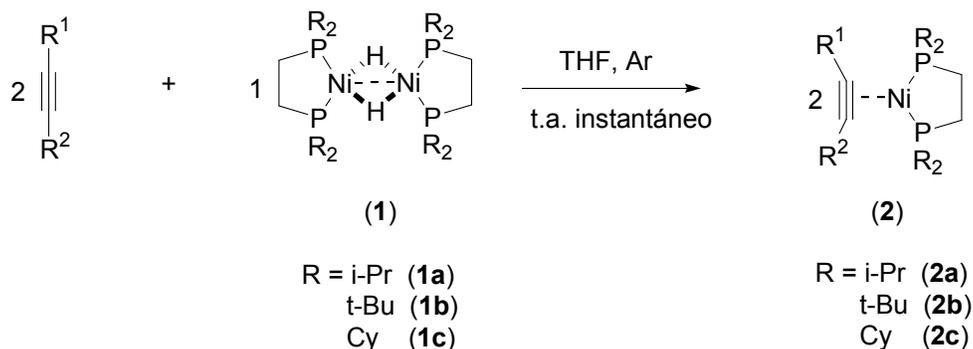
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados obtenidos con respecto a la reactividad de los complejos [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (**2**) frente a diversas moléculas pequeñas, presentados en el siguiente orden: reactividad frente a agua, metanol, sistema trietilsilano (TES)-agua, metanol, aducto amino-borano (AB), sistema borohidruro de sodio (SBH)/metanol y por último se presentan los resultados de hidrodefluorinación (HDF).

7.1. PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (**2**)

Para la preparación de los complejos de níquel(0) con ligantes alquino (**2**), se siguió la metodología reportada por Jones et al.^[23] y Hillhouse et al.^[47], y que consiste en la reacción de los complejos diméricos de níquel(I) (**1**) con los correspondientes alquinos mediante una reacción de eliminación reductiva de hidrógeno en atmósfera inerte, como se muestra en el Esquema 7.1.



Esquema 7.1.

Los grupos R sobre los ligantes fosfina le confieren la capacidad de fungir como ligantes donadores sigma fuertes sin que experimenten retrodonación, además de que la diferencia en la cadena del grupo R repercute en la reactividad del centro metálico, pues ofrecen diferente demanda estérica

sobre el centro metálico, o diferentes efectos hidrofóbicos. En la Tabla 7.1 se presenta el ángulo de cono (ángulo de Tolman) de cada una de las fosfinas empleadas en el Esquema 7.1.

Tabla 7.1.

Ligante	Ángulo de cono
dippe	160
dcype	170
dtbpe	182

Angulo de cono de los ligantes auxiliares

Como es de esperarse, el grupo *terbutilo* (*t*-Bu) al ser más voluminoso tiene el mayor valor de ángulo de cono, lo cual se traduce en que fosfinas con estos sustituyentes ofrecerán mayor impedimento estérico sobre el metal –con respecto a los sutituyentes *i*-Pr y Cy –. Por otro lado, el grupo *ciclohexilo* (Cy), al ser un grupo más hidrocarbonado que el grupo *iso*-propilo (*i*-Pr), es un ligante mucho más hidrofóbico que este último.

Cabe mencionar que solo para los experimentos estequiométricos se aislaron los complejos (**2a-b**), y en el caso de los experimentos a nivel catalítico fueron preparados *in situ* partiendo del precursor (**1**) y los alquinos correspondientes para cada experimento.

7.2. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (2) FRENTE A AGUA.

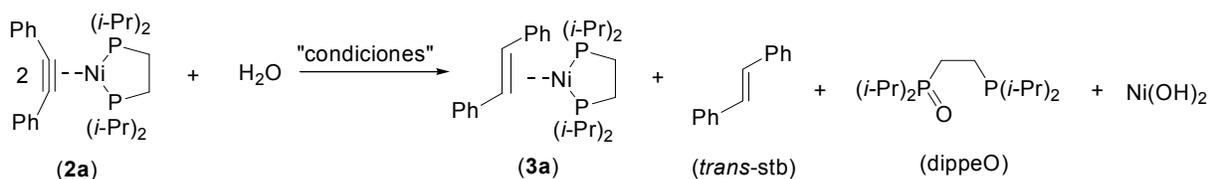
Para los ensayos de reactividad de los complejos (**2a-b**) frente a agua, se empleó el difenilacetileno (dpa) como alquino modelo. En la Tabla 7.2 se muestran los desplazamientos químicos de los complejos [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (dippe=1,2-bis-di-isopropilfosfinoetano) (**2a**) y [(dtbpe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (dtbpe=1,2-bis-di-tertbutilfosfinoetano) (**2b**) en ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Tabla 7.2.

Complejo	δ (ppm)
2a	80.9
2b	94.1

Desplazamientos químicos (en ppm) de los complejos **2a** y **2b** en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en THF- d_8 .

Cuando estos complejos se hicieron reaccionar con agua variando algunas condiciones (disolvente, temperatura y tiempo de reacción), se observó para el complejo **2a** la formación de los productos de reducción parcial *trans*-(Ph)(H)C=C(Ph)(H) (*trans*-estilbeno; *trans*-stb) libre, y coordinado al fragmento metálico [(dippe)Ni(η^2 -C, C-*trans*-stb)] (**3a**), además de la formación de los productos de oxidación del fragmento [(dippe)Ni], los cuales son Ni(OH)₂ y el monóxido de la difosfina (*i*-Pr)₂P-CH₂-CH₂-P(O)(*i*-Pr)₂ (dippeO) (Esquema 7.2).



Esquema 7.2.

En la Tabla 7.3 se muestran los resultados obtenidos para la reactividad de los complejos **2a** y **2b**.

Tabla 7.3.

Exp. ^a	Complejo	Disolvente	T(°C)	t (d) ^b	Conv. (%) ^c	Relación <i>trans</i> -stb: 3a ^d
1	2a	benceno- d_6	100	8	---	---
2	2a	tolueno- d_8	100	8	40	20:1
3	2a	THF- d_8	100	8	100	12:1
4	2a	tolueno- d_8	140	7	100	15:1
5	2b	tolueno- d_8	140	12	100	solo <i>trans</i> -stb ^e

^a Las reacciones se llevaron a cabo en disolventes deuterados dentro de tubos de válvula Young, se calentaron en un baño de aceite termostataado y fueron monitoreadas mediante ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a t.a. Se agregó un total de 350 equiv. de agua a cada reacción. ^b El calentamiento de detuvo cuando la señal del complejo **2** desapareció en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a excepción de los experimentos 1 y 2. ^c Los rendimientos se determinaron mediante ^1H -RMN y CG-EM y fueron corroborados con el producto aislado. ^d La relación relativa *trans*-stb:**3a** se determinó en base a las señales del espectro de ^1H -RMN de los hidrógenos vinílicos de cada compuesto. ^e Solo se observó *trans*-stb libre.

Como se puede observar en la Tabla 7.3, la reacción de semihidrogenación empleando agua es fuertemente dependiente del disolvente, la temperatura y el ligante auxiliar. Cuando se usan disolventes no polares tales como el benceno (exp.1) o tolueno (exp.2) la reducción es baja o nula y esto puede ser racionalizado en el sentido de que el agua es inmisible en estos disolventes por lo cual a 100°C y a 8 horas de reacción solo se obtiene el 40% de rendimiento en tolueno. No obstante, si en lugar de disolventes no polares, se emplea un disolvente polar y miscible en agua como el THF (exp. 3) el resultado es diferente, pues en este caso la reacción procede con un 100% de conversión a las 8 horas y 100°C, teniendo una relación de *trans*-stb:**3a** de 12:1. Si la reacción que se lleva a cabo en tolueno y se aumenta la temperatura de (100 a 140°C), se consigue que esta termine a los 7 días de reacción (exp.4) obteniendo una relación de *trans*-stb:**3a** de 15:1.

Por otro lado, con el objetivo de determinar el efecto del ligante auxiliar sobre la reacción de reducción con agua, se evaluó la reactividad del complejo **2b** (exp. 5) –el cual contiene sustituyentes *t*-Bu sobre la fosfina – en las condiciones ensayadas en el experimento 4 de la tabla 1 para el complejo **2a** (tolueno-*d*₈, 140°C), encontrándose que la reacción es más lenta (pasa de 7 a 12 días de reacción) y en este caso solo se observa la formación de *trans*-stb libre, hechos que indican que el impedimento estérico que existe alrededor del centro metálico en el complejo **2b** es determinante en el transcurso de la reacción, incluso para evitar la formación del complejo [(dtbpe)Ni(η^2 -C, *C-trans*-stb)], el cual seguramente descompone a las condiciones de reacción.

Otra observación importante es la oxidación del fragmento metálico y su ligante auxiliar, los cuales sirven como agentes de sacrificio en el proceso siendo las especies que retienen el oxígeno resultante de la abstracción de hidrógeno del agua para la reducción. Lo anterior impide escalar este proceso a nivel catalítico, puesto que solo una pequeña parte del fragmento [(dippe)Ni] se recupera. En el experimento 3 de la Tabla 7.3 se lograron obtuvieron cristales adecuados para ser difractados del complejo **3a** y cuya estructura de rayos-X se muestra en la Figura 7.1.

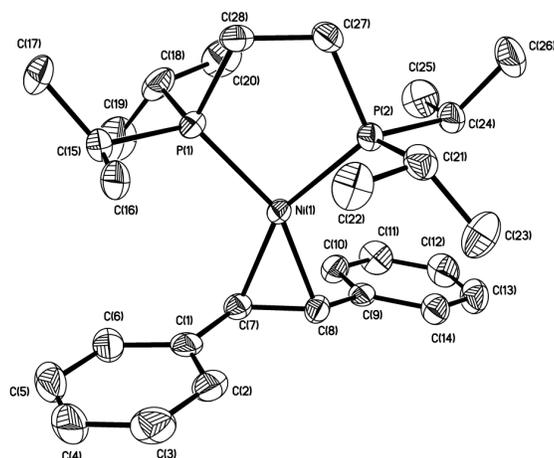


Figura 7.1. Representación ORTEP del complejo **3a**.0.5THF (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad). Distancias de enlace seleccionadas (en Å): Ni(1)-C(7) 1.979(4), Ni(1)-C(8) 1.983(4), Ni(1)-P(2) 2.148(12), Ni(1)-P(1) 2.150(13), C(7)-C(8) 1.426(6). Ángulos seleccionados (en grados): P(2)-Ni(1)-P(1) 91.99(5), C(7)-Ni(1)-C(8) 42.20(16), C(8)-Ni(1)-P(2) 112.66(13), C(7)-Ni(1)-P(1) 113.35(13).

La geometría alrededor del centro de níquel es trigonal plana distorsionada y la estereoquímica de la olefina presente en este complejo es la configuración *trans*. La existencia o ausencia de este complejo en disolución, así como la estereoquímica del alqueno tanto libre como coordinado fue corroborada mediante ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. En los espectros de las Figuras 7.2 y 7.3 se muestra la presencia de las especies en disolución existentes en la reacción del experimento 3 de la Tabla 7.3 a los tres días de reacción. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 7.2) muestra un par de señales dobles en 8.3 y 51.7 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 36.8$ Hz) y que corresponden al monóxido de la difosfina (dippeO), una señal simple en 67.0 ppm que corresponde al producto **3a** y una señal simple en 77.43 ppm correspondiente al complejo de partida **2a**. Cabe mencionar que no se observó la difosfina dioxidada (dippeO₂).

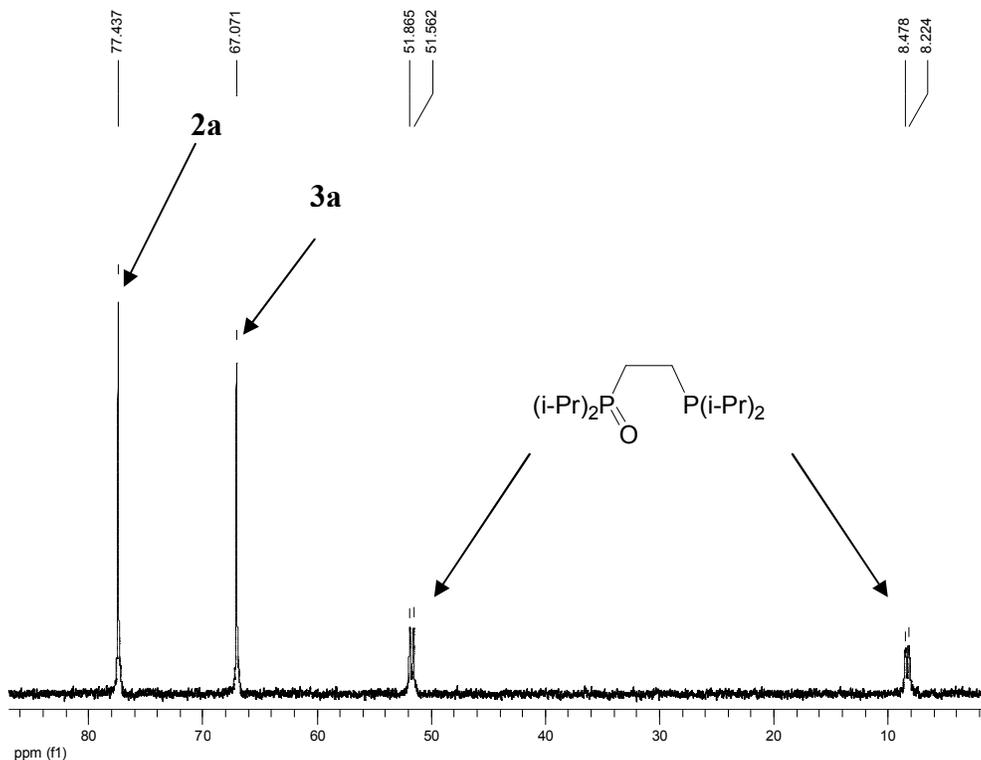


Figura 7.2. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de **2a** y agua a **3d** en $\text{THF-}d_8$.

En el espectro de ^1H -RMN se observa la presencia de **3a** en 4.57 ppm, trazas de *cis*-stb libre en 6.35 ppm y como producto mayoritario el *trans*-stb libre en 7.04 ppm (Figura 7.3).

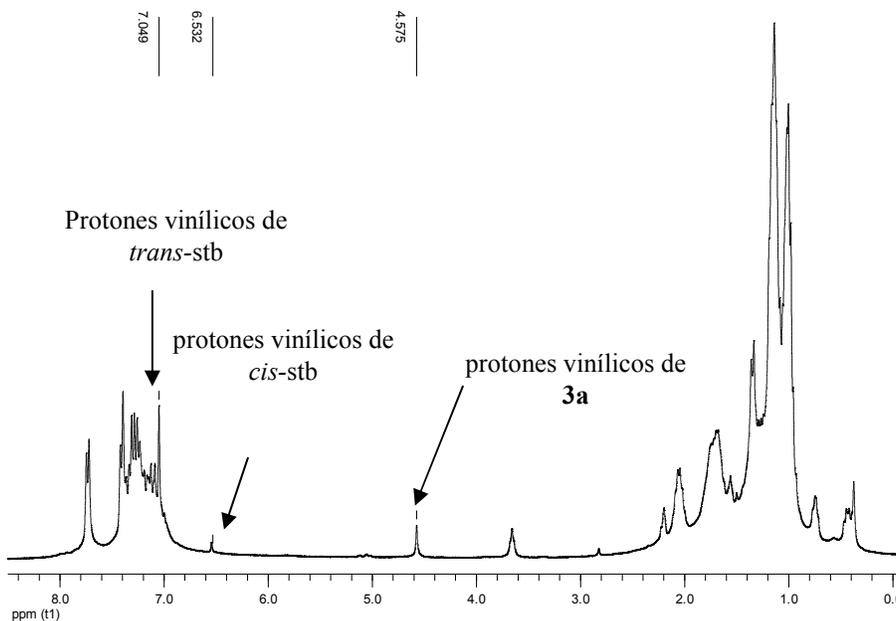


Figura 7.3. Espectro de ^1H -RMN de la reacción de **2a** y agua a **3d** en $\text{THF-}d_8$.

Con el objetivo de corroborar que el hidrógeno incorporado al alquino para obtener el *trans*-alqueno correspondiente proviene del agua, se llevó a cabo la reacción de reducción en presencia de D₂O en tolueno-*d*₈ y tolueno-*h*₈ a 140°C y 7 días de reacción, aislando en ambas reacciones el *trans*-stb-*d*₂, confirmado por espectrometría de masas de impacto electrónico [MS-EI⁺, *m/z* (%): 182 (100%)] y por la ausencia de los protones vinílicos en el espectro de ¹H-RMN (Figura 7.4).

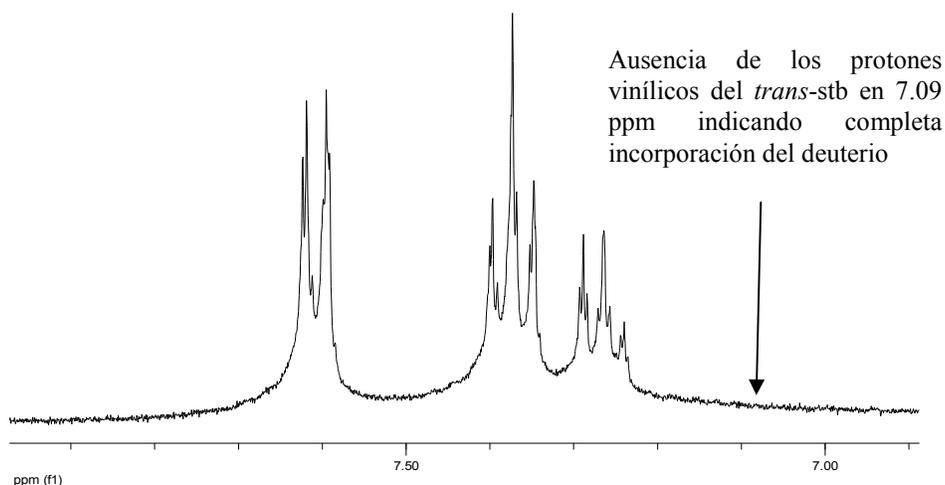
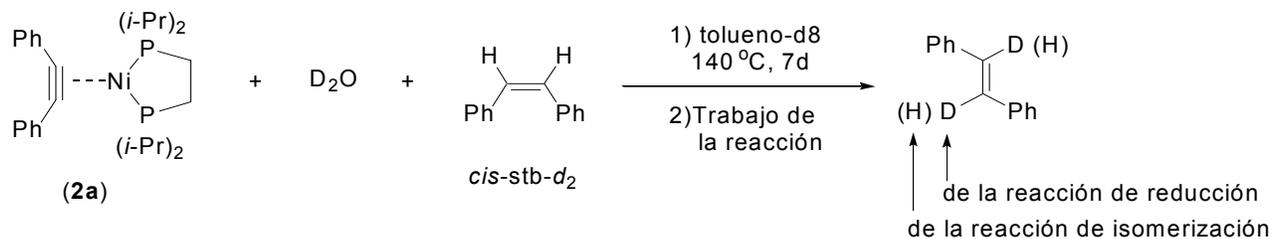


Figura 7.4. Expansión del espectro de ¹H-RMN en acetona-*d*₆ del *trans*-stb-*d*₂ aislado.

En ninguna de las reacciones anteriores se observó la sobrerreducción que daría origen al correspondiente alcano (bibencilo), ni tampoco se observó la presencia significativa de *cis*-stb en el producto final por lo cual resulta necesario determinar los factores que determinan la preferencia por el *trans*-stb (producto termodinámico), el cual podría ser resultado de la isomerización del alqueno en configuración *cis*- (producto cinético) posiblemente formado al inicio, como sucede en las reacciones de semihidrogenación mediadas o catalizadas por metales de transición, reacción no observada en el proceso hasta ahora descrito, y con el objetivo de determinar si esta ocurre en el proceso, se realizó la reacción entre el complejo **2a** con D₂O –sabiendo que solo se formará el *trans*-stb-*d*₂ – en presencia de *cis*-stb-*h*₂ en tolueno-*d*₈ durante 7 días de reacción (Esquema 7.3).



Al término de la reacción se observó en el espectro de ¹H-RMN la presencia de una señal simple en aproximadamente 7.09 ppm correspondientes al *trans-stb*, la cual solo puede ser explicada en función de la isomerización del *cis-stb* presente en el seno de la reacción de reducción, pues de otra manera no se observaría esta señal ya que todo el producto *trans-* solo tendría deuterios vinílicos no observables en el espectro de ¹H-RMN. Adicionalmente se observa la señal en 6.50 ppm correspondientes al *cis-stb* no isomerizado (Figura 7.5).

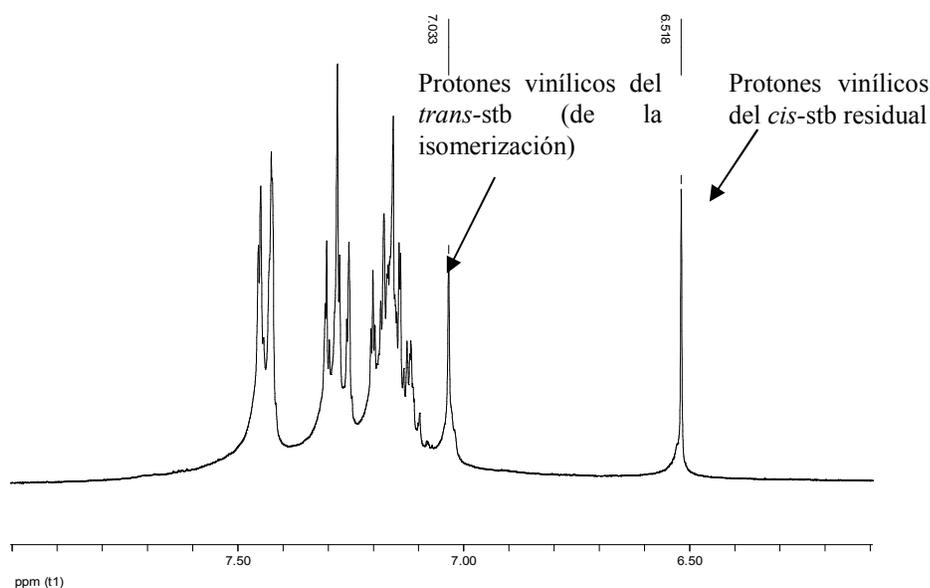
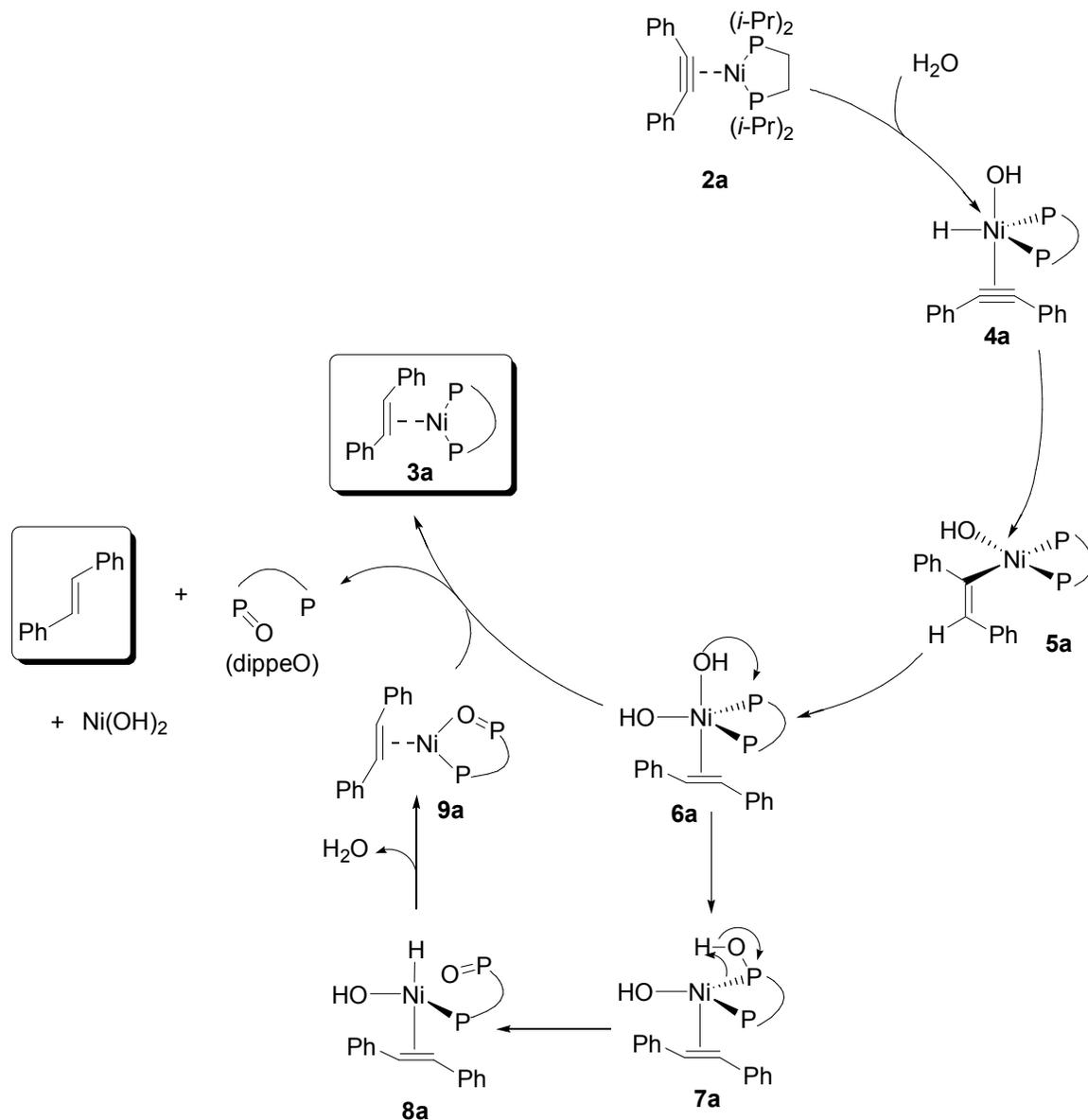


Figura 7.5. Expansión del espectro de ¹H-RMN del crudo de la reacción de isomerización en la región aromática mostrando las señales del *cis-* y *trans-stb*.

Con este resultado se puede suponer que el *cis-stb* se forma al inicio, y en el seno de la reacción es isomerizado al correspondiente *trans-* en un proceso dirigido termodinámicamente.

Para esta reacción también se estudió la reactividad del complejo [(dippe)Ni(η^2 -C, C-pa)] (pa = Ph-C \equiv C-H; feniacetileno, **2a-pa**), sin embargo, este complejo descompuso a temperaturas cercanas a los 100°C (temperaturas típicas de reacción) y solo se logró obtener una pequeña cantidad de estireno el cual no pudo ser cuantificado debido a que comienza a polimerizar a 100°C, además de poseer un hidrógeno reactivo (\equiv C-H) frente al centro de Ni(0) para formar un acetiluro y que podría estar involucrado en la descomposición del complejo.

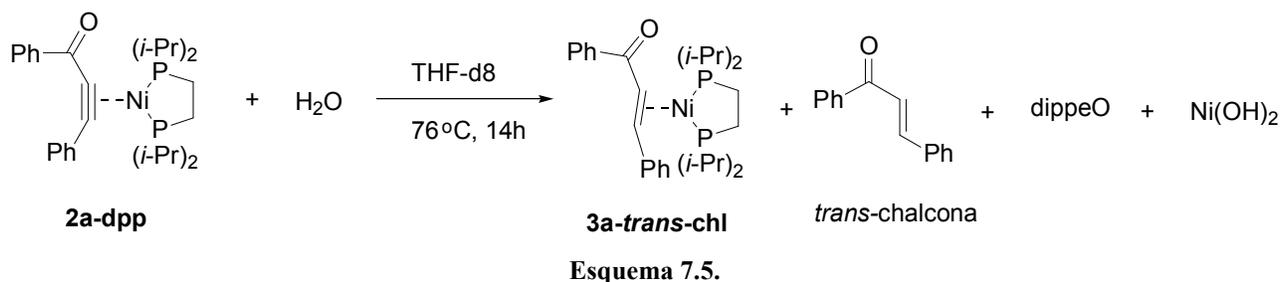
Una vez estudiada la reactividad del complejo **2a**, y en base a los resultados experimentales obtenidos en estos experimentos, se puede proponer un mecanismo de reacción el cual se ilustra en el Esquema 7.4. El primer paso consiste en la adición oxidativa de agua sobre el complejo de [Ni(0)] (**2a**) para dar lugar al complejo hidruro-hidróxo de Ni(II) (**4a**), paso que es consistente con la reactividad de algunos metales de transición tardía en bajos estados de oxidación,^[48] seguido de la inserción del hidruro sobre la triple ligadura coordinada y que genera el complejo alquencil-hidróxo de Ni(II) (**5a**), el cual sufre una reacción de protonólisis en presencia de agua para dar el complejo dihidróxo de Ni(II) con el alqueno coordinado (**6a**). Es en (**6a-7a**) donde inicia la oxidación de la fosfina mediante una reacción de transferencia de oxígeno del metal hacia el ligante auxiliar que culmina en la formación del complejo hidruro-hidróxo de níquel (II) (**8a**), este paso ha sido previamente propuesto para la transferencia de oxígeno hacia la fosfina en el fragmento (dippe)Pd en presencia de agua en una reacción de reducción de otro tipo de sustratos.^[49] Una vez formado (**8a**), este sufre una reacción de eliminación reductiva de agua para formar el complejo (**9a**) que a su vez en presencia de otra molécula del complejo (**6a**), se lleva a cabo una reacción de intercambio de ligantes en la que el centro de Ni(0) proveniente de (**9a**) prefiere la coordinación con la fosfina quelato sin oxidar proveniente de (**6a**) para formar el complejo (**3a**), y los fragmentos restantes dan origen al *trans*-stb libre, Ni(OH)₂ y dippeO. El mecanismo de isomerización *cis*→*trans* será abordado detalladamente más adelante.



Esquema 7.4.

Resulta importante el hecho de que en ninguna de las reacciones ensayadas con agua se observó la formación del producto derivado de la reacción de hidratación, por lo que se decidió llevar a cabo la reacción sobre el complejo [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpp)] (dpp = difenilpropinona; Ph-C≡C-CO-Ph, **2a-dpp**), el cual es un alquino con un grupo fuertemente electroattractor, con la finalidad de polarizar el triple enlace y de esta manera conseguir la adición nucleofílica de agua, sin embargo, se observó la

formación del producto de reducción *trans*-chalcona libre y coordinada al fragmento metálico en condiciones más suaves y tiempos de reacción más cortos que los obtenidos para dpa (Esquema 7.5).



En la Figura 7.6 se muestra el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondiente a la reacción de (**2a-dpp**) y agua a las 4 horas de reacción, en el que se observan un par de señales dobles en 8.3 y 51.7 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 36.8$ Hz) asignadas al monóxido de la difosfina (dippeO), un par de señales dobles centradas en 75.6 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 41.3$ Hz) y que están asociadas al complejo (**3a-trans-chl**) y un par de señales dobles centradas en 82.9 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 31.9$ Hz) y que corresponden al complejo de partida (**2a-dpp**)

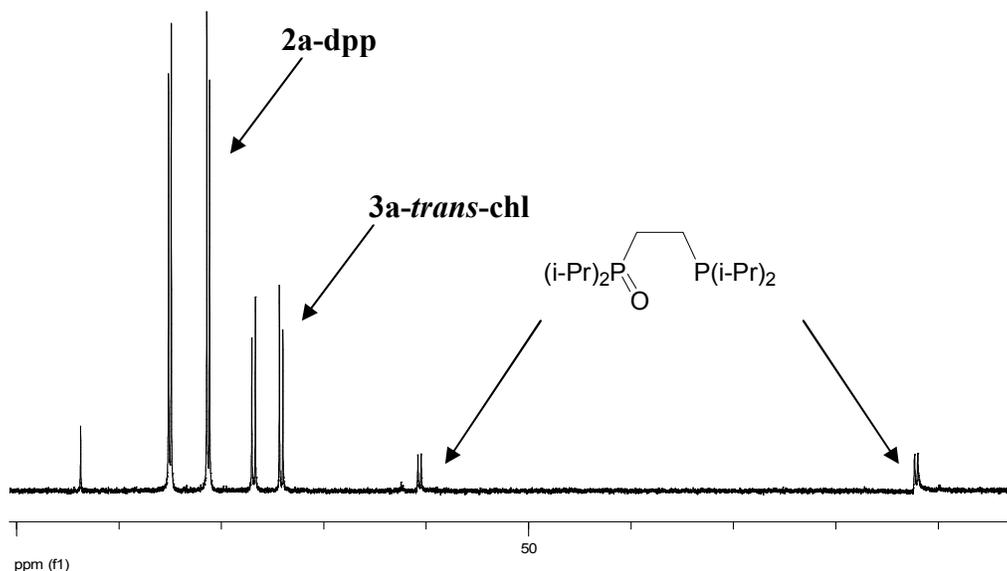


Figura 7.6. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de **2a-dpp** y agua a 4h de reacción en THF- d_8 .

Estos resultados son evidencia de que un acetileno con grupos electroattractores es mucho más reactivo a la reacción de reducción, que aquellos acetilenos que no son electrodeficientes como el dpa, esto es consistente con el hecho de que tiene que insertarse un hidruro hacia la triple ligadura en el paso lento de la reacción, lo que resulta más fácil sobre un alquino deficiente de electrones como el dpp.

Estas reacciones solo se llevan a cabo a nivel estequiométrico debido a que el fragmento metálico y su ligante auxiliar son el destino final del oxígeno, lo que impide la regeneración del complejo inicial (**2a**) suprimiendo la posibilidad de la catálisis, sin embargo si se agrega un agente de sacrificio adicional en el seno de la reacción, sería posible escalar este proceso a nivel catalítico como se muestra en el siguiente apartado.

7.3. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (2) FRENTE AL SISTEMA TRIETILSILANO-AGUA.

Como se discutió antes, cuando se hace reaccionar el complejo (**2a**) con agua solo se puede llevar a cabo la reducción a nivel estequiométrico, pues el fragmento metálico y su ligante auxilian terminan como destino final de oxígeno. Por otro lado, cuando la reacción se lleva a cabo usando exclusivamente trietilsilano (TES) se obtiene muy poca cantidad del *cis*-alqueno (< 3% de conversión), pues el producto de oxidación de esta reacción es el hexaetildisilano (Et₃Si-SiEt₃), del que su formación es termodinámicamente desfavorecida pues se forma un enlace débil ($E_{\text{Si-Si}}=222$ KJ mol⁻¹) a expensas de uno más fuerte ($E_{\text{Si-H}}=318$ KJ mol⁻¹), sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en la presencia de la mezcla TES-H₂O, esta procede a nivel catalítico obteniéndose selectivamente el *cis*-alqueno, lo que indica que en conjunto estas dos especies forman una mezcla sinérgica en la que ambas fungen como donadoras de hidrógeno, además de que el silano actúa

como el destino final del oxígeno dirigiendo la reacción pues ahora se forma un enlace fuerte ($E_{\text{Si-O}}=452 \text{ KJ mol}^{-1}$) a expensas de uno más débil ($E_{\text{Si-H}}=318 \text{ KJ mol}^{-1}$), y con lo que se evita la descomposición del fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$.

7.3.1. REACCIONES DE OPTIMIZACIÓN A NIVEL CATALÍTICO

A continuación se presentan los resultados y condiciones de reacción optimizados en cada uno de los sistemas de reacción estudiados.

Efecto del disolvente

Tabla 7.4.

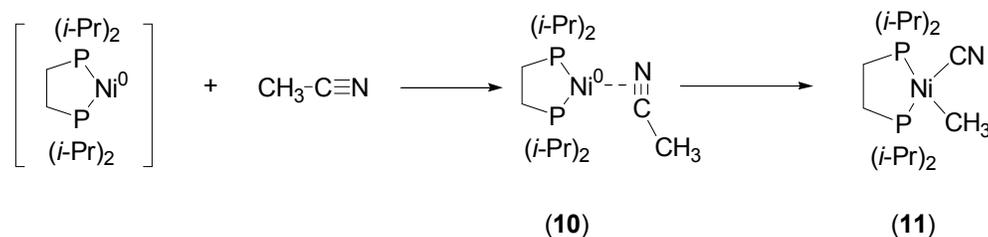
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph} + \text{H}_2\text{O} + \text{Et}_3\text{Si-H} \xrightarrow[180^\circ\text{C, 48h}]{[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{H})_2]_2 \text{ (1a)}} \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph} + \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph} + \text{Et}_3\text{SiOH}$

Exp.	Disolvente	Conv. (%)	dpa : cis-stb : trans-stb*
1	Tolueno	15	85 : 14 : 1
2	Acetonitrilo	51	49 : 51 : 0
3	THF	100	0 : 98 : 2

Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de acero (Parr) usando 20 mL del disolvente adecuado empleando relaciones de $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$: dpa : Et_3SiH : H_2O : de 1 : 200 : 268 : 60,000, respectivamente. *Rendimientos determinados en base a CG-EM

Como se observa en la Tabla 7.4, la reacción de reducción con TES-Agua es fuertemente dependiente del disolvente, pues el rendimiento es bajo cuando se emplea un disolvente no polar e inmiscible con agua (exp.1, Tabla 7.4), viéndose favorecido el proceso cuando se emplea un disolvente polar como el THF (exp.3, Tabla 7.4), y aunque el acetonitrilo es un disolvente polar miscible en agua, es sabido que este puede reaccionar con el fragmento de 14e $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ para formar primeramente un complejo del tipo $[(\text{dippe})\text{Ni}(0)(\eta^2\text{-C, N-acetonitrilo})]$ (10) el cual puede experimentar una reacción de adición oxidativa irreversible sobre el enlace C-C para formar el

complejo [(dippe)Ni(II)(CH₃)(CN)] (**11**), lo que desactiva la especie catalíticamente activa (Esquema 7.6).^[50]



Esquema 7.6.

Efecto del tiempo

Tabla 7.5.

Exp.	Tiempo (h)	Conv (%)	dpa : <i>cis</i> -stb : <i>trans</i> -stb*
1	24	56	44 : 53 : 3
2	32	65	35 : 64 : 1
3	40	81	19 : 80 : 1
4	48	100	0 : 98 : 2
5	72	100	0 : 97 : 3

Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de acero (Parr) usando 20 mL de THF a 180°C, durante el tiempo adecuado empleando relaciones de [(dippe)NiH]₂: dpa : Et₃SiH : H₂O: de 1 : 200: 268 : 60,000, respectivamente. *Rendimientos determinados en base a CG-EM

Como se muestra en la Tabla 7.5, el tiempo de reacción adecuado para llevar a cabo esta reacción es de 48h, tiempo en el cual se obtiene 100% de conversión y 98% de selectividad hacia el *cis*-stb.

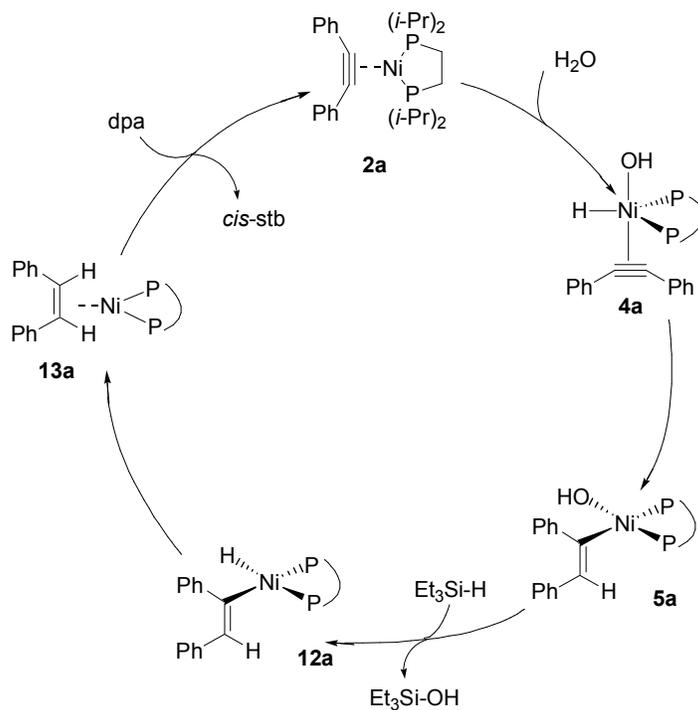
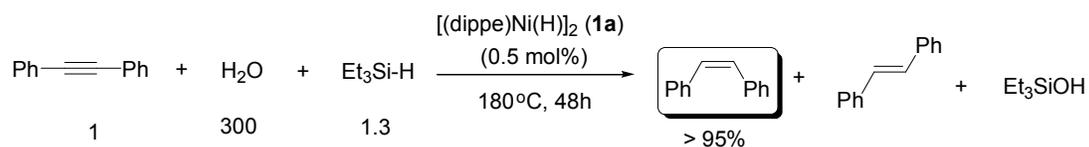
Efecto del ligante auxiliar (sustituyentes de la fosfina)

Tabla 7.6.

Exp.	(P-P)	Conv. (%)	dpa : <i>cis</i> -stb : <i>trans</i> -stb*
1	dippe	100	0 : 98 : 2
2	dtbpe	40	60 : 40 : 0
3	dcype	6	94 : 6 : 0

Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de acero (Parr) usando 20 mL de THF a 180°C, durante 48h empleando relaciones de [(P-P)NiH]₂: dpa : Et₃SiH : H₂O: de 1 : 200: 268 : 60,000, respectivamente. *Rendimientos determinados en base a CG-EM

Los sustituyentes sobre la difosfina juegan un papel muy importante en el curso de la reacción, ya que grupos voluminosos como el *t*-Bu hacen lento el proceso (exp.2, Tabla 7.6), mientras que sustituyentes fuertemente hidrofóbicos como el ciclohexilo (Cy) inhiben la reacción (solo 6% de conversión), comportamiento que va acorde con el hecho de que el agua debe acercarse al centro metálico viendo este acercamiento restringido por la presencia de los grupos hidrofóbicos alrededor de la esfera de coordinación (exp.3, Tabla 7.6). Adicional a estas variables, se estudió el efecto de la relación de TES:alquino, encontrando que los mejores rendimientos se obtienen a una relación 1.3:1, y la temperatura óptima del proceso resultó ser 180°C. De esta manera queda establecido que las mejores condiciones para la reducción parcial de alquinos empleando la mezcla TES-H₂O y catalizadores de níquel (0.5 mol% de precursor) son las que muestran en la parte superior del Esquema 7.7, además también se ilustra del posible mecanismo que opera en la transformación.



Esquema 7.7.

Este mecanismo es una adaptación del descrito por Trost para la semihidrogenación de alquinos en presencia de hidrosiloxanos-AcOH y catalizadores de Pd.^[32] Primeramente la adición oxidativa del agua sobre el complejo de Ni(0) (**2a**) para formar el complejo hidruro-hidroxo (**4a**), que mediante una inserción de hidruro genera el complejo alquenil-hidróxo (**5a**). A partir de este complejo inicia la recuperación del fragmento metálico, pues el TES es capaz de abstraer el oxígeno de la esfera de coordinación para formar Et₃Si-OH dejando en su lugar un nuevo hidruro (**12a**) y evitando así la oxidación del metal y de su ligante auxiliar. Posteriormente el complejo (**12a**) sufre una reacción de eliminación reductiva para dar paso al complejo de níquel(0) (**13a**), el cual mediante el desplazamiento del *cis*-stb por una nueva molécula de dpa regenera el complejo de partida (**2a**) y de esta manera este último continúa con un nuevo ciclo de reacción.

7.3.2. APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA A LA REDUCCIÓN DE DIVERSOS SUSTRATOS

Una vez establecidas las mejores condiciones de reacción, se decidió aplicar la metodología de semihidrogenación catalítica a diversos alquinos con sustituyentes aromáticos y cuyos resultados se muestran en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7.

A				B	C
Exp. ^a	Ar ¹	Ar ²	Conv. (%)	A : B : C ^b	
1	Ph	Ph	100	0	98 : 2
2	Ph	4-CHO-C ₆ H ₄	100	0	100 : 0
3	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	20	80	20 : 0
4	Ph	4-Cl-C ₆ H ₄	100	0	0 : 99
5	Ph	4'-F-C ₆ H ₄ -4-CO-C ₆ H ₄	95	0	95 : 0
6	4-MeO-C ₆ H ₄	4-NC-C ₆ H ₄	100	0	98 : 2
7 ^c	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	91	9	88 : 3

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de acero (Parr) usando 20 mL de THF a 180°C, durante 48h empleando relaciones de [(dippe)NiH]₂: alquino : Et₃SiH : H₂O: de 1 : 200: 268 : 60,000, respectivamente. ^b Los rendimientos y la relación de productos fueron determinados en base a CG-EM y ¹H-RMN, tanto el tiempo de retención como los desplazamientos químicos fueron comparados contra los estándares puros de los productos. ^c La reacción se llevo a cabo a 200 °C.

En general, la reactividad va dirigida hacia la formación selectiva de los alquenos en configuración *cis*- en altos rendimientos. En el experimento 3 de la tabla anterior se observa que el rendimiento es de solo el 20%. Este abatimiento en la reactividad es consistente con el mecanismo propuesto, pues se trata de un alquino rico en electrones –por la presencia del grupo MeO- en la posición *para* de uno de los anillos aromáticos, lo que enriquece de densidad electrónica a la triple ligadura –, y que impide la adición de los hidruros (**5a** y **12a**, Esquema 7.7), efecto que puede ser superado al aumentar la temperatura de la reacción (exp. 7, Tabla 7.7), o incorporando un grupo fuertemente electroattractos como el –CN en la posición adecuada que contrarreste el exceso de densidad electrónica sobre el fragmento reactivo (exp.6, Tabla 7.7).

Un resultado interesante es el que se observa en el experimento 4 de la Tabla 7.7, pues en este caso se obtiene casi en su totalidad el *trans*-alqueno (hecho que se corroboró mediante el cromatograma del crudo de la reacción, Figura 7.7).

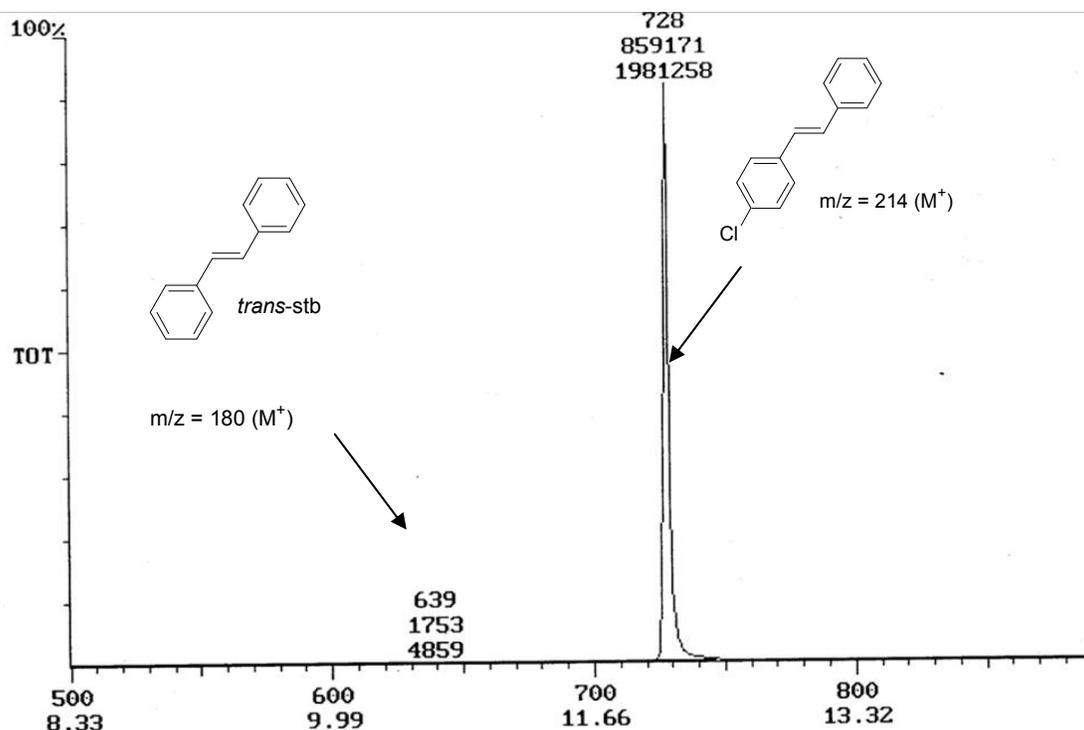
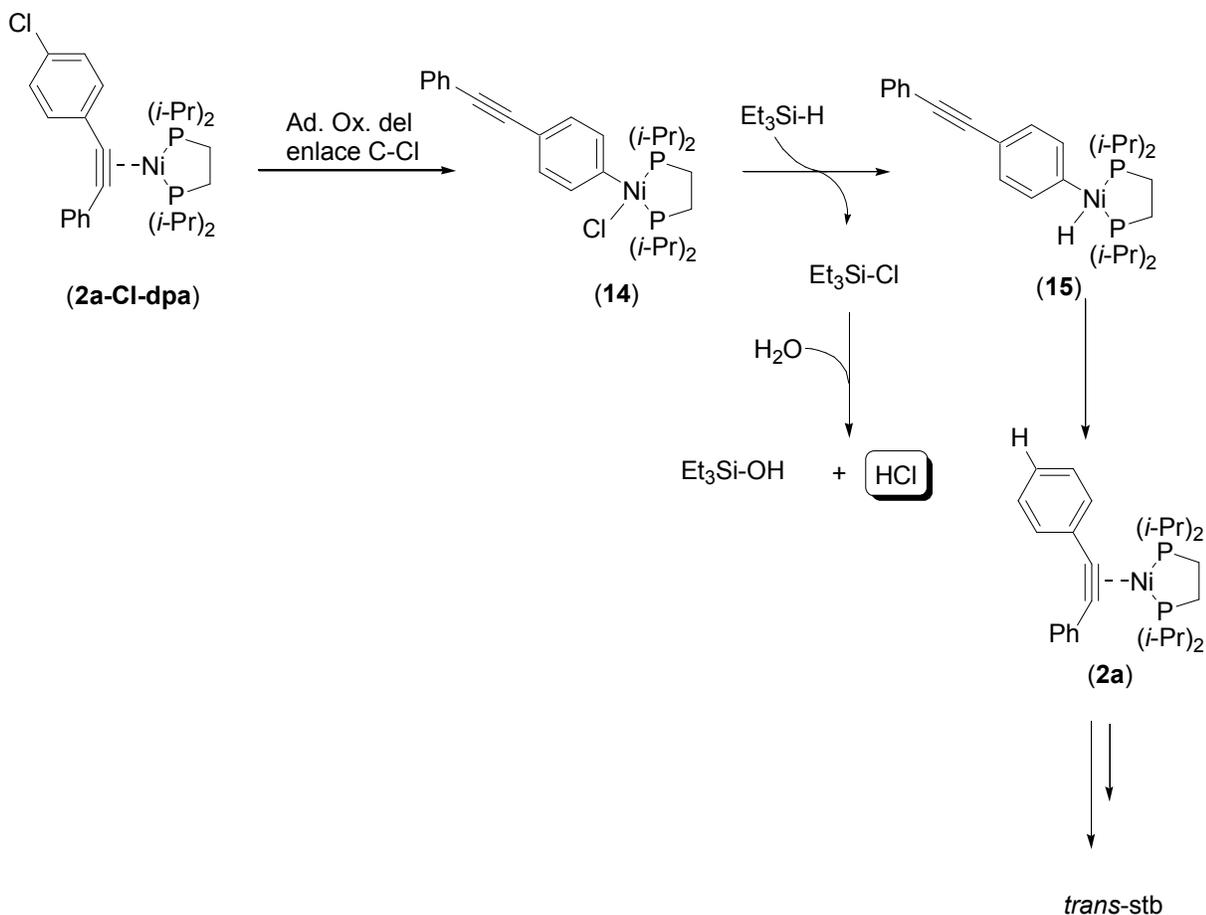


Figura 7.7.

Como se puede observar en el cromatograma de la Figura 7.7, se forma el 1% del *trans-stb*, el cual pudiera provenir de una reacción de hidrodeclorinación del producto, lo que permitiría la formación de una pequeña cantidad de ácido clorhídrico y que seguramente es el responsable de llevar a cabo la isomerización del *cis*-alqueno primeramente formado.^[29] Adicionalmente, se corroboró que la disolución de la reacción era ligeramente ácida, lo que explicaría que este compuesto sea el único obtenido en configuración *trans*- de todos los ensayos mediante esta metodología. En el Esquema 7.8 se muestra el mecanismo de hidrodeclorinación que daría lugar a la formación de HCl. El mecanismo de isomerización será discutido detalladamente más adelante.



Esquema 7.8.

Inicialmente el alquino coordinado al fragmento [(dippe)Ni] escinde el enlace C-Cl mediante una reacción de adición oxidativa para formar el complejo de níquel(II) (14), complejo que sufre la abstracción del cloro mediante el TES, el cual genera un complejo aril-hidruro de níquel(II) (15) y Et₃Si-Cl que rápidamente se hidroliza en presencia de agua y produce Et₃Si-OH (el cual también se condensa y da origen al hexaetildisiloxano Et₃SiOSiEt₃) y HCl. Por otro lado el complejo (15) sufre una reacción de eliminación reductiva para dar paso al complejo (2a) y del cual se origina el *trans*-stb observado en esta reacción.

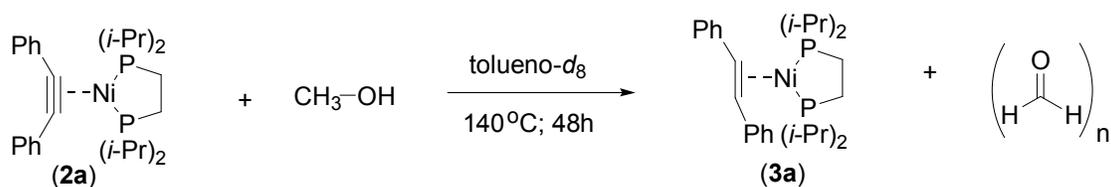
Con estos resultados se muestra que la mezcla TES-Agua funciona sinérgicamente para dar lugar a los productos de semihidrogenación estereoselectiva de alquino con catalizadores de níquel.

7.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (2) FRENTE A METANOL

Hasta ahora se ha presentado la reacción de hidrogenación con agua que desafortunadamente solo ocurre a nivel estequiométrico (metal-alquino), pues el fragmento metálico funciona como el destino final del oxígeno, lo cual se evita al incorporar al sistema un agente de sacrificio adicional (TES) y que no permitió la descomposición del catalizador, sin embargo, el empleo de TES implica generar subproductos de alto peso molecular (Et₃Si-OH el cual se condensa para formar Et₃Si-O-SiEt₃), lo cual no es atómicamente eficiente. Por lo anterior se decidió evaluar el metanol como un posible agente de transferencia de hidrógeno.

7.4.1. REACCIONES ESTEQUIOMÉTRICAS

El complejo (**2a**) se hizo reaccionar con metanol a 140°C en tolueno-*d*₈, obteniendo como resultado la formación del complejo [(dippe)Ni(η^2 -C, C-*trans*-stb)] (**3a**) de forma casi cuantitativa y sin que se formen subproductos importantes (Esquema 7.9 y Figura 7.8).



Esquema 7.9.

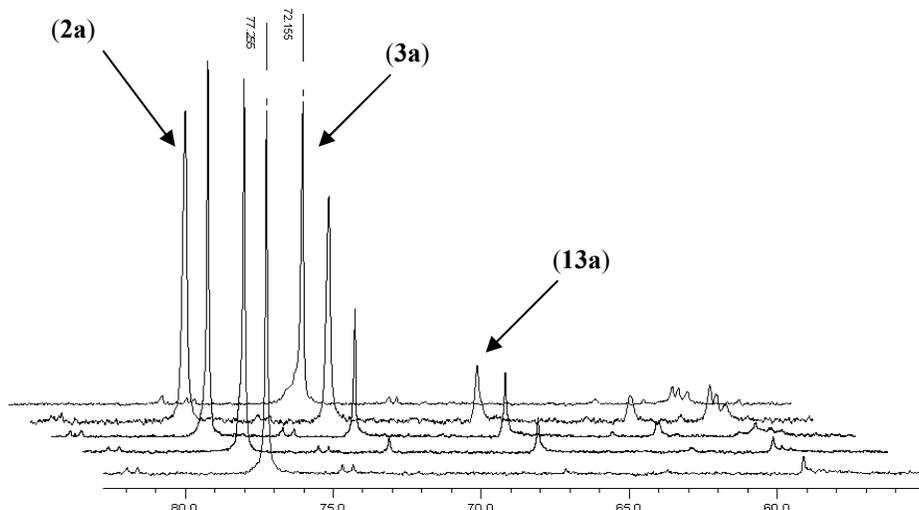


Figura 7.8. Seguimiento en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de **2a** y metanol durante 2d en Tolueno- d_8 .

Como se observa en la Figura 7.8, el complejo (**2a**) reacciona para dar paso a los complejos (**3a**) y (**13a**) que corresponden a los complejos del *trans*- y *cis*-stb respectivamente. Cabe destacar que el complejo (**13a**) (*vide infra*) solo se forma momentáneamente, ya que isomeriza en el medio de la reacción para dar lugar al complejo (**3a**) al final de la reacción. En la Figura 7.9 se muestra el cromatograma de esta reacción, una vez que se expusieron los complejos al aire para la obtención de los productos orgánicos libres, obteniéndose un 97% de selectividad hacia el *trans*-stb.

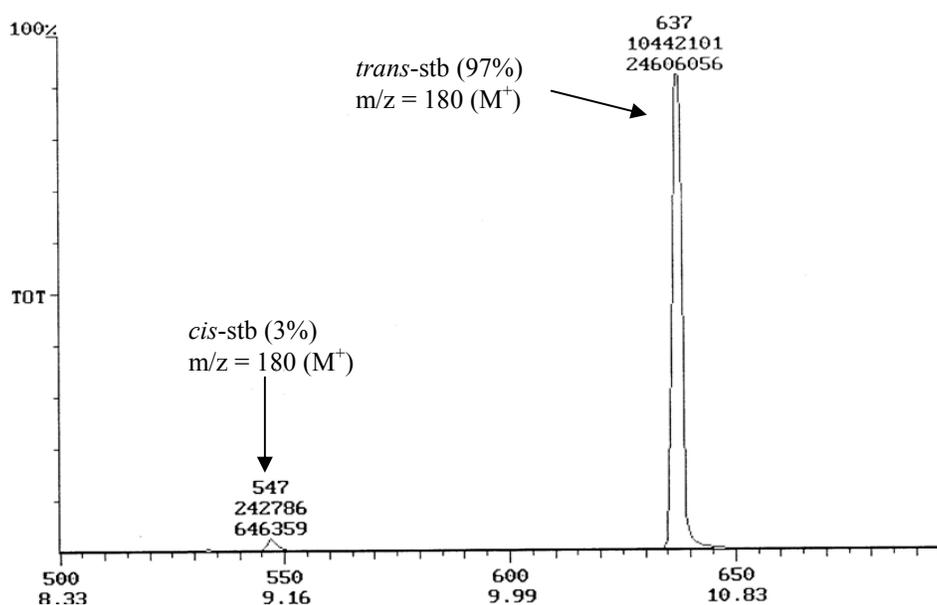
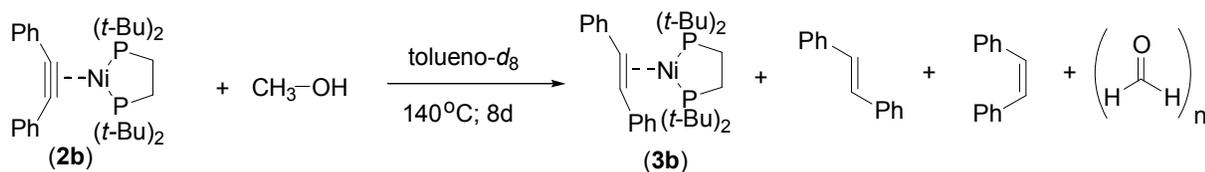


Figura 7.9. Corrida cromatográfica de la reacción de (**2a**) con metanol después de exponerla al aire.

El complejo (**2b**) también se hizo reaccionar con metanol con la finalidad de evaluar el efecto del ligante auxiliar con sustituyentes voluminosos sobre la reacción, en las mismas condiciones ensayadas para la reacción del complejo (**2a**), observando que la reacción con (**2b**) es mucho más lenta pues tarda en agotarse 8 días el complejo de partida. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se pudo detectar la presencia del complejo $[(\text{dtbpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C, C-trans-stb})]$ (**3b**) como uno de los productos de esta reacción.



Como se observa en el Esquema 7.10, la distribución de productos es diferente cuando se reduce el complejo (**2b**) con respecto al complejo (**2a**), pues en este caso se obtienen las olefinas *cis*- y *trans*-libres, además del complejo (**3b**). Cuando esta mezcla de reacción se expone al aire para la liberación de los productos orgánicos, se obtiene 62% de *cis*-stb, 32% de *trans*-stb y 2% de dpa (alquino de partida), de lo que se puede concluir que con ligantes voluminosos se inhibe tanto la reacción de reducción como la isomerización de la olefina *cis*- a la *trans*-, hecho que da pie a suponer que el fragmento metálico está seriamente involucrado en el proceso de isomerización de alquenos. En la Figura 7.10 se muestra el cromatograma correspondiente de la reacción de (**2b**) con metanol una vez expuesta al aire.

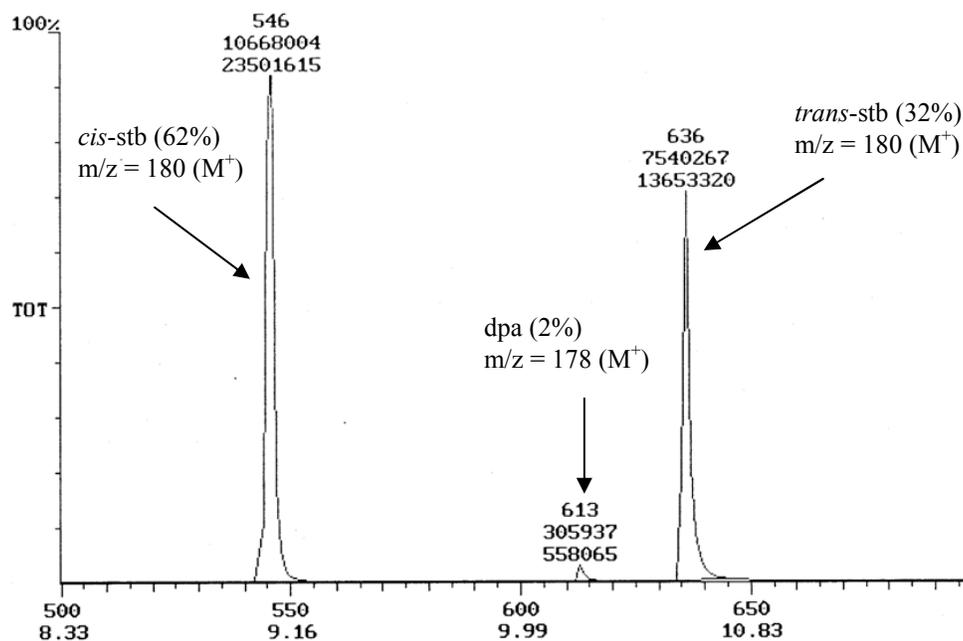


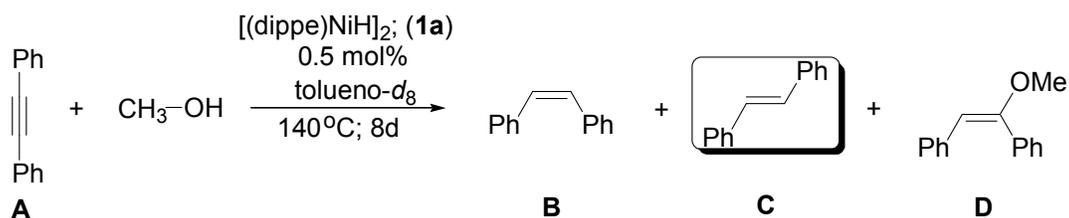
Figura 7.10. Corrida cromatográfica de la reacción de (2b) con metanol después de exponerla al aire.

7.4.2. REACCIONES DE OPTIMIZACIÓN A NIVEL CATALÍTICO

Una vez que se demostró la posibilidad de llevar a cabo la reducción parcial de alquinos, utilizando metanol como agente de transferencia de hidrógeno y se podía recuperar el fragmento metálico, se decidió escalar el proceso a nivel catalítico, además de encontrar las condiciones óptimas de la reacción. Se establecieron como condiciones constantes la temperatura de 180°C, tolueno como disolvente y 0.5 mol% de precursor catalítico (**1**).

Efecto del tiempo

Tabla 7.8.



Exp.	Tiempo (h)	Conv. (%)	A : B : C : D*
1	12	95	5 : 5 : 89 : 1
2	24	100	0 : 4 : 95 : 1
3	72	100	0 : 99 : 0 : 1

Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de acero (Parr) usando 20 mL de tolueno y 5 mL de MeOH a 180°C, durante el tiempo adecuado empleando relaciones de [(dippe)NiH]₂:dpa de 1 : 200, respectivamente.

*Rendimientos determinados en base a CG-EM

Como se observa en la Tabla 7.8, el mejor rendimiento de *trans*-stb se alcanza a 72 h, sin embargo, a 24h la cantidad y selectividad del mismo es suficiente para considerar este tiempo como el óptimo. Adicionalmente, se observa la presencia a nivel de trazas del éter de enol (D) el cual es el producto de adición de metanol sobre la triple ligadura, no obstante, el hecho de que solo aparezca a nivel de trazas es indicativo de que la formación de este producto es completamente desfavorecida cuando se emplean complejos de [Ni(0)].

Efecto del ligante auxiliar (sustituyentes sobre la fosfina)

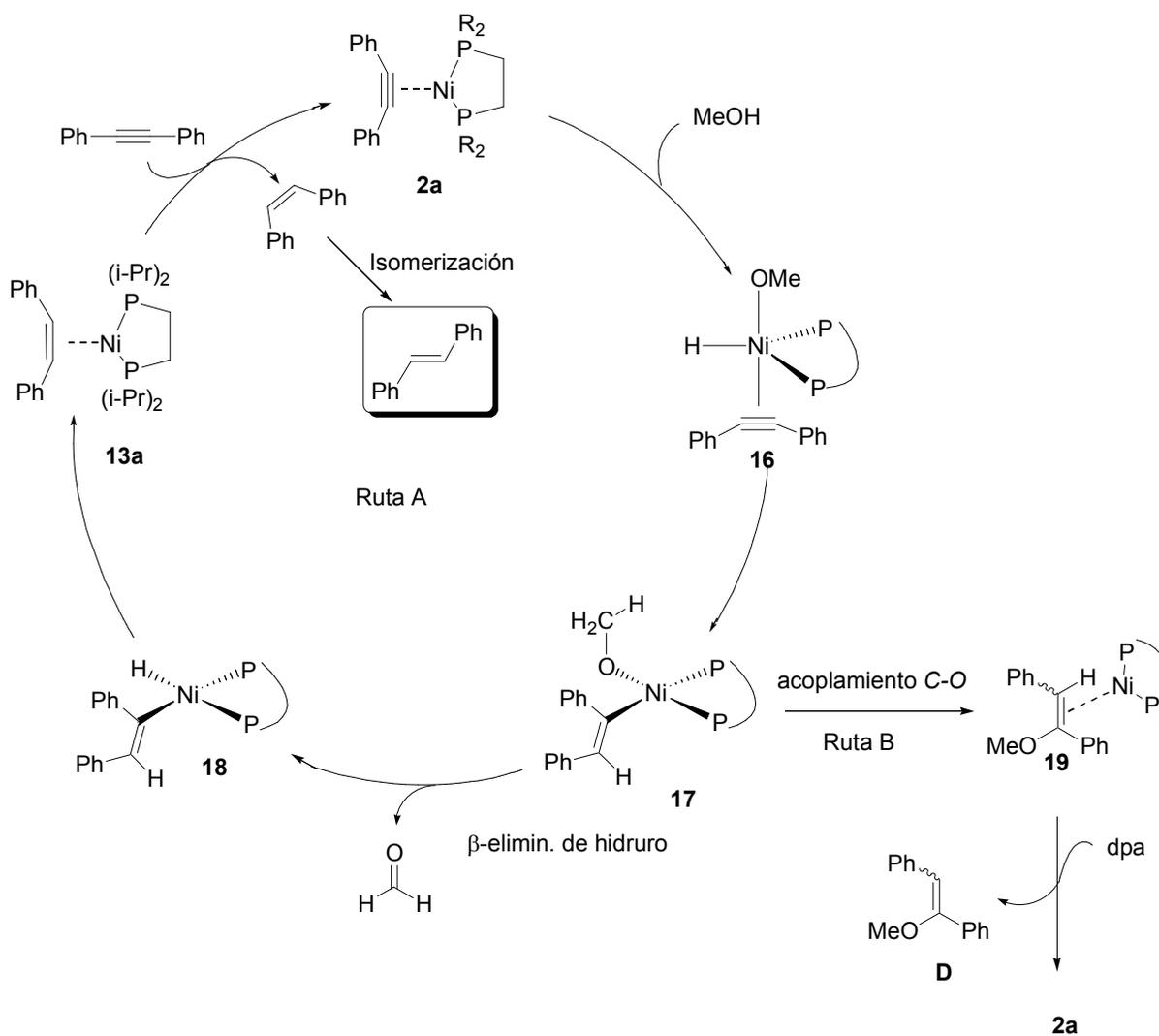
Tabla 7.9.

Exp.	(P-P)	Conv. (%)	A : B : C : D*
1	dippe	95	5 : 5 : 89 : 1
2	dtbpe	1	99 : 1 : 0 : 0

Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de acero (Parr) usando 20 mL de tolueno y 5 mL de MeOH a 180°C, durante 12h empleando relaciones de [(P-P)NiH]₂:dpa de 1 : 200, respectivamente.

*Rendimientos determinados en base a CG-EM

Como se observa en la Tabla 7.9, la reacción con metanol es fuertemente dependiente del impedimento estérico alrededor del centro metálico –fenómeno que se había manifestado en los experimentos a nivel estequiométrico – pues cuando se usan ligantes voluminosos como lo es la dtbpe la reacción solo procede al 1% del producto *cis*-. En el Esquema 7.11 se presenta una propuesta de mecanismo a través del cual procede la reacción de reducción con metanol, adicionalmente se presenta una ruta que explica la formación del éter de enol (**D**).



Esquema 7.11.

Como primer paso se postula la adición oxidativa de metanol al complejo de níquel(0) (**2a**) para formar el complejo hidruro-metoxo de níquel(II) (**16**), en analogía al mecanismo de semireducción con agua. Posteriormente el hidruro del complejo (**16**) se inserta en la triple ligadura para formar el complejo alquénil-metoxo (**17**), y es a partir de este complejo donde se pueden postular dos rutas. La ruta A –y que corresponde a la trayectoria principal de la reacción – implica una reacción de β -eliminación de hidruro para generar formaldehído y un nuevo complejo alquénil-hidruro (**18**), que mediante un proceso de eliminación reductiva genera el complejo de níquel(0) (**13a**) –mismo que contiene al *cis*-stb coordinado, el cual sufre una reacción de desplazamiento por parte de una nueva molécula de dpa para con esto regenerar la especie catalíticamente activa. Por otro lado, si a partir del complejo (**17**) se postula el acoplamiento (C-O) para formar el complejo (**19**) –que contiene al éter de enol (**D**) como ligante –, posteriormente sufre la reacción de desplazamiento por parte del dpa y de esta forma regenera la especie catalíticamente activa (**2a**).

Como se observa en el Esquema 7.11 y en las Tablas 7.8 y 7.9, el producto principal de la reacción es el *trans*-stb, sin embargo mecanísticamente siempre es el producto *cis*- el que se debe formar debido a que se trata de adiciones tipo *cis*. El mecanismo mediante el cual el alqueno se isomeriza será abordado en la siguiente sección.

Mecanísticamente es importante que los complejo (**3a**) o (**13a**), que corresponden a los complejos de níquel(0) con los alquenos *trans* y *cis* coordinados, sufran una reacción de sustitución por parte del dpa para que de esta forma se libere el producto y se regenere el complejo inicial (**2a**) tanto en el mecanismo que opera para la reducción con TES-Agua como para MeOH. Para determinar si esta sustitución es posible se llevó a cabo la reacción independiente entre el complejo (**3a**) y dpa, la cual tiene lugar desde temperatura ambiente y se completa a las 2 horas 100°C formando el complejo (**2a**) y *trans*-stb libre en tolueno-*d*₈ (Figura 7.11).

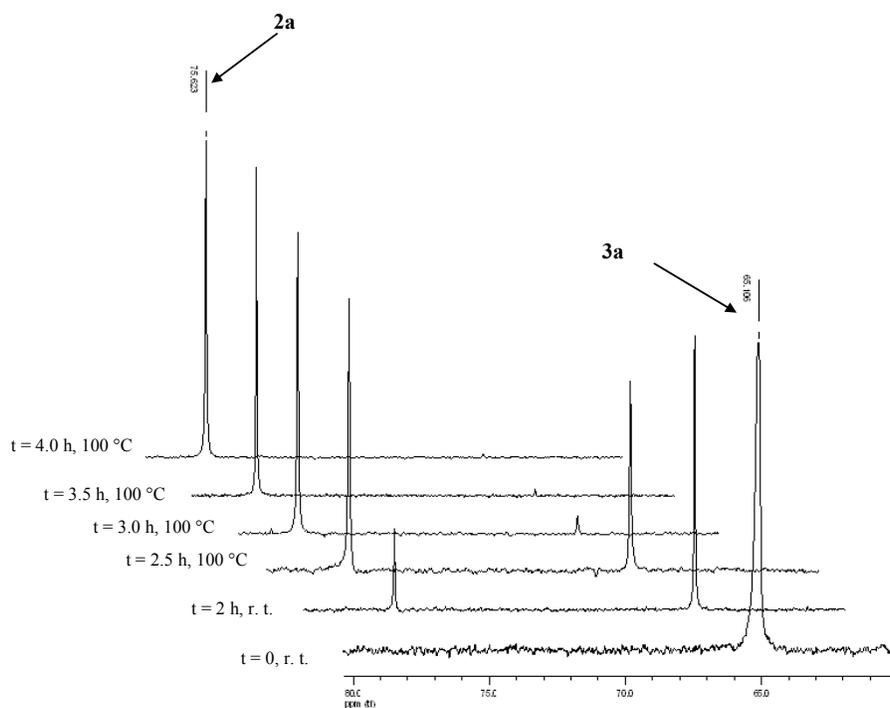
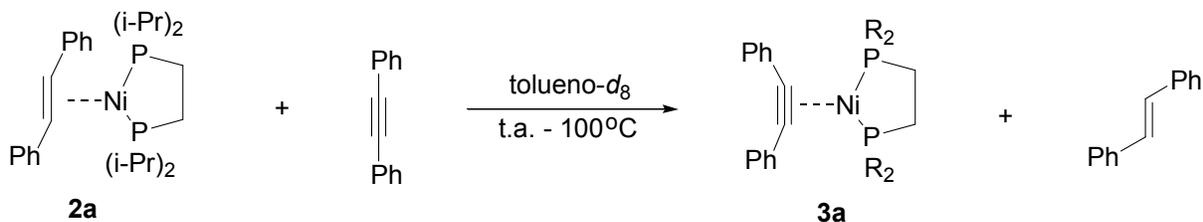


Figura 7.11. Seguimiento en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de **3a** y dpa en tolueno- d_8 .

Como se observa en la Figura 7.11, el complejo inicial (**3a**) da origen al complejo (**2a**) desde temperatura ambiente, lo cual indica la mayor afinidad del fragmento [(dippe)Ni] por los acetilenos que por las olefinas, fenómeno que ya había sido observado para complejos de Pd^0 y que tiene fundamento en el hecho de que los acetilenos son donadores σ mas fuertes, además de que también son mejores aceptores π , por lo que termodinámicamente el enlace M-alquino se ve más favorecido que el enlace M-olefina para metales bajovalentes. En el Esquema 7.12 se ilustra la reacción de sustitución.



Esquema 7.12.

Cabe mencionar que el complejo (**13a**) se espera más reactivo que el (**2a**) a la reacción de desplazamiento, pues el impedimento estérico que impera en el *cis*-stb se manifiesta abruptamente en el complejo, hecho que incluso se ve reflejado en la síntesis independiente del mismo.

Otro punto importante dentro de la reacción de reducción con metanol es la formación de formaldehído, el cual no pudo ser detectado espectroscópicamente debido a que puede adoptar diversas formas poliméricas u oligoméricas insolubles, o incluso coexistir en fase gas en caso de que se encuentre como monómero, no obstante era imperioso demostrar su presencia puesto que se trata del producto de oxidación de la reacción de semihidrogenación. Para determinar su presencia se llevó a cabo la prueba del “Acido cromotrópico”^[51] y que consiste en hacer reaccionar una muestra en la que podrá haber formaldehído, con una solución del ácido 4, 5-dihidróxi-2, 7-naftalendisulfúrico en ácido sulfúrico concentrado, después de calentar la disolución por 4 horas pasa de una disolución color amarilla a una coloración vino y que indica la presencia de formaldehído en la muestra. Esta es una prueba de rutina que se realiza para detectar formaldehído, en la Figura 7.12 se muestran las imágenes de la reacción antes, durante y al final de la prueba del ácido cromotrópico.

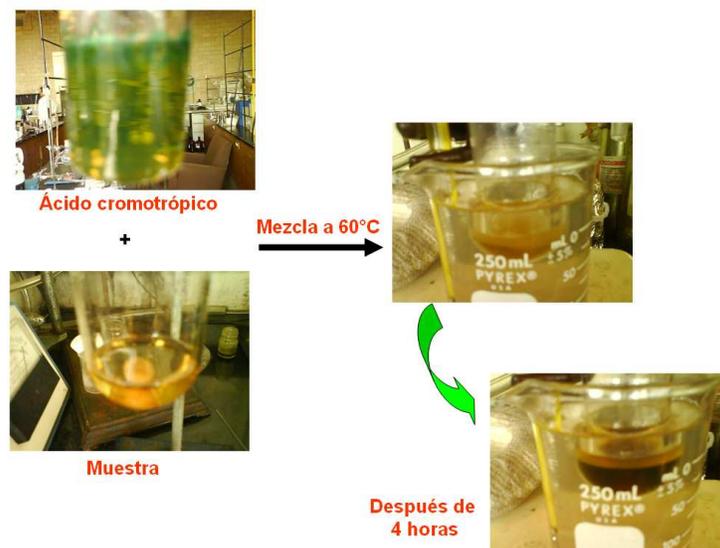
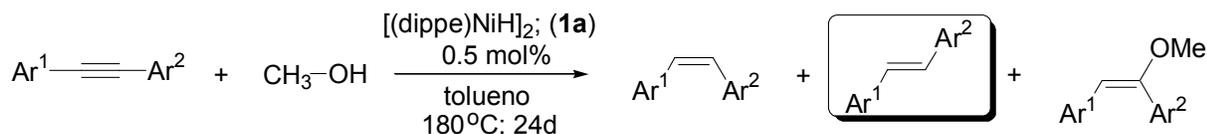


Figura 7.12.

7.4.3. APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SEMIHIDROGENACIÓN CON METANOL A DIVERSOS SUSTRATOS.

Al igual que el sistema TES-Agua, la reacción con metanol también se logró aplicar a la reducción de diversos sustratos los cuales se presentan en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10.



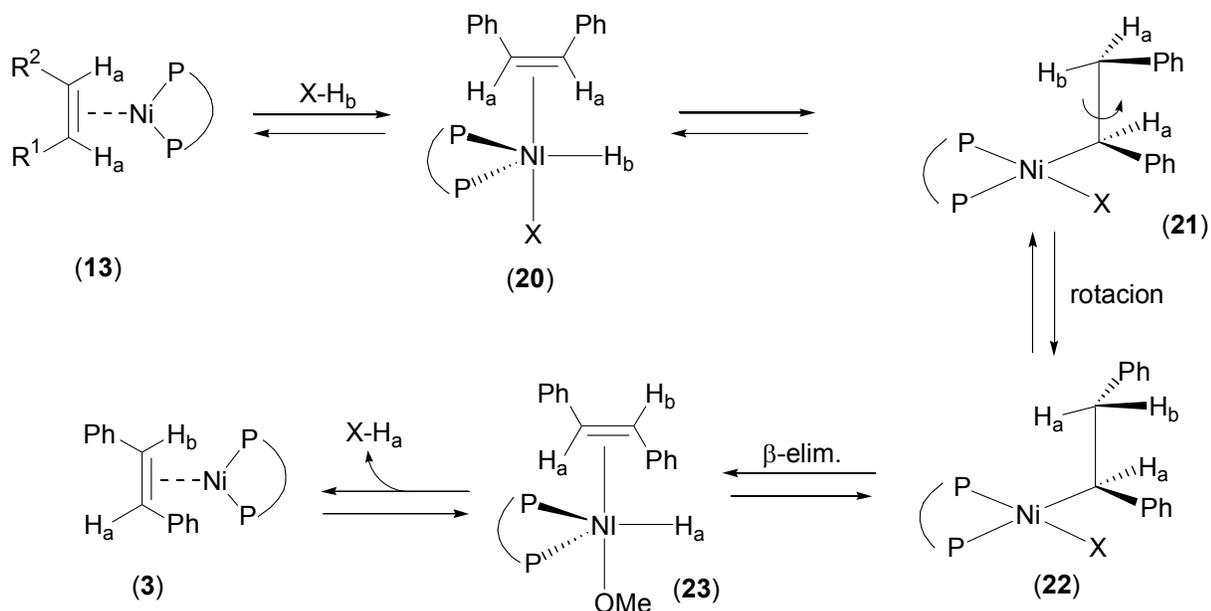
Exp. ^a	A	B	C	D
	Ar ¹	Ar ²	Conv. (%)	A : B : C : D ^b
1	Ph	Ph	100	0 : 4 : 95 ; 1
2	Ph	4-CHO-C ₆ H ₄	100	0 : 0 : 85 ; 15
3	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	91	9 : 1 : 90 ; 0
4	Ph	4-Cl-C ₆ H ₄	100	0 : 1 : 99 ; 0
5	Ph	4'-F-C ₆ H ₄ -4-CO-C ₆ H ₄	94	6 : 14 : 64 ; 16
6	4-MeO-C ₆ H ₄	4-NC-C ₆ H ₄	95	5 : 1 : 83 ; 11
7	4-MeO-C ₆ H ₄	4-CHO-C ₆ H ₄	92	8 : 2 : 72 ; 18

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de acero (Parr) usando 20 mL de tolueno y 5 mL de MeOH a 180°C, durante 24h empleando relaciones de [(dippe)NiH]₂:alquino de 1 : 200, respectivamente. ^b Los rendimientos y la relación de productos fueron determinados en base a CG-EM y ¹H-RMN, tanto el tiempo de retención como los desplazamientos químicos fueron comparados contra los estándares puros de los productos.

Como se observa en la Tabla 7.10, la reacción va dirigida preferentemente a la formación del alqueno *trans*-, también es destacable el hecho de que cuando los alquinos poseen grupos electroattractores sobre el anillo aromático favorecen la formación del éter de enol (D) (exps. 2, 5, 6, 7) lo que puede ser explicado en base al mecanismo de reacción, pues el acoplamiento C-O en la especie (17) (Esquema 7.11) al tratarse de un ataque nucleofílico sobre el grupo alqueno, se ve favorecido cuando este grupo posee grupos electroattractores.

7.5. REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE ALQUENOS

Como ya se ha observado en los procesos de reducción antes descritos, existe la posibilidad de la isomerización del alquino *cis*- –formado en un inicio – al correspondiente *trans*-, y también existe cierta evidencia de que el fragmento metálico juega un papel importante en este proceso, además de que las condiciones de reacción favorecen la formación de uno u otro producto. En el caso del agua se observa que la isomerización ocurre para formar el producto *trans*-, en el sistema TES-Agua solo se obtiene el producto *cis*- a excepción de cuando se forma HCl en el seno de reacción, y en el caso del metanol se obtiene el isómero *trans*-. La isomerización de alquenos es un proceso energéticamente demandante ya que el enlace π no tiene libre giro, por lo que puede rotar solo si se convierte en un enlace σ transitorio, y esto lo puede conseguir fotoquímicamente o en su defecto mediante el empleo de catalizadores a base de metales de transición, pero esa isomerización también esta comprometida seriamente con la presencia de especies X-H que tengan la posibilidad de sufrir reacciones de adición oxidativa pues de ello depende que se consiga obtener el enlace σ C-C necesario para llevar a cabo la rotación del enlace y de esta manera alcanzar la configuración del alqueno mas estable. Existen evidencias teóricas y experimentales de la isomerización de alquenos en presencia de hidrógeno y complejos de Pd(0), en los que el complejo con el *cis*-alqueno coordinado llevan a cabo la isomerización mediante una secuencia de reacciones adición oxidativa - inserción de hidruro - rotación - β eliminación de hidruro - eliminación reductiva en un proceso catalizado por el metal y el enlace H-H.^[52] Un proceso de esta naturaleza se puede aplicar a los complejos de Ni(0) y especies del tipo X-H que también pueden dar origen a la misma secuencia de reacciones, que culminan en la formación de los productos observados en cada sistema. En el Esquema 7.13 se presenta la secuencia de reacciones que posiblemente están involucradas en la reacción de isomerización de alquenos.

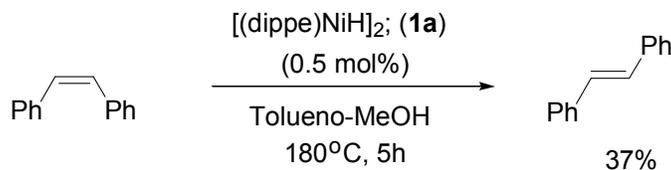


Esquema 7.13.

Primeramente el complejo (13) sufre una reacción de adición oxidativa de la especie X-H_a (los hidrógenos han sido etiquetados como a y b para el correcto seguimiento y destino final de los mismos) para generar el hidruro (20), posteriormente este hidruro se inserta en el doble enlace para formar el alquil-Ni(II) (21), especie en la que es posible rotar el enlace C-C para generar un conformero termodinámicamente más estable (22) –puesto que los grupos R¹ y R² ocupan posiciones alternadas – y que mediante una β-eliminación de hidruro se regenera el complejo hidruro-Ni(II) con la olefina coordinada, pero ahora en configuración *trans*- (23), y finalmente mediante una eliminación reductiva se regenera la especie X-H y se forma el complejo (3).

La participación del centro metálico en las reacciones de reducción con agua, TES-Agua y metanol se hace evidente puesto que cuando se utilizan ligantes voluminosos sobre el metal tanto la reducción como la isomerización se ven inhibidas. Con el objetivo de verificar que la isomerización de *cis*-stb se lleva a cabo en presencia de metanol se decidió llevar a cabo el experimento partiendo de este sustrato y 0.5 mol% del precursor catalítico (1a) observando que después de 5 horas a 180°C

se obtiene el 37% del *trans*-stb. Resultado que corrobora que tanto el metal como el metanol están involucrados en la isomerización (Esquema 7.14 y Figura 7.13).



Esquema 7.14.

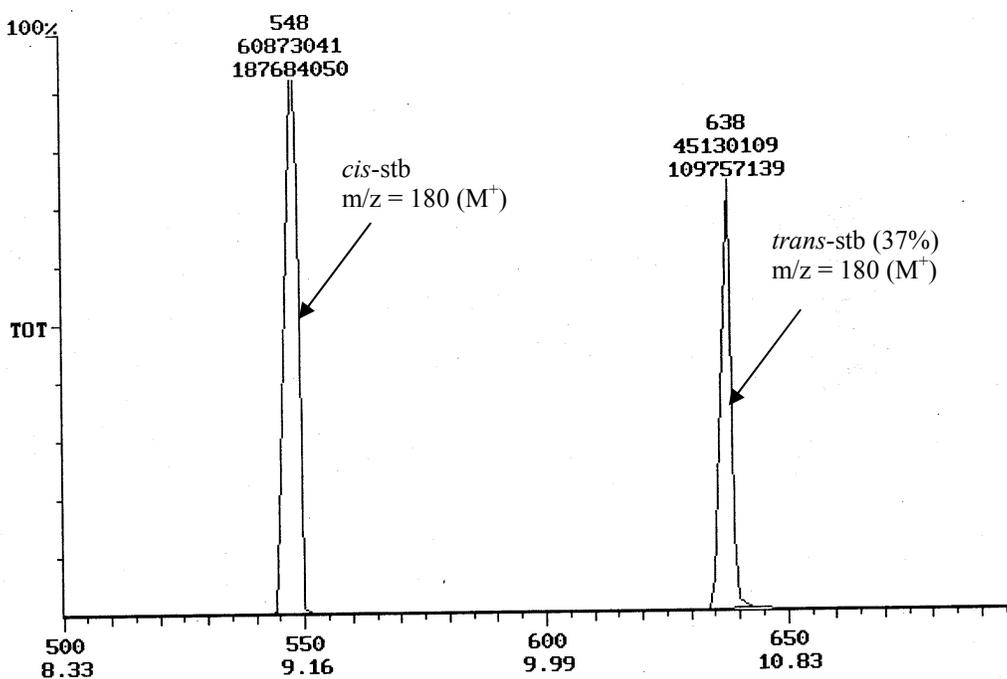


Figura 7.13. Cromatograma de la reacción de isomerización de *cis*-stb con metanol.

Esta misma reacción se estudió con agua de la que se observó que la isomerización es mucho más lenta pues solo se obtiene el 7% del *trans*-stb después de 24h de reacción, lo cual explica que en el sistema TES-Agua solo se obtenga el *cis*-stb, no obstante en las reacciones que se llevan a cabo solamente con agua se obtiene el *trans*-stb debido a que la carga de metal es mucho mayor lo que favorece la isomerización. Por otro lado en el caso del alquino 4-Cl-C₆H₄-C≡C-C₆H₅ que se reduce mediante el sistema TES-Agua (exp. 4, Tabla 7.10) se obtiene el *trans*-alqueno debido a la

presencia de HCl que favorece la isomerización el derivado *cis*- mediante el mecanismo previamente descrito. Estos mismos factores influirán en la isomerización de alquenos empleando los sistemas que se presentan más adelante.

De los procesos hasta ahora descritos se puede resumir que son metodologías selectivas hacia la semihidrogenación, sin el suministro externo de dihidrógeno, pues en su lugar se emplean moléculas pequeñas capaces de transferirlo a los sustratos a reducir, se toleran una gran variedad de grupos funcionales y se reducen alquinos que usualmente son difíciles de reducir por tratarse de alquinos internos sustituidos con grupos aromáticos, no obstante las temperaturas empleadas son bastante altas lo que impide que se puedan ensayar estas metodologías en alquinos sensibles a la temperatura como lo son alquinos terminales los cuales rápidamente descomponen en estas condiciones. Por tal motivo, se decidió desarrollar metodologías empleando moléculas capaces de transferir hidrógeno en condiciones relativamente más suaves y para dicho fin se evaluó la reactividad de algunos derivados de boro que como agentes reductores, y que no han mostrado reactividad frente a insaturaciones no polares como lo son los alquinos.

7.6. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (2) FRENTE AL ADUCTO AMINO-BORANO (AB)

Como antes ya se mencionó, el amino-borano (AB) es la molécula pequeña con mayor contenido de hidrógeno (19.6 %w), y por lo que resulta importante el estudio de su reactividad para la liberación de dihidrógeno, o para su aplicación como agente reductor de moléculas orgánicas. En general los boranos han sido empleados para la reducción de insaturaciones no polares tales como aldehídos, cetonas e iminas, sin embargo, muy pocos reportes indican que este tipo de sustratos puedan ser aplicados exitosamente a la reducción de insaturaciones no polares tales como alquenos y alquinos. En esta sección se describirá el estudio de la reactividad de AB frente a diversos alquino en condiciones de reacción relativamente suaves, mismas que se investigaron a nivel estequiométrico y catalítico.

7.6.1. ENSAYOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Cuando el complejo [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (**2a**) se preparó *in situ* partiendo de 1 equiv. de dimero de hidruros de níquel (**1a**) y 2 equiv. de dpa en THF- d_8 , se observó en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN que en la mezcla inicial se forman dos complejos, el esperado (**2a**) (80.9 ppm) y el complejo alquino puente $\{[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C, C-dpa})\}$ (**24a**) (61.7 ppm), el cual eventualmente se convierte en el complejo (**2a**) en presencia del alquino libre residual a temperatura ambiente o mediante un ligero calentamiento para dar un único complejo (Figura 7.14).

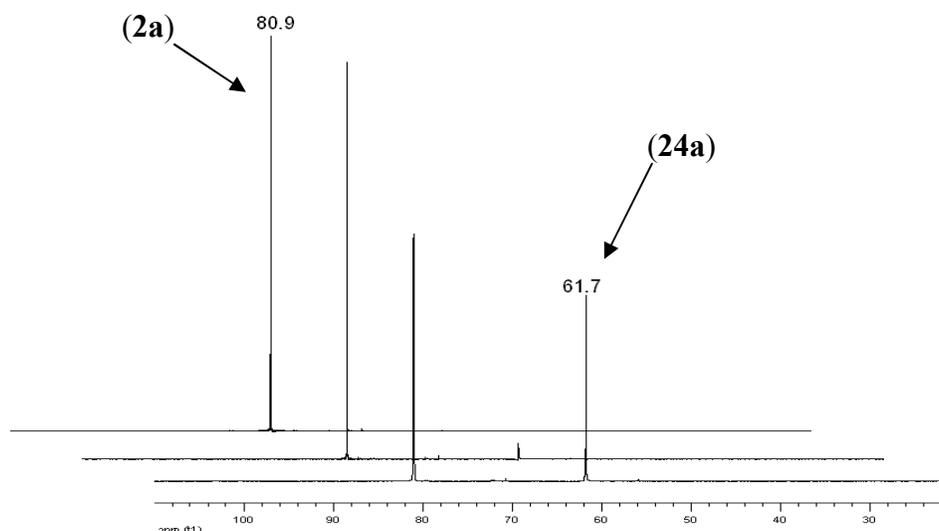
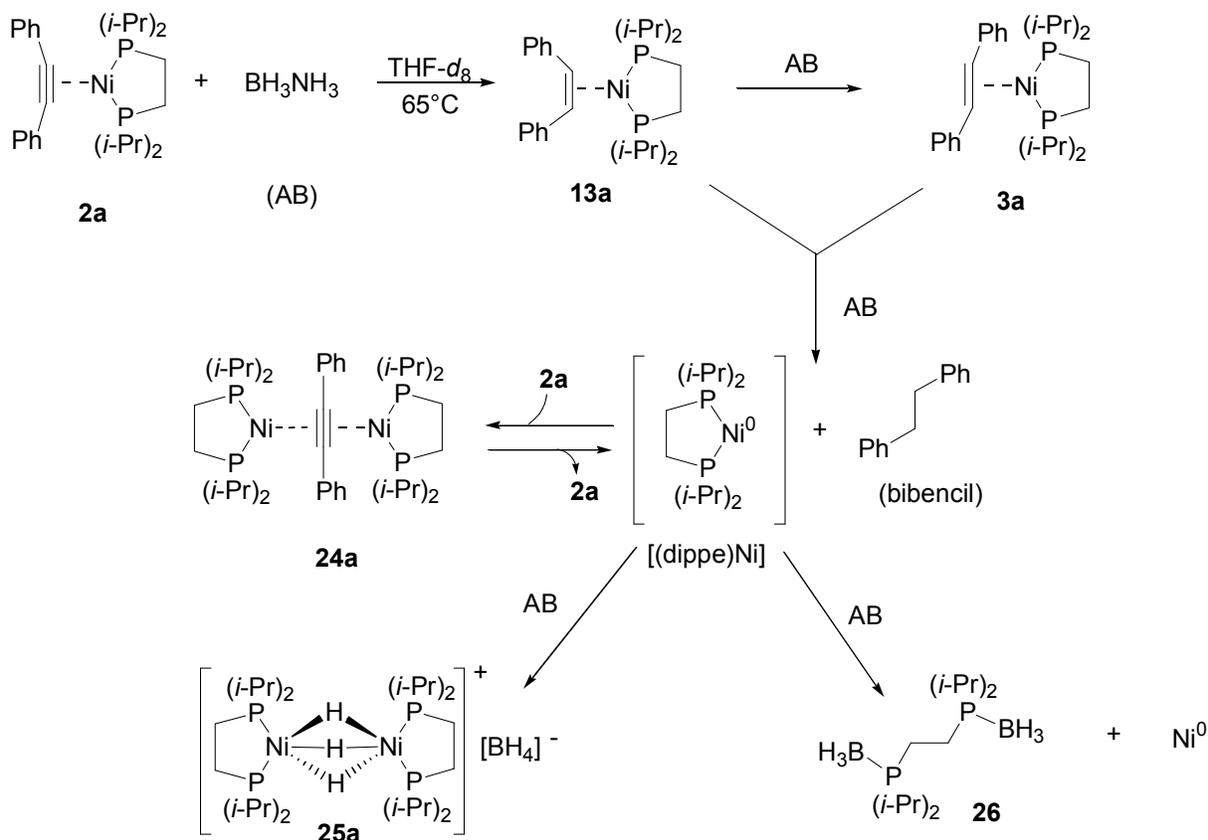


Figura 7.14. Seguimiento en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción a temperatura ambiente de dpa con (1a) en THF- d_8 .

Una vez confirmada la presencia del complejo (2a) se agregó un equivalente de AB a la mezcla de reacción y se calentó a 65°C durante 11 horas, al término de este tiempo se encontró que todo el AB se había consumido (corroborado mediante $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR), también se observó la formación de los complejos (3a) y (13a) (^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR). Adicionalmente a estos complejos se observó la formación del complejo alquino puente (24a) y bibencil. En particular la presencia de bibencil es importante pues es la primera vez que se observa el producto de sobre-reducción de dpa, adicionalmente la reaparición del complejo (24a) da cuenta de que el fragmento [(dippe)Ni] que se libera una vez que el dpa se ha sobre-reducido se coordina a la única especie que cuenta con la posibilidad de coordinarse que en este caso es el complejo inicial (2a). Es de hacer notar que a este tiempo de reacción aun existe complejo de partida (2a) y (24a), por lo que fue necesario agregar un equivalente más de AB y calentar a la misma temperatura por 8 horas adicionales; después de este tiempo tanto el complejo (2a) como el complejo (24a) se consumieron por completo dando como resultado 42% de (3a), 26% de (13a) y 32% de bibencil (Esquema 7.15).



Esquema 7.15.

Como se muestra en el Esquema 7.15, el exceso de AB permite la formación de bibencil, siendo el destino final del fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ el trihidruro puente $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-H})_3][\text{BH}_4]$ (**25a**), el aducto fosfino-borano $[(\text{BH}_3)(i\text{-Pr})_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(i\text{-Pr})_2(\text{BH}_3)]$ (**26**) y níquel metálico. A continuación se presentan los espectros de resonancia magnética multinuclear de esta reacción, en los que se asignan todas las especies observadas.

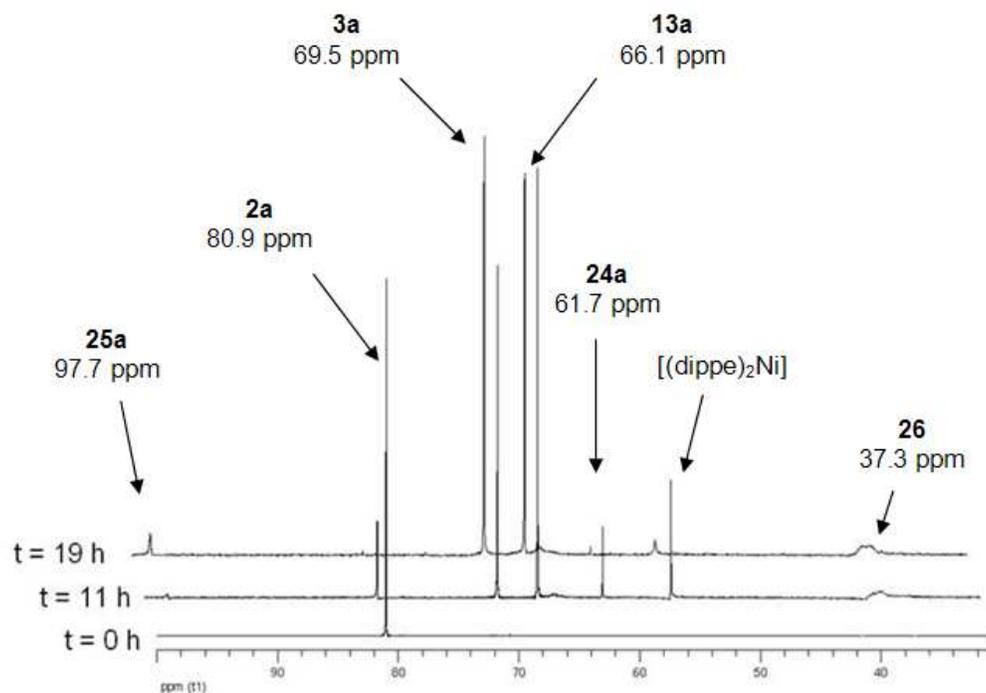


Figura 7.15. Seguimiento en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de (2a) con AB a 65°C durante 19h en $\text{THF-}d_8$.

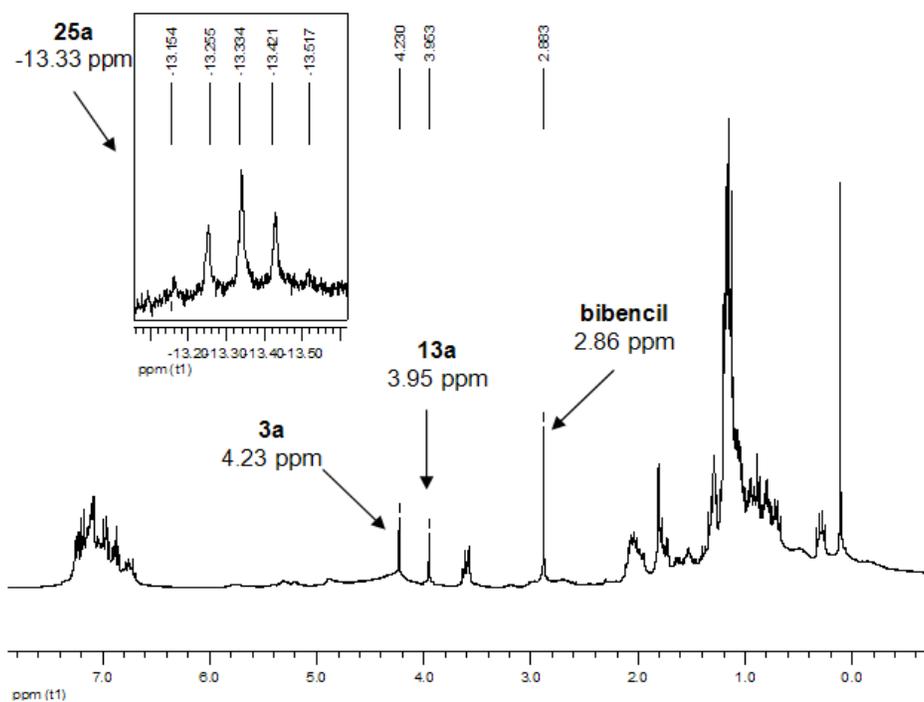


Figura 7.16. ^1H -RMN al final de la reacción de (2a) con AB en $\text{THF-}d_8$.

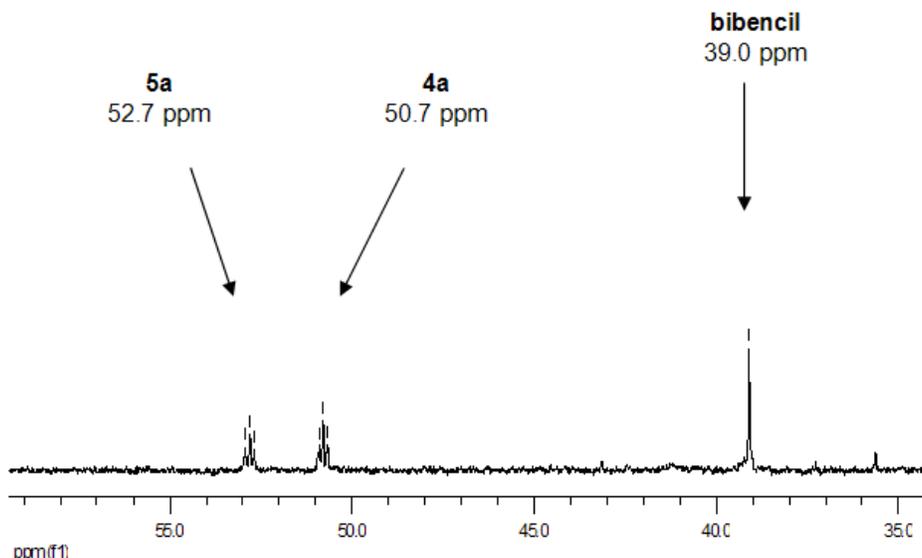


Figura 7.17. Expansión del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN al final de la reacción de (2a) con AB en $\text{THF-}d_8$.

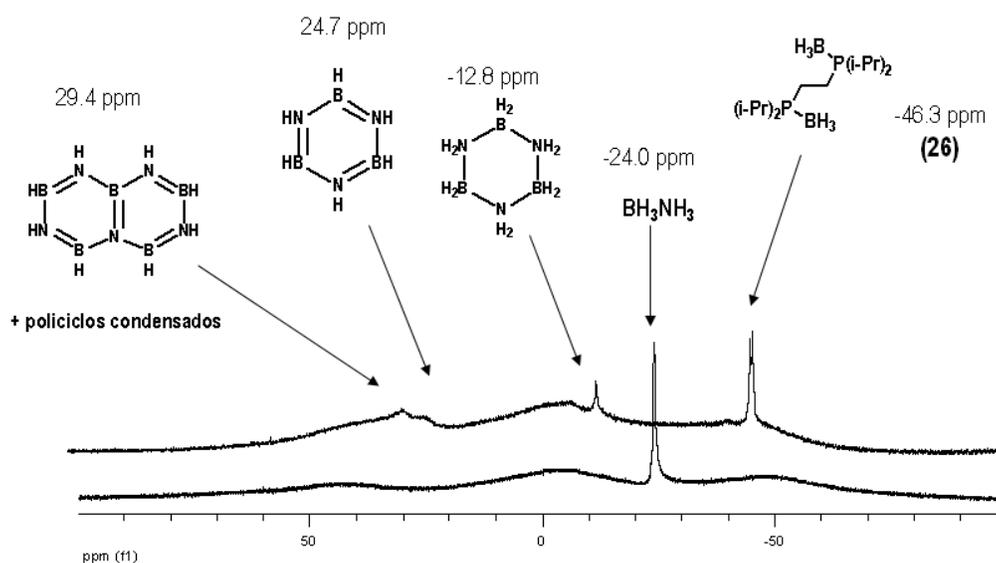


Figura 7.18. Seguimiento mediante $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de (2a) con AB en $\text{THF-}d_8$.^[14]

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 7.15) se observa primeramente la formación del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}, C\text{-}cis\text{-stb})]$ (13a) el cual evoluciona a la formación del análogo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}, C\text{-}trans\text{-stb})]$ (3a) y bibencil, el cual es observable en el espectro de ^1H como una señal simple en 2.86 ppm y en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ como una señal simple en 39 ppm (Figuras 7.16 y 7.17). El

complejo alquino puente $\{[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}, \text{C-dpa})\}$ (**24a**) solo se forma transitoriamente, pues se consume al final de la reacción (Fig. 7.15). El destino final del fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$ en esta reacción es el complejo triple puente por hidruros $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-H})_3][\text{BH}_4]$ (**25a**) que aparece como una señal simple en 97.7 ppm en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Fig. 7.15), y como una señal quintuple centrada en -13.3 ppm en el espectro de ^1H (Fig. 7.16). Este compuesto ya había sido previamente sintetizado por lo que solo se compararon las señales obtenidas en esta reacción con las del complejo reportado.^[53] El fragmento de níquel(0) también puede descomponerse en Ni(0) y fosfina libre la cual en presencia de AB reacciona para formar el aducto $[(\text{BH}_3)(i\text{-Pr})_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(i\text{-Pr})_2(\text{BH}_3)]$ (**26**) y que aparece como una señal doble ancha centrada en 37.3 ppm en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. 7.15), y como una señal doble centrada en -46 ppm en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (Fig. 7.18). Adicionalmente se determinó el destino final del AB como sus especies cíclicas saturadas e insaturadas las cuales se muestran en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (Fig. 7.18).

El aducto fosfino-borano se sintetizó independientemente, con el objetivo de corroborar los datos espectroscópicos de la reacción de (**2a**) con AB, para lo cual se hizo reaccionar la fosfina $(i\text{-Pr})_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(i\text{-Pr})_2$ con AB en una relación 1:2.5 respectivamente en THF- d_8 a 65°C durante 4h, observando la formación del aducto (**26**) como producto de la reacción y cuyos datos espectroscópicos en $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN corresponden a los obtenidos en la reacción de (**2a**) (Figuras 7.15 y 7.18). Adicionalmente en la reacción de reducción de **2a** no se observó la formación de dihidrógeno por lo cual se postula que esta reacción se lleva a cabo mediante un mecanismo de transferencia de hidrógeno, más que de un proceso de deshidrogenación-hidrogenación como se reportó previamente para la reducción de ciclohexeno con derivados de AB.

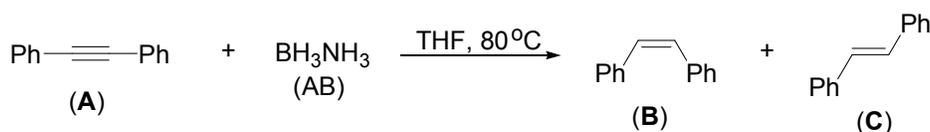
7.6.2. ENSAYOS CATALÍTICOS

Una vez establecida la reactividad del complejo (2) a nivel estequiométrico –además de determinar las especies que participan en la reacción – se procedió a evaluar la reactividad de estos complejos a nivel catalítico, analizando el efecto que tienen las variables tiempo, temperatura, disolvente y ligante auxiliar sobre el transcurso de la reacción.

REACCIONES DE OPTIMIZACIÓN

Efecto del tiempo

Tabla 7.11.



Exp. ^a	Tiempo (h)	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	12	100	0 : 98 : 2
2	16	100	0 : 94 : 6
3	24	100	0 : 89 : 11
4	72	100	0 : 75 : 25

^aTodas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlenk utilizando THF como disolvente durante el tiempo adecuado a 80°C usando relaciones de dpa:AB:1a de 200:200:1. ^bLas conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

Como se observa en la Tabla 7.11, a las 12 horas de reacción se tiene un 100% de conversión y un 98% de selectividad hacia el *cis*-stb (exp. 1, Tabla 7.11), y conforme se avanza en el tiempo comienza a aparecer el producto de isomerización (*trans*-stb).

Efecto de la temperatura

Tabla 7.12.

Exp. ^a	Temperatura (°C)	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	40	14	86 : 14 : 0
2	60	100	0 : 82 : 18
3	80	100	0 : 75 : 25

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlenk utilizando THF como disolvente durante el 72 a la temperatura adecuada usando relaciones de dpa:AB:**1a** de 200:200:1. ^b Las conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

Aunque la reacción comienza desde los 40°C esta procede lentamente, completándose a 60°C y con una selectividad de 82% del producto *cis*-, teniendo mayor porcentaje de producto de isomerización a 80°C.

Efecto del disolvente

Tabla 7.13.

Exp. ^a	Disolvente	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	THF	100	0 : 75 : 25
2	1, 4-Dioxano	100	0 : 83 : 17
3	Tolueno	100	0 : 82 : 18
4	Metanol	100	0 : 14 : 86
5	Acetonitrilo	96	4 : 90 : 6

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlenk utilizando el disolvente adecuado durante 72h a 80°C usando relaciones de dpa:AB:**1a** de 200:200:1. ^b Las conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

Quizás la variable que tiene mayor efecto sobre la reducción de alquinos con AB es el disolvente, pues de este depende que se obtenga preferentemente uno u otro isómero. En disolventes como THF, 1, 4-dioxano y tolueno la reactividad va encaminada hacia la formación preferente del *cis*-stb, sin embargo, cuando se emplea un disolvente polar prótico como el metanol el producto principal es el *trans*-stb (exp. 4 Tabla 7.13), lo que puede ser explicado con los argumentos previamente discutidos para la reducción con metanol, y que implican que el metanol lleve a cabo la isomerización del *cis*- al correspondiente *trans*-stb mediante el mecanismo descrito en el esquema

7.13 –cabe aclarar que a 80°C el metanol no funciona como agente de transferencia de hidrógeno por lo que se descarta que en esta reacción sea el responsable de llevar a cabo la reducción –. Por otro lado, el acetonitrilo inhibe la isomerización, puesto que es el disolvente en el que se obtiene con mayor selectividad el *cis*-stb (exp.5 Tabla 7.13), adicionalmente se observa materia prima residual lo que implica que el acetonitrilo esta fungiendo como ligante temporal sobre el fragmento [(dippe)Ni] evitando así la coordinación del *cis*-stb para ser isomerizado y compite por la coordinación con el centro metálico una vez que existe muy poca cantidad de dpa mediante la formación del complejo [(dippe)Ni(η^2 -C, N-acetonitrilo)] (**10**).

Efecto del ligante auxiliar

Tabla 7.14.

Exp. ^a	Ligante auxiliar	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	dippe	100	0 : 75 : 25
2	dtbpe	100	0 : 91 : 9

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlenk utilizando THF como disolvente durante 72h a 80°C usando relaciones de dpa:AB:[(P-P)NiH]₂ de 200:200:1. ^b Las conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

Nuevamente se corrobora el argumento de que ligantes auxiliares voluminosos como el dtbpe (exp 2. Tabla 7.14) inhiben la isomerización, pues se obtiene el producto *cis*- en 91% de selectividad con respecto al 75% de selectividad que se obtiene cuando se emplea dippe como ligante auxiliar (exp. 1, Tabla 7.14). Es destacable el hecho de que en este sistema el dtbpe si permitió la actividad del centro metálico, a diferencia de cuando se llevo a cabo la reacción con TES-Agua y metanol como agentes de transferencia de hidrogeno. Cabe señalar que en ninguno de los experimentos ensayados a nivel catalítico se observó la formación del producto de sobre-reducción –bibencil –, lo que sugiere que este se forma solo con un exceso de metal, adicionalmente en condiciones catalíticas se obtienen los alquenos *cis*- o *trans*- con mayor selectividad que cuando se realizó la reacción a nivel

estequiométrico. Adicionalmente, tampoco se observó la formación de hidrogeno gas ni la generación de presión importante dentro del Schlenk lo que sugiere nuevamente que la semihidrogenación procede mediante un mecanismo de transferencia de hidrógeno.

7.6.3. APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SEMIHIDROGENACIÓN CATALÍTICA CON AB A DIVERSOS SUTRATOS

Una vez determinadas las mejores condiciones para la obtención de *cis*- o *trans*- alquenos, estas se aplicaron para la reducción de diversos sustratos (tabla 7.15).

Tabla 7.15.

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{—}\equiv\text{—R}^2 \\
 \text{(A)}
 \end{array}
 + \text{BH}_3\text{NH}_3 \text{ (AB)} \xrightarrow[\text{"condiciones"}]{\begin{array}{c} [(\text{dippe})\text{NiH}]_2; \text{(1a)} \\ (0.5 \text{ mol}\%) \end{array}} \begin{array}{c} \text{R}^1\text{—}\text{C}=\text{C}\text{—R}^2 \\ \text{(B)} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}^1\text{—}\text{C}=\text{C}\text{—R}^2 \\ \text{(C)} \end{array}$$

Exp. ^a	Alquino	Condiciones	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	R ¹ = 4-MeO-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	MeOH, 72h, 80°C	100	0 : 2 : 98
2	R ¹ = 4-MeO-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	THF, 24h, 80°C	81	19 : 72 : 9
3	R ¹ = 2-F-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	MeOH, 72h, 80°C	99	1 : 77 : 22
4	R ¹ = 2-F-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	THF, 24h, 80°C	94	6 : 92 : 2
5 ^c	R ¹ = 4-CHO-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	MeOH, 72h, 80°C	100	0 : 100 : 0
6	R ¹ = C ₆ H ₅ R ² = Me	MeOH, 72h, 80°C	100	0 : 0 : 100
7	R ¹ = C ₆ H ₅ R ² = H	MeOH, 24h, 80°C	100	0 : 100
8	R ¹ = C ₆ H ₅ R ² = H	THF, 24h, 80°C	97	3 : 97
9	R ¹ = 4-MeO-C ₆ H ₄ R ² = H	MeOH, 24h, 80°C	100	0 : 100
10	R ¹ = 4-MeO-C ₆ H ₄ R ² = H	THF, 24h, 80°C	100	0 : 100

^aTodas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlenk a las condiciones adecuadas usando relaciones de alquino:AB:1a de 200:200:1. ^b Las conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM y fueron comparados contra estándares puros. ^c El grupo CHO fue reducido a CH₂-OH.

La metodología de reducción con AB se aplicó exitosamente sobre diversos sustratos, teniendo la posibilidad de obtener preferentemente uno u otro alqueno de acuerdo a las condiciones empleadas para cada reacción. Las reacciones en THF dieron preferentemente el *cis*-alqueno mientras que las reacciones en metanol dieron preferentemente el *trans*-alqueno para los alquinos internos. Mediante esta metodología fue posible reducir alquinos terminales –hecho que no había sido posible mediante las metodologías antes descritas – en buenos rendimientos y tiempos no superiores a 24h tanto para MeOH como para THF (exp. 7-10, Tabla 7.15). Cuando se encuentra un grupo susceptible de ser reducido con AB como lo es el grupo formilo, este también se reduce al correspondiente aril-metanol (exp. 5, Tabla 7.15).

7.6. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (2) FRENTE A BOROHIDRURO DE SODIO (SBH)

Uno de los principales inconvenientes de emplear AB como agente reductor es que es un compuesto actualmente costoso, sin embargo se está desarrollando métodos de síntesis rentables con lo que eventualmente irá disminuyendo su costo, no obstante, el objetivo de este trabajo es desarrollar metodologías rentables que pudieran aplicarse a la semihidrogenación estereoselectiva de alquinos, para lo cual se decidió ensayar la reactividad de un derivado de boro mucho más económico como lo es el borohidruro de sodio (SBH) encontrando los siguientes resultados.

7.6.1. ENSAYOS DE OPTIMIZACIÓN A NIVEL CATALÍTICO

Cuando se realizó la reacción entre dpa y SBH en presencia de 0.5 mol% del precursor catalítico [(dippe)NiH]₂ en THF no se observó conversión ni evolución de H₂, sin embargo, cuando esta misma reacción se lleva a cabo en una mezcla THF-MeOH inmediatamente se observa la liberación de dihidrógeno ya que la reacción procede en la presencia del disolvente prótico. Para esta reacción se evaluó el efecto del tiempo, la temperatura, el ligante auxiliar y la cantidad de SBH

Efecto del tiempo

Tabla 7.16.

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{—}\equiv\text{—R}^2 \\
 \text{(A)}
 \end{array}
 + \text{NaBH}_4 \xrightarrow[\text{THF-MeOH 1:1}]{\begin{array}{c} \text{[(dippe)NiH]}_2; \text{(1a)} \\ \text{(0.5 mol\%)} \end{array}}
 \begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{—CH=CH—R}^2 \\
 \text{(B)}
 \end{array}
 + \begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{—CH=CH—R}^2 \\
 \text{(C)}
 \end{array}$$

(SBH)

Exp. ^a	Tiempo (h)	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	6	92	8 : 85 : 7
2	18	99	1 : 91 : 8
3	72	100	0 : 3 : 97

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlek con sello rotaflo[®] para alto vacío utilizando una mezcla de THF:MeOH 1:1 a 80°C durante el tiempo adecuado usando relaciones de dpa:SBH:1a de 200:400:1. ^b Las conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

Claramente el efecto del tiempo es determinante para la formación de las olefinas *cis*- o *trans*- teniéndose a tiempos cortos el *cis*-stb (exp. 1, Tabla 7.16) y a tiempos largos el isómero *trans*- (exp. 3, Tabla 7.16).

Efecto de la temperatura

Tabla 7.17.

Exp. ^a	Temperatura (°C)	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	20	5	95 : 5 : 0
2	55	79	21 : 78 : 1
3	80	99	1 : 91 : 8

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlek con sello rotaflo[®] para alto vacío utilizando una mezcla de THF:MeOH 1:1 a la temperatura adecuada durante 72h usando relaciones de dpa:SBH:1a de 200:400:1. ^b Las conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

Aunque la reacción comienza desde temperatura ambiente (exp. 1, Tabla 7.17) la mejor conversión y selectividad se obtiene cuando la reacción se lleva a cabo a 80°C (exp. 3, Tabla 7.17).

Efecto del ligante auxiliar

Tabla 7.18.

Exp. ^a	Ligante Auxiliar	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	dippe	100	0 : 4 : 96
2	dtbpe	100	0 : 100 : 0

^aTodas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un Schlek con sello rotaflo[®] para alto vacío utilizando una mezcla de THF:MeOH 1:1 a 80°C durante 72h usando relaciones de dpa:SBH:[(P-P)NiH]₂ de 200:400:1. ^bLas conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

Nuevamente el ligante auxiliar juega un papel muy importante en el proceso, pues en este sistema la fosfina con sustituyentes *t*-Bu (exp.2 Tabla 7.18) impide completamente la isomerización permitiendo obtener solamente el *cis*-stb .

Efecto de la relación dpa:SBH

Tabla 7.19.

Exp. ^a	dpa:SBH	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	1.0:1.0	80	20 : 77 : 3
2	1.0:1.2	87	13 : 82 : 5
3	1.0:1.4	98	2 : 79 : 19
4	1.0:1.7	100	0 : 32 : 68
5	1.0:2.0	100	0 : 4 : 96

^aTodas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlek con sello rotaflo[®] para alto vacío utilizando una mezcla de THF:MeOH 1:1 a 80°C durante 72h usando relaciones de dpa:**1a** de 200: 1. ^bLas conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

La cantidad de SBH empleada puede dirigir la estereoquímica de la reacción, pues cuando se usa una relación 1:1 de dpa:SBH se obtiene preferentemente el alqueno *cis*- y cuando se usa una relación 1:2 de dpa:SBH respectivamente se obtiene preferentemente el isómero *trans*-.

Esto puede ser racionalizado en el sentido de que existe una mayor cantidad de hidrógeno cuando se emplea la relación 1:2, y el exceso de hidrógeno puede favorecer la isomerización de la olefina mediante el mecanismo descrito en el esquema 7.13, y donde la especie X-H corresponde al H-H para este sistema.

7.6.2 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SEMIHIDROGENACIÓN CON SBH A DIVERSOS SUSTRATOS

Una vez establecidas las variables que dirigen el proceso de semihidrogenación con SBH, se aplicó esta metodología a la semihidrogenación de diversos sustratos (Tabla 7.20).

Tabla 7.20.

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{---}\equiv\text{---}\text{R}^2 \\
 \text{(A)}
 \end{array}
 + \text{NaBH}_4 \text{ (SBH)} \xrightarrow[\text{THF-MeOH 1:1}]{\text{[(dippe)NiH]}_2; \text{(1a) (0.5 mol\%)}}
 \begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}\text{R}^2 \\
 \text{(B)}
 \end{array}
 + \begin{array}{c}
 \text{R}^1\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}\text{R}^2 \\
 \text{(C)}
 \end{array}$$

Exp. ^a	Alquino	Conversión (%) ^b	A : B : C
1	R1 = 4-MeO-C ₆ H ₄ R2 = C ₆ H ₅	100	0 : 4 : 96
2	R1 = C ₆ H ₅ R2 = Me	100	0 : 0 : 100
3	R1 = C ₆ H ₅ R2 = H	100	0 : 0 : 100

^aTodas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un schlek con sello rotaflo[®] para alto vacío utilizando una mezcla de THF:MeOH 1:1 a 80°C durante 72h usando relaciones de dpa:SBH:1a de 200:400:1. ^b Las conversiones fueron determinadas en base a ¹H-RMN y CG-EM.

Con estos resultados, es como se presentan varias metodologías para la semihidrogenación selectiva de alquinos empleando diversas moléculas pequeñas y amigables con el medio ambiente. Procesos que son catalizados por complejos de níquel los cuales mostraron alta actividad y selectividad hacia estos procesos, además de haber estudiado a detalle los factores que controlan la quimio- regio- y estereoselectividad de los procesos desarrollados. Adicionalmente, se consiguió aplicar la metodología de semihidrogenación de alquinos con agua a un proceso de hidrodefluorinación (HDF) el cual se describe en la siguiente sección.

7.8. REACCIONES DE SEMIHIDROGENACIÓN-HIDRODEFUORINACIÓN DE ALQUINOS FLUORADOS CON COMPLEJOS DE NÍQUEL

La hipótesis de trabajo se relaciona con la posibilidad de emplear el fragmento [(dippe)Ni] como un posible catalizador de la reacción de adición de agua o metanol sobre triples ligaduras para obtener las correspondientes cetonas o éteres de enol respectivamente, sin embargo se observó que en ninguna de las reacciones ensayadas con estas moléculas se formaron dichos compuesto y en su lugar solo se obtuvieron los productos de reducción, lo que nos llevó a suponer que si se colocaba un grupo electroattractos sobre la triple ligadura, se favorecería la reacción de adición, efecto que no se manifestó de tal forma, y en su lugar solo se incrementó la reactividad de este sustrato hacia la semihidrogenación del alquino (Esquema 7.5). Se procedió a introducir átomos de flúor sobre uno de los anillos aromáticos del dpa, con lo que se modifica la distribución de la densidad electrónica sobre la triple ligadura y eventualmente favorecer la reacción de adición de agua, para lo cual se prepararon los complejos de níquel(0) con alquinos fluorados que se muestran en la Figura 7.19.

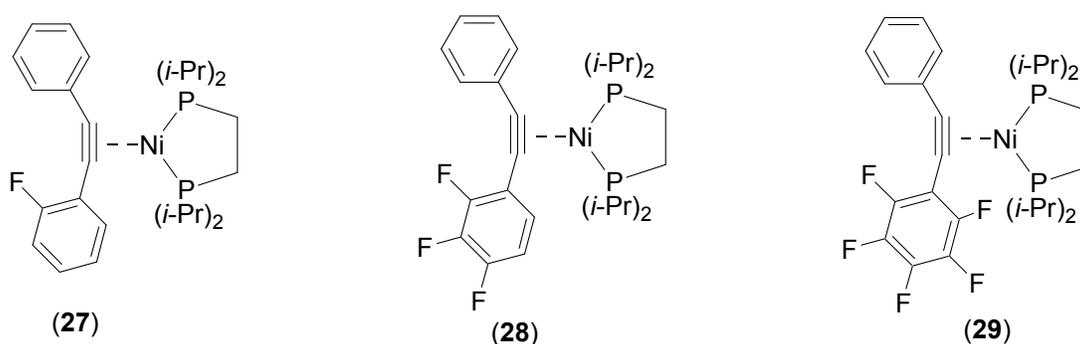


Figura 7.19.

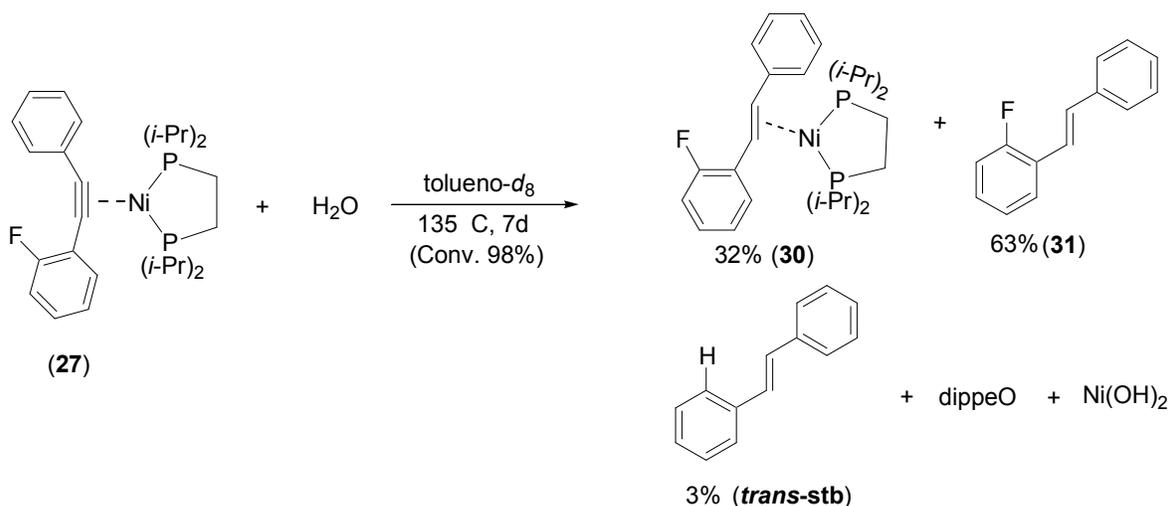
Cada uno de estos complejos se hizo reaccionar con agua en disolventes deuterados y en condiciones similares a las ensayadas para el complejo (2a) con la finalidad de establecer si el grado de fluorinación del anillo aromático modificaba el curso de la reacción, incluso al grado de

favorecer la reacción de adición de agua y así obtener las correspondientes cetonas. Los resultados de estas reacciones se muestran a continuación.

Reactividad del complejo (27) frente a agua

El complejo con el alquino monofluorado se hizo reaccionar con agua en tolueno- d_8 a 135°C durante 7 días (tiempo en que tarda en desaparecer el complejo **27** en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), observando que la reacción va dirigida a la semihidrogenación parcial del alquino para obtener el *trans*-alqueno libre (**31**) y coordinado al fragmento de Ni(0) (**30**), además del monóxido de la difosfina (dippeO) y el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en un proceso similar al observado para la reducción de (**2a**).

Adicionalmente se observa la formación del 3% del *trans*-stb (Esquema 7.16).



Esquema 7.16.

En la Figura 7.20 se muestra el seguimiento de esta reacción mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, en el que se confirma la formación del complejo (**30**) y el monóxido de la difosfina (dippeO).

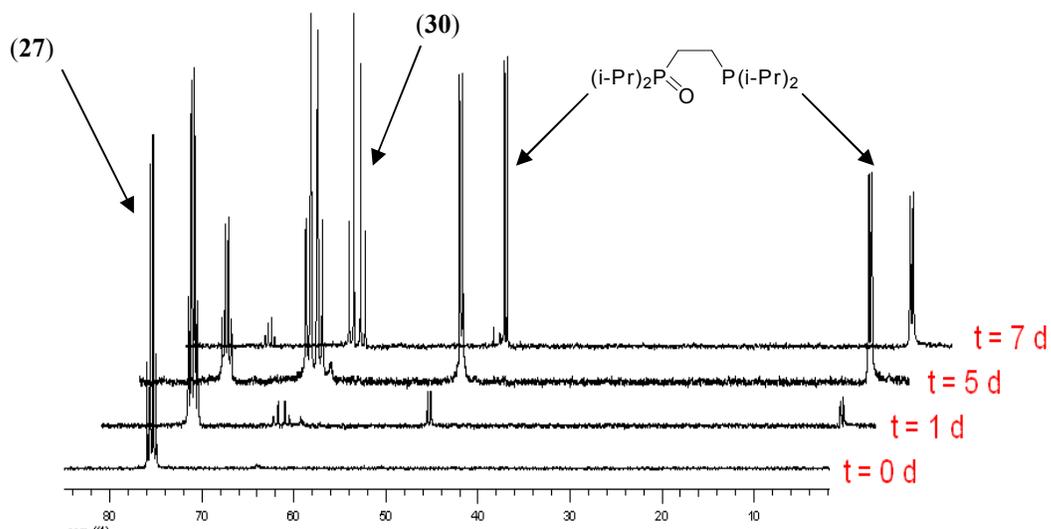
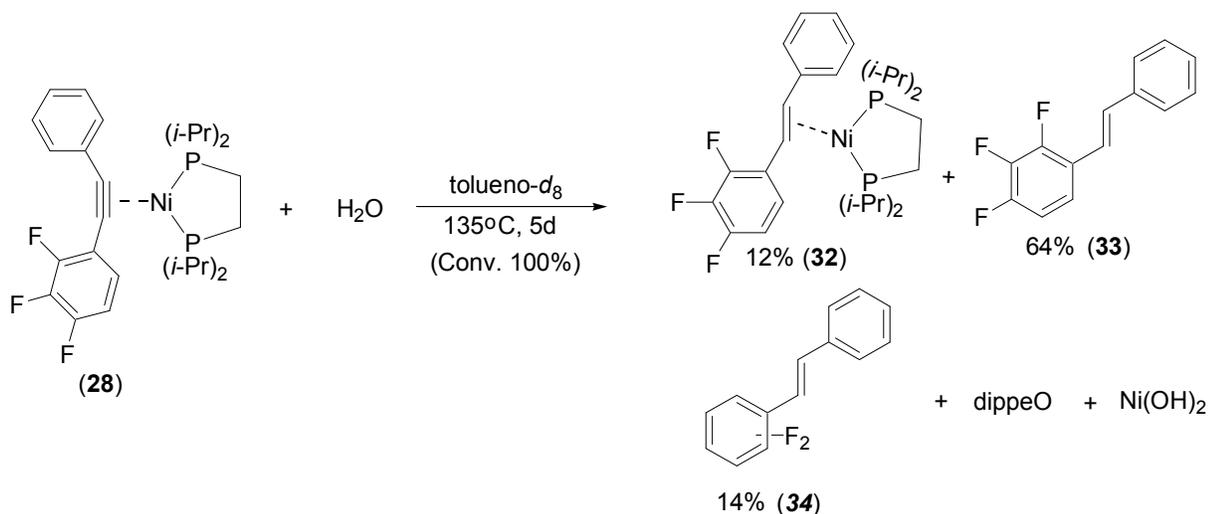


Figura 7.20. Seguimiento en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de (27) con agua en tolueno- d_8 .

Reactividad del complejo (28) frente a agua

El complejo (28) se hizo reaccionar con agua en las mismas condiciones descritas para el complejo (27), sin embargo, en este caso la reacción tarda en culminar 5 días y la relación de productos es la siguiente (Esquema 7.17):



Esquema 7.17.

En este caso solo se observa el 12% de la recuperación del fragmento metálico en el complejo (32), pero es de resaltar que en esta reacción aparece un compuesto de monodefluorinación (34) en un 14% de rendimiento. En la Figura 7.21 se muestra el seguimiento de la reacción mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

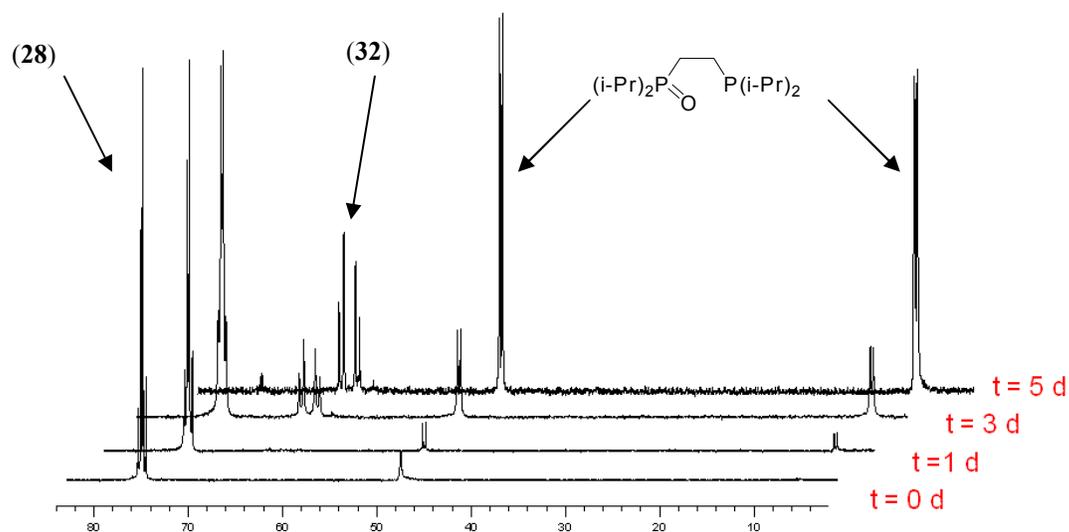
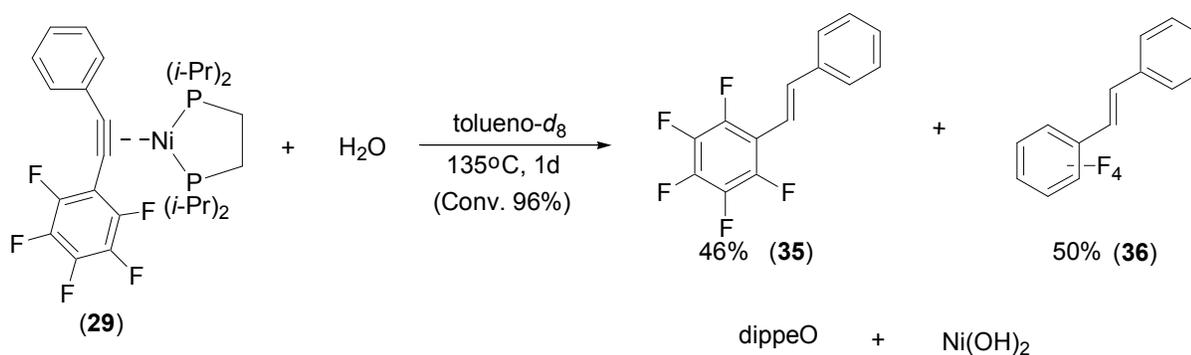


Figura 7.21. Seguimiento en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de la reacción de (26) con agua en tolueno- d_8 .

Reactividad del complejo (29) frente a agua

La reacción del complejo (29) con agua en las mismas condiciones de reacción ensayadas para los complejos (27) y (28), tardó en terminar solo 1 día y la distribución de los productos es la que se muestra a continuación (Esquema 7.18):



Esquema 7.18.

En esta reacción los únicos productos son el *trans*-alqueno libre (**35**) en un 46% de rendimiento y un producto de monodefluorinación (**36**) en 50%.

La reactividad es totalmente diferente para cada uno de los alquinos ensayados, pues conforme aumenta el número de átomos de flúor sobre el anillo aromático, se acorta el tiempo de reacción y se favorece la defluorinación. Adicionalmente en esta reacción no se observa la formación del posible complejo de Ni(0) con el alqueno coordinado (Figura 7.22).

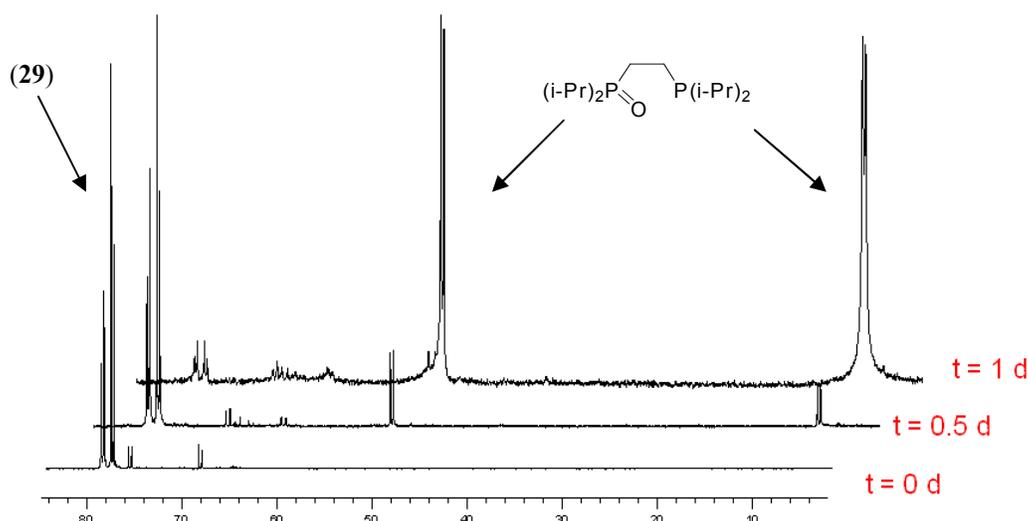
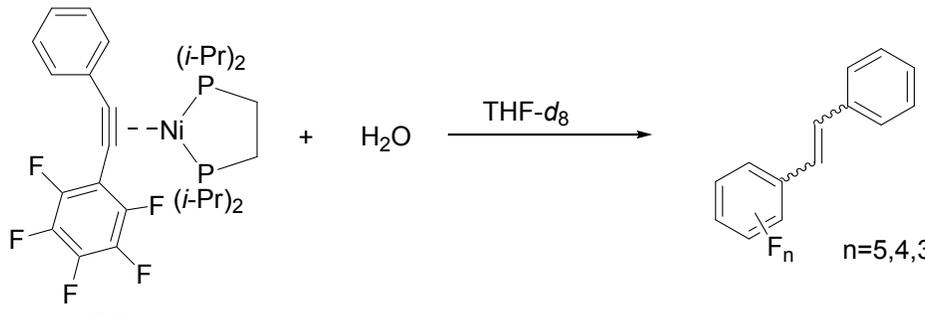


Figura 7.22.

Los rendimientos de estas reacciones están determinados en base a las integrales de los espectros de resonancia de ^{19}F de cada reacción y CG-EM. Las posiciones de los sitios de defluorinación de los compuestos (**34**) y (**36**) no fueron asignadas, debido a que no se aislaron los productos por tratarse de cantidades pequeñas de alquino, sin embargo por cercanía con el centro metálico coordinado a la doble ligadura se puede sugerir que el flúor de la posiciones *orto*- es el que sufre principalmente la reacción de defluorinación.

Una vez establecido que el complejo (**29**) es el más reactivo hacia la reacción de HDF con agua, se evaluó su reactividad en THF-*d*₈ a diferentes temperaturas obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 7.21.

Tabla 7.21.



Exp. ^a	T(°C)	t(h) ^b	Conv. (%) ^c	F ₅ ^d	F ₄ ^d	F ₃ ^d
1	100	10	98	15.2% (2)	67.8% (5)	15.1% (3)
2	80	14	98	19.2% (2)	58.7% (4)	20.2% (4)
3	70	18	96	36.5% (2)	50.6% (4)	8.67% (4)

^a Todas las reacciones se llevaron a cabo dentro de un tubo de resonancia con válvula Young y fueron seguidas mediante ¹⁹F y ³¹P{¹H}-RMN. ^b El calentamiento de detuvo cuando la señal correspondiente al complejo (**29**) desapareció en el espectro de ³¹P{¹H}. ^c Las conversiones están dadas en base a CG-EM. ^d El porcentaje de cada especie se determinó en base a CG-EM y el número de productos (entre paréntesis) está dado en base a los compuestos que tienen el mismo peso molecular.

A diferencia de la reacción del complejo (**29**) en tolueno, las reacciones en THF son mucho más rápidas y se llevan a cabo en condiciones más suaves, además de que en este disolvente se observa mayor reactividad hacia los productos de semihidrogenación-hidrodefluorinación lo que sugiere que ambos procesos se ven favorecidos en disolventes polares y miscibles con agua. De acuerdo a los pesos moleculares obtenidos para cada compuesto de las mezclas de reacción mediante CG-EM, en ninguno se observa algún producto de hidrodefluorinación de alquinos, lo que sugiere que necesariamente primero ocurre la semihidrogenación, para posteriormente dar paso al proceso de HDF. De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 7.21, existe una relación inversa entre el tiempo de reacción y la temperatura del proceso, pues a 70°C la reacción tarda 18h, sin embargo,

cuando esta misma reacción se lleva a cabo a 100°C, esta termina a las 10h, adicionalmente se puede observar que conforme disminuye la temperatura del proceso, también se abate el rendimiento de los productos de defluorinación. A diferencia de la reacción en tolueno, que solo dio un producto de monodefluorinación, en las reacciones en THF se observan productos de mono-, y didefluorinación, además de que aparecen mas de un producto para cada una de estas posibilidades entre los que se encuentran incluidos los isómeros *cis*- y *trans*- de la olefina, dato que se corrobora en la Tabla 7.21 pues en los tres experimentos se obtienen 2 productos de semihidrogenación sin defluorinar (F₅), y la única forma de explicar este resultado es que existan en la mezcla de reacción ambas olefinas, además la posibilidad de obtener un mayor numero de productos de mono- y didefluorinación aumenta puesto que existen tres posiciones (*o*, *m*, *p*) con átomos de fluor susceptibles de ser abstraídos. Es importante resaltar que los productos de monodefluorinación son los productos favorecidos pues abundan sobre los productos sin defluorinar y sobre los de didefluorinación. Adicionalmente, no fue posible asignar la configuración de las olefinas obtenidas en estas reacciones, ni las posiciones en las que se lleva a cabo la defluorinación debido a que las cargas de materias primas que se emplearon para estas reacciones fueron muy pequeña (25 mg), aunado a ello, la formación de una gran cantidad de productos dificultan la purificación de algún producto en particular o de varios. No obstante, con base a la reactividad que se ha descrito en esta tesis para la semihidrogenación con agua se puede asumir que el isómero *trans*- es la configuración preferida, además, debido a la cercanía de las átomos de flúor en las posiciones *orto*- al centro metálico coordinado a la olefina los harían sitios susceptibles para llevar a cabo la defluorinación – pensando que el Ni(0) es la especie que lleva a cabo la activación C-F mediante una reacción de adición oxidativa – (Figura 7.23).

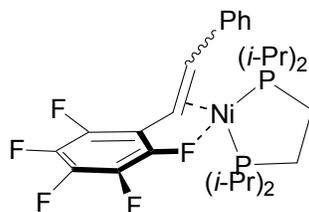
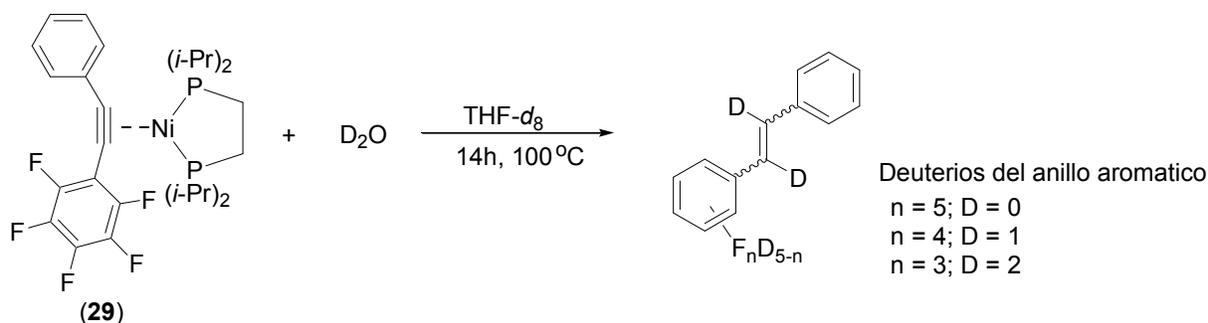


Figura 7.23.

Para la reducción parcial de dpa mediante el complejo (**2a**), se determinó que el agua es la fuente del hidrógeno que se incorpora al alquino, situación que debe operar en estos sustratos, sin embargo es necesario demostrar que el agua también es la fuente de hidrógeno que se incorpora a los anillos aromáticos en lugar de los átomos de flúor, para lo cual se decidió llevar a cabo la reacción de (**29**) con D₂O en THF-*d*₈ a 100°C en condiciones similares a las ensayadas en el experimento 1 de la Tabla 7.21, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 7.22.

Tabla 7.22.



Conv. (%)	F ₅ D ₀	F ₄ D ₁	F ₃ D ₂ ^a
97	26.3% (2)	61.0% (5)	10.1% (3)

El porcentaje de cada especie se determinó en base a CG-EM y el número de productos (entre paréntesis) esta dado en base a los compuestos que tienen el mismo peso molecular. En la presente tabla solo se considera el número de deuterios incorporados al anillo aromático, sin embargo debe tenerse en cuenta que adicional a estos, se encuentra un par de deuterios que fueron incorporados al alquino para obtener el correspondiente alqueno.

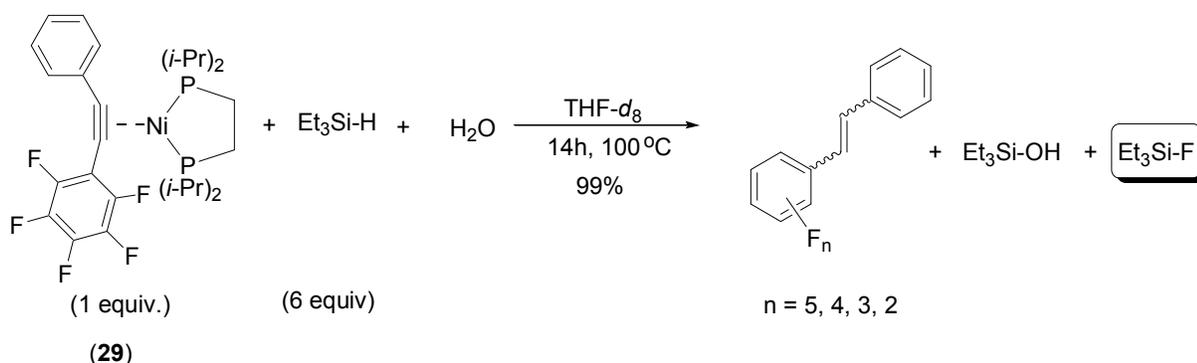
Cuando la reacción se lleva a cabo con agua deuterada, se observa que los deuterios provenientes de la misma se incorporan tanto al alquino como al anillo aromático, resultado que confirma el hecho

de que el agua en efecto es la especie que dona el hidrógeno en los procesos de semihidrogenación-hidrodefluorinación.

Para todas estas reacciones el destino final del flúor es el centro metálico obteniéndose NiF_2 , lo que aunado a la oxidación de la fosfina impiden la regeneración del fragmento $[(\text{dippe})\text{Ni}]$, razón por la cual solo es posible llevar a cabo esta transformación a nivel estequiométrico.

Recordando que la presencia de un agente de sacrificio como el TES, permitió llevar a cabo la reducción con agua a nivel catalítico –pues funciona como destino final de oxígeno –, además de que se conoce que muchos procesos de HDF se llevan a cabo a nivel catalítico utilizando hidrosilanos, pues estos actúan como fuente de hidrógeno y destino final de flúor, tomando como base que el enlace Si-F es termodinámicamente favorecido por lo que incluso llega a ser la fuerza directriz de la reacción ($E_{\text{Si-F}}=565 \text{ KJ mol}^{-1}$). Teniendo como antecedentes los argumentos previamente descritos, se decidió llevar a cabo esta reacción en presencia de TES, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 7.23.

Tabla 7.23.

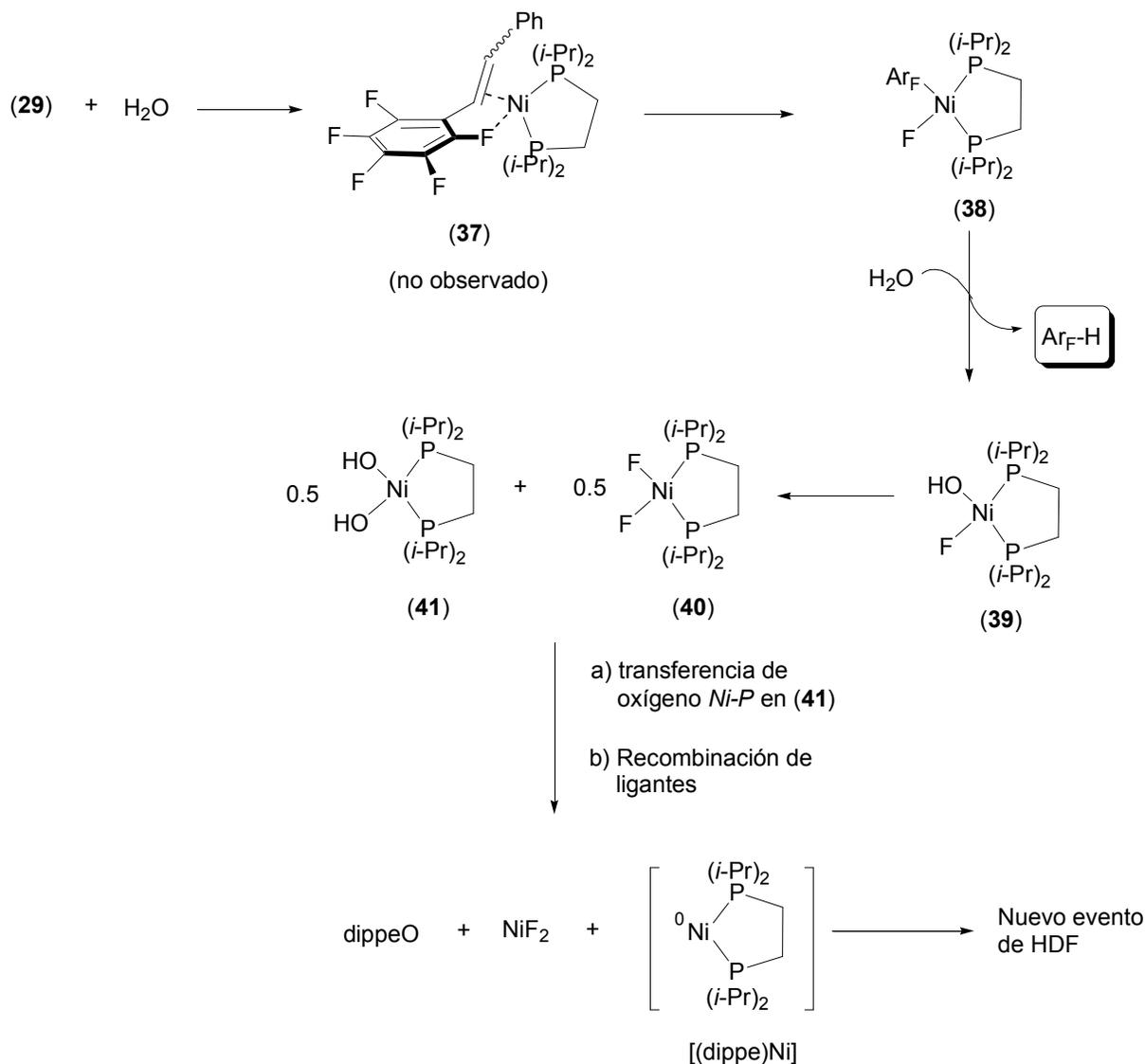


Conv. (%)	F_5	F_4	F_3	F_2
98	3.4% (1)	15.1% (5)	54.3% (7)	25.0% (3)

El porcentaje de cada especie se determinó en base a CG-EM y el número de productos (entre paréntesis) está dado en base a los compuestos que tienen el mismo peso molecular. Tanto el $\text{Et}_3\text{Si-OH}$ como el $\text{Et}_3\text{Si-F}$ fueron observados en el cromatograma de esta reacción.

Con el empleo de 6 equivalentes de TES contra 1 de complejo (29) se consiguió eliminar hasta tres átomos de flúor del anillo aromático, lo que indica que en efecto la presencia de TES en el seno de reacción apoya la hidrodefluorinación, formando $\text{Et}_3\text{Si-F}$ como uno de los destinos de flúor. Después de trabajarse la reacción se observa que solo el 3.4% de alqueno queda sin defluorinar y en esta ocasión el producto mayoritario es el producto de didefluorinación (54.3%). Cabe mencionar que no todo el TES se agotó en la reacción, lo que hace suponer que solo es posible abstraer hasta un máximo de 3 átomos de flúor del anillo aromático, y después de estas abstracciones la molécula se vuelve poco reactiva hacia un nuevo evento de defluorinación. Este mismo fenómeno se observa cuando se compara el porcentaje de monodefluorinación de los complejos (27), (28) y (29) en tolueno, y que van de 3, 14 y 50% respectivamente. Con estos resultados se puede asegurar que entre más sustituido por átomos de flúor este un anillo aromático, más reactivo será ese sustrato al proceso de HDF con agua y complejos de níquel. Un probable mecanismo de defluorinación – mismo que se ha sugerido para algunos sistemas de HDF que emplean metales de transición – consiste en la adición oxidativa del enlace C-F al complejo metálico $[\text{M}^n]$ para formar la especie C- $[\text{M}^{n+2}]\text{-F}$.^[54] Este paso es la etapa más importante en los procesos de HDF, puesto que implica la ruptura del enlace σ más fuerte que tiene el carbono con otro átomo, por lo que resulta trascendente haber conseguido esta ruptura con complejos de níquel, y en especial que se haya logrado emplear agua como fuente de hidrógeno, desafortunadamente este proceso no se logró escalar a nivel catalítico, sin embargo, es destacable el hecho de que se consiguiera activar hasta tres enlaces C-F de una misma molécula, hecho que hasta donde se sabe, no tiene antecedente para la HDF de compuestos aromáticos tanto a nivel catalítico como a nivel estequiométrico.

En el esquema 7.19 se muestra una propuesta mecanística que explica la hidrodefluorinación de los alquenos formados mediante un proceso de semihidrogenación.

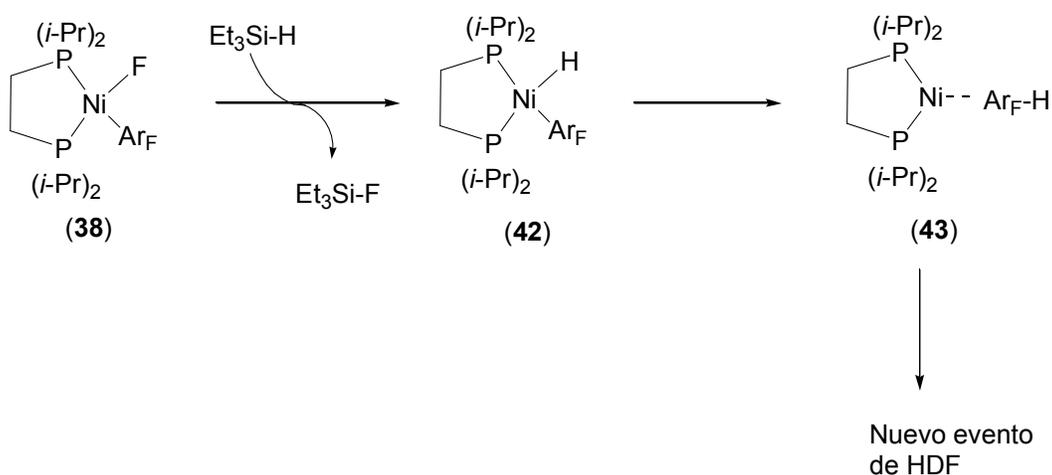


Esquema 7.19.

El complejo (29) en presencia de agua evoluciona al producto de reducción (37), el cual al encontrarse en vecindad con el flúor de la posición *orto*-, activa el enlace C-F para formar el aril-fluoruro (38), mediante una reacción de adición oxidativa. Este complejo mediante la protonólisis del enlace Ni-C genera el arilo libre y el fluoruro-hidróxo complejo (39) el cual puede recombinarse para generar los complejos dihidróxo (41) y difluoro (40). Una vez formado el complejo (41), este puede llevar a cabo una reacción de oxidación de la fosfina mediante un mecanismo similar al

descrito para la reacción de transferencia de oxígeno del níquel a la fosfina en el Esquema 7.4, y que da origen a Ni(0) y dippeO, los cuales se recombinan con el complejo (40) para formar NiF₂ y el fragmento [(dippe)Ni] el cual se incorpora a un nuevo proceso de HDF.

Para el caso en el que se agrega TES al medio de reacción, el complejo (38) sufre una reacción de abstracción de flúor para formar el Et₃Si-F y el complejo aril-hidruro de níquel(II) (42), mismo que mediante una reacción de eliminación reductiva forma el complejo de níquel(0) (43), mismo que puede iniciar un nuevo evento de HDF (Esquema 7.20).



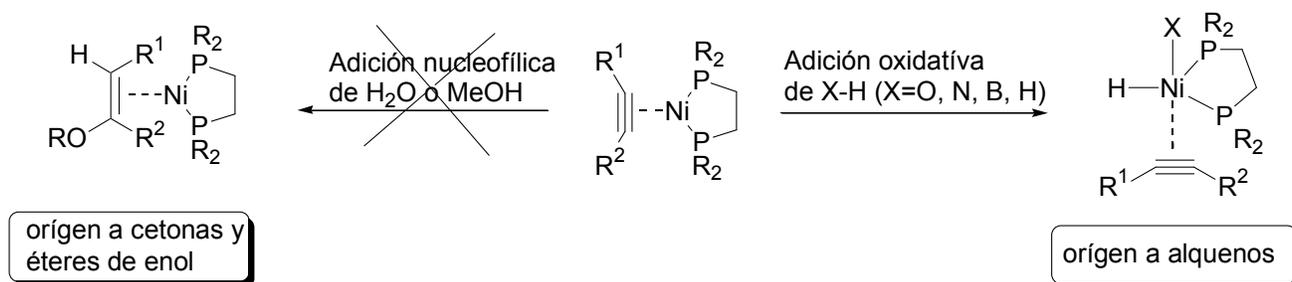
Esquema 7.20.

El fragmento [(dippe)Ni(0)] es capaz de moverse a través del anillo aromático, con lo cual es posible alcanzar y activar posiciones diferentes a las *orto* y de esta manera explicar la formación de diversos productos derivados de la defluorinación de varias posiciones en el anillo aromático, como lo demuestra el trabajo informado por Jones et al.^[63]

CONTRASTE DE HIPÓTESIS

8. CONTRASTE DE HIPÓTESIS

Al principio del proyecto se planteó como hipótesis la posibilidad de emplear complejos de níquel(0), con ligantes difosfina como catalizadores activos en la reacción de adición de especies Het-H sobre alquinos (donde Het=OH, OMe), para obtener cetonas –mediante el proceso de hidratación – o para obtener éteres de enol –mediante el proceso de hidroxialcohexilación –, sin embargo, bajo ninguna de las condiciones evaluadas en este trabajo se consiguió llevar el proceso hacia esta dirección, y en su lugar se consiguió activar moléculas pequeñas –en las que quedan incluidas el agua y metanol – para la semihidrogenación estereoselectiva de alquinos a sus correspondientes alquenos, proceso que se estudió a detalle, y con lo que se contribuyó a entender la reactividad de los complejos [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] frente a estas moléculas y eventualmente se logró aplicar este conocimiento a la generación de metodologías altamente eficientes para la semihidrogenación de un gran número de alquinos, empleando una variedad de moléculas pequeñas que han sido consideradas como potenciales fuentes de dihidrógeno. Una posible explicación para justificar esta reactividad puede encontrarse en el hecho de que el níquel(0), al ser un metal bajovalente, y al contener ligantes donadores sigma como las difosfinas alquílicas, difícilmente logrará funcionar como ácido de Lewis capaz de polarizar el enlace $C\equiv C$ -, que es condición necesaria para llevar a cabo la adición nucleofílica de agua o metanol, y en su lugar, al tratarse de un centro rico en electrones, es capaz de adicionar oxidativamente enlaces O-H, N-H, B-H, H-H, e incluso enlaces tan fuertes como el C-F y que traen como consecuencia la reactividad observada en esta tesis.



CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

9. CONCLUSIONES

De manera general se puede concluir que mediante el empleo de complejos del tipo [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alquino)] (donde P-P es una difosfina alquílica), se logró desarrollar una serie de metodologías para la semihidrogenación estereoselectiva de alquinos a sus correspondientes *cis*- o *trans*-alquenos (en caso de que se trate de alquinos internos) empleando moléculas pequeñas y amigables con el medio ambiente como fuente de dihidrógeno tales como agua, metanol, derivados de boro y silanos, lo que permite contar con métodos sustentables para la obtención de alquenos los cuales son materias primas de gran trascendencia en síntesis orgánica y en aplicaciones industriales.

Se establecieron las condiciones óptimas de reacción a través de las cuales se llevan a cabo los procesos de semihidrogenación para cada una de las fuentes empleadas, además de estudiar los factores que dirigen la regio- y estereoselectividad y de esta manera establecer el efecto de cada factor además de su manipulación para llevar a cabo la síntesis del alqueno en la configuración deseada.

También fue posible acoplar el proceso de semihidrogenación con agua, mediado por complejos de níquel(0), a un proceso adicional y de relevancia en la actualidad como lo es la hidrodefluorinación de moléculas orgánicas con lo que se consiguió activar enlaces poco reactivos con potencial aplicabilidad en el estudio de la reacción de HDF con metales de transición.

Todos estos procesos se llevaron a cabo mediante el empleo de catalizadores a base de un metal barato y biodisponible como lo es el níquel, y que demostró tener una alta actividad y selectividad en este tipo de procesos con lo que se contribuye al desarrollo de metodologías sustentables para la preparación de materias primas de interés sin que se continúe consumiendo fuentes no renovables, pero que además no se sacrifique la calidad de los productos obtenidos.

10. PERSPECTIVAS

Una vez establecidas las mejores condiciones para las reacciones de semihidrogenación de alquinos, es posible llevar a cabo la síntesis de alquinos farmacológicamente importantes tales como los resveratroles y sus derivados, a nivel preparativo y de forma limpia. Adicionalmente, es posible continuar estudiando los métodos hasta ahora descritos agregando cocatalizadores tales como ácidos minerales o hacer las modificaciones adecuadas para poder obtener metodologías para la semihidrogenación estereoselectiva de alquinos en condiciones mucho más suaves.

En el campo de la hidrodefluorinación, se pretende profundizar en el mecanismo que opera en la reacción, y de esta manera determinar los factores que dirigen la transformación con lo cual sea posible hacer las modificaciones pertinentes con el objetivo de obtener los compuestos libres de fluor en condiciones suaves, empleando complejos de níquel, y con lo cual se pueda contribuir al desarrollo de métodos sustentables aplicables a la síntesis de materias primas importantes o su aplicación en procesos de remoción de contaminantes.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

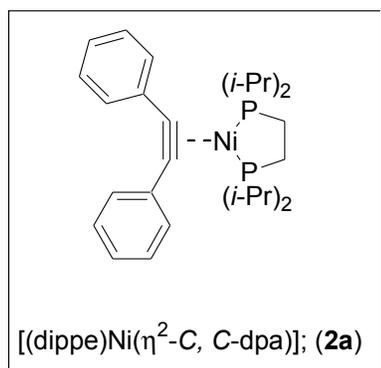
11. SECCIÓN EXPERIMENTAL

11.1. Consideraciones generales.

A menos de que se especifique lo contrario, todas las manipulaciones se llevaron a cabo usando la técnica Schlenk y todas las reacciones se montaron dentro de una caja de guantes seca Mbraun bajo atmósfera de Argón (Praxair, 99.998%) y bajo condiciones de <1ppm de H₂O y O₂. Los experimentos de catálisis en reactor se llevaron a cabo dentro de reactores de acero Parr (T316SS) de 100 y 300 mL y dentro de matraces Schlenk de 50 mL. Todos los reactivos líquidos fueron utilizados en grado reactivo y fueron desgasificado antes de su uso. Todos los alquinos y estándares de alquenos fueron provistos por Aldrich y fueron almacenados dentro de la caja seca para su uso. El acetonitrilo, acetona y metanol fueron secados mediante métodos estándar y fueron almacenados sobre malla molecular de 4Å bajo atmósfera de argón. El THF, 1, 4-dioxano, y hexanos (J. T. Baker) fueron adquiridos en grado reactivo y fueron secados y desoxigenados por destilación una vez que en la disolución de benzofenona/sodio se observó la coloración púrpura. El tolueno fue refluído sobre sodio metálico durante un día bajo atmósfera de argón para asegurarse de su completa sequedad. Todos los disolventes fueron almacenados dentro de la caja seca para su correcto uso. Los disolventes deuterados para los ensayos de RMN fueron provistos por Cambridge Isotope Laboratories y fueron almacenados sobre malla molecular de 4Å al menos durante 24h para su completa sequedad antes de su uso. El amino-borano (AB, 97%) y el borohidruro de sodio (SBH, >98%) fueron provistos por Aldrich. La difosfina quelato [(i-Pr)₂P-CH₂-CH₂-P(i-Pr)₂] (1, 2-bis-di-isopropilfosfinoetano, dippe)^[55] fue sintetizada mediante la reacción de 1,2-bis-diclorofosfinoetano (Aldrich) y la disolución de cloruro de isopropilmagnesio (2.0M) en THF (Aldrich). Los ligantes análogos dcype y dtbpe fueron sintetizados mediante la misma metodología empleando disoluciones de cloruro de ciclohexilmagnesio y cloruro de

tert-butil magnesio respectivamente. El dimero de Ni(I) [(dippe)NiH]₂ (**1a**) –y similarmente sus análogos (**1b**) y (**1c**) –, fue preparado a partir de la reacción del derivado [(dippe)NiCl₂]^[56] y una disolución de súper-hidruro (LiHBEt₃) en hexano, procedimiento similar al reportado en la literatura, y fue también almacenado dentro de la caja seca. La alumina neutra que se empleó para la preparación de (**1a**) se secó previamente a 200°C y a vacío por 48h. Todas las sustancias no mencionadas, filtros y material cromatográfico fueron adquiridos en grado reactivo y fueron usados como se recibieron. Todos los complejos organometálicos, y los productos orgánicos obtenidos en este trabajo fueron purificados por recristalización y/o columna cromatográfica. Las reacciones de catálisis en reactores Parr y matraces Schlenk fueron cargadas dentro de la caja seca y los crudos de cada reacción fueron analizados mediante CG-EM inmediatamente después de abrirlos y exponerlos al aire. Las conversiones fueron determinadas en base a la integración de áreas en el correspondiente cromatograma. Los tiempos de retención de los reactivos y productos fueron comparados contra estándares puros de cada material. Los espectros de RMN de los complejos y productos orgánicos obtenidos en este trabajo fueron adquiridos a temperatura ambiente usando un espectrómetro Varian Unity Inova de 300 MHz. Los espectros de ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H}, ¹¹B{¹H} y ¹⁹F de los complejos sintetizados se obtuvieron de disoluciones concentradas de los compuestos puros en THF-*d*₈, benceno-*d*₆ y tolueno-*d*₈. Todas las muestras y reacciones sensibles al aire realizadas en este trabajo fueron manipuladas bajo atmósfera inerte y fueron cargadas en tubos de RMN WILMAD de pared delgada (0.33 mm) equipados con válvulas Young, y de así requerirlo las reacciones fueron calentadas en baños de aceite de Silicon termostatados a la temperatura adecuada para cada experimento. Los espectros de ¹H y ¹³C{¹H}-RMN de cada producto de reducción fueron obtenidos a temperatura ambiente de muestras concentradas en CDCl₃, CD₂Cl₂ y acetona-*d*₆. Los desplazamientos químicos en ¹H-RMN (δ, ppm) están reportados con respecto a la resonancia de protón del residuo prótico de los

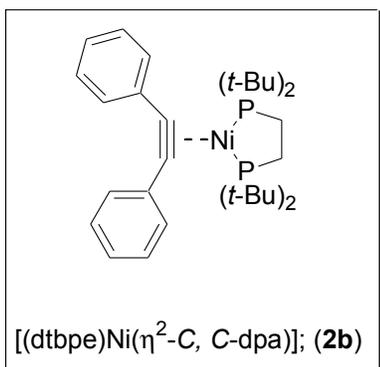
disolventes deuterados empleados. Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de cada muestra están referidos con respecto a la señal en carbono de cada disolvente. Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN están referidos con respecto a la referencia externa de una disolución de H_3PO_4 al 85%. Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -RMN están referidos con respecto a la referencia externa de NaBH_4 en D_2O . Los espectros de ^{19}F -RMN están referidos con respecto a la referencia externa de ácido trifluoroacético concentrado. Las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hz. Las determinaciones de CG-EM se obtuvieron en un equipo Varian Saturn 3 equipado con una columna capilar de 30m (DB-5MS). Los puntos de fusión de los productos orgánicos puros fueron determinados en un capilar usando un aparato para puntos de fusión electrotérmico digital y no están corregidos. Los análisis de EM-IE⁺ fueron determinados por UNAM-USAI empleando un espectrómetro de masas Thermo-Electron DFS. Los análisis elementales de los compuestos puros (**2a**), (**2b**) y (**3a**) mostraron inconsistencias debido a su alta sensibilidad al oxígeno y no fueron reportados.



Preparación de [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (2a**):** A una disolución color vino de [(dippe)NiH]₂ (**1a**), (0.120 g, 0.138 mmol, 1 equiv.) en tolueno (5 mL) dentro de un Schlenk, se agregó dpa (0.064 g, 0.372 mmol, 2 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente y todo el hidrógeno producido se eliminó del sistema dentro de la caja seca. Después de 30 min. de agitación se obtuvo una disolución color

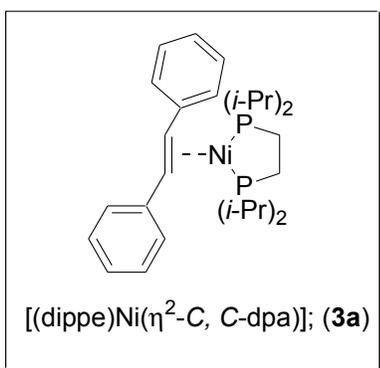
amarillo oscuro. Se removió el disolvente a vacío y todo el residuo sólido se secó a vacío por 3 h. El residuo sólido fue redisolto en hexano y la solución se filtró a través de cánula hacia un segundo Schlenk a donde se colectó el líquido; el residuo sólido color amarillo oscuro se secó por 4h a vacío. Rendimiento de (**2a**): 95% (0.176 g). Espectroscopía de RMN de (**2a**): ^1H NMR ($\text{THF}-d_8$): δ 7.35 (d,

$J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.18 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.01 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H), 2.12 (septuplet, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 2H, CHMe_2), 1.65 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.2$ Hz, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.08 (quintet, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 7.2$ Hz, 24H, CHMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (THF- d_8): δ 141.3 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.1$ Hz, C-Ph), 132.1 (s, Ar CH), 128.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.6$ Hz, C-Ph), 127.3 (s, Ar CH), 124.9 (s, Ar CH), 26.7 (t, $J_{\text{C-P}} = 10.4$ Hz), 22.2 (t, $J_{\text{C-P}} = 19.1$ Hz), 20.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 4.0$ Hz), 19.1 (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (THF- d_8): δ 80.9 (s).



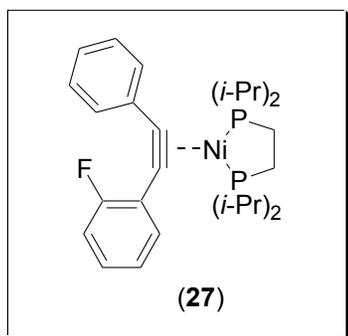
Preparación de [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (2b**):** La preparación de este complejo se llevó a cabo siguiendo la metodología previamente descrita para la preparación de (**2a**), usando [(dtbpe)NiH]₂ (**1b**), (0.045 g, 0.059 mmol, 1 equiv.) y dpa (0.021 g, 0.119 mmol, 2 equiv.) en 5 mL de tolueno. Rendimiento de (**2b**): 93% (0.0613 g).

Espectroscopía de RMN de (**2b**): ^1H -RMN (benceno- d_6): δ 7.58 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.24 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.06 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 2H), 1.45 (m, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.18 (d, CH_3 , 36H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (benceno- d_6): δ 143.97 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 8.25$ Hz, C-Ph), 138.89 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 19.95$ Hz), 128.24 (s, Ar CH), 127.39 (s, Ar CH), 124.23 (s, Ar CH), 34.50 (t, $J_{\text{P-C}} = 7.05$ Hz, CMe_3), 30.81 (t, $J_{\text{P-C}} = 3.15$ Hz, CMe_3), 23.97 (t, $J_{\text{P-C}} = 16.5$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (benceno- d_6): δ 94.09 (s).



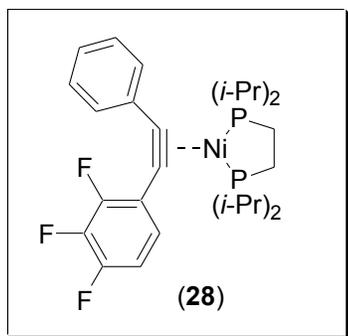
Preparación de [(dippe)Ni(η^2 -C, C-trans-stb)] (3a**):** A una disolución color vino de [(dippe)NiH]₂ (**1a**), (0.030 g, 0.046 mmol, 1 equiv.) en tolueno (5 mL) se agregó *trans*-stb (0.016 g, 0.093 mmol, 2 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 8h. y todo el hidrógeno producido se eliminó del sistema dentro de la caja seca.

Después de este tiempo se removió el disolvente a vacío y todo el residuo sólido se secó a vacío. Rendimiento de (**3a**): 98% (0.045 g). Espectroscopía de RMN de (**3a**): ^1H -RMN (tolueno- d_8): δ 7.25 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H), 7.11 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H), 6.89 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H), 4.46 (s, 2H, protones vinílicos), 2.09 (septuplet, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 2H, CHMe_2), 1.65 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.2$ Hz, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.05 (quintet, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 7.2$ Hz, 24H, CHMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (tolueno- d_8): 147.56 (s, Ar CH), 126.8 (s, Ar CH), 124.59 (s, Ar CH), 121.3 (s, Ar CH), 50.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 8.5$ Hz, $=\text{C}(\text{H})(\text{Ph})$), 25.6 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.5$ Hz), 23.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.52$ Hz), 18.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.5$ Hz), 17.1 (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (tolueno- d_8): δ 65.8 (s).



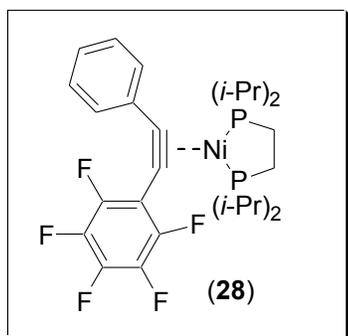
Preparación de [(dippe)Ni(η^2 -C, C-*o*-F-C₆H₄-C \equiv C-Ph)] (27): A una disolución color vino de [(dippe)NiH]₂ (**1a**), (0.030 g, 0.046 mmol, 1 equiv.) en tolueno (5 mL) se agregó *o*-F-C₆H₄-C \equiv C-Ph (0.018 g, 0.093 mmol, 2 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 8h. y todo el hidrógeno producido se eliminó del sistema dentro de la caja

seca. Después de este tiempo se removió el disolvente a vacío y todo el residuo sólido se secó a vacío. Espectroscopía de RMN de (**27**): ^1H -RMN (THF- d_8): δ 7.25 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 7.11 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 6.89 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 2.09 (septuplet, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, CHMe_2), 1.65 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.2$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.05 (quintet, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 7.2$ Hz, CHMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (THF- d_8): 160.53 (Ar CH), 157.29 (Ar CH), 142.16 ($\equiv\text{C}$ -), 132.1 ($\equiv\text{C}$ -), 128.85 (Ar CH), 128.26 (Ar CH), 125.14 (Ar CH), 115.55 (Ar CH), 25.6 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.5$ Hz), 23.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.52$ Hz), 18.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.5$ Hz), 17.1 (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (THF- d_8): δ 82.6 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 39.96$), 81.95 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 39.96$). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -RMN (THF- d_8): δ -106.98 (br. m).



Preparación de [(dippe)Ni(η^2 -C, C-*o,m,p*-3F-C₆H₂-C \equiv C-Ph)] (28): A una disolución color vino de [(dippe)NiH]₂ (**1a**), (0.030 g, 0.046 mmol, 1 equiv.) en tolueno (5 mL) se agregó *o,m,p*-3F-C₆H₂-C \equiv C-Ph (0.021 g, 0.093 mmol, 2 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 8h. y todo el hidrógeno producido se eliminó del sistema dentro de la

caja seca. Después de este tiempo se removió el disolvente a vacío y todo el residuo sólido se secó a vacío. Espectroscopía de RMN de (**28**): ¹H-RMN (THF-*d*₈): δ 7.25 (d, $J_{H-H} = 7.8$ H), 7.11 (t, $J_{H-H} = 7.8$ Hz), 6.89 (t, $J_{H-H} = 7.8$ Hz), 2.09 (septuplet, $J_{H-H} = 7.2$ Hz CHMe₂), 1.65 (d, $J_{H-P} = 9.2$ Hz, PCH₂CH₂P), 1.05 (quintet, $J_{H-H} = 7.2$ Hz, $J_{H-P} = 7.2$ Hz, CHMe₂). ¹³C{¹H}-RMN (THF-*d*₈): 150.74 (Ar CH), 148.79 (Ar CH), 147.5 (Ar CH), 145.51 (Ar CH), 142.56 (Ar CH), 140.95 (\equiv C-), 139.48 (Ar CH), 128.46 (Ar CH), 128.42 (Ar CH), 125.43 (Ar CH), 124.0 (\equiv C-), 111.83 (Ar CH), 25.6 (t, $J_{C-P} = 9.5$ Hz), 23.8 (t, $J_{C-P} = 9.52$ Hz), 18.9 (t, $J_{C-P} = 3.5$ Hz), 17.1 (s). ³¹P{¹H}-RMN (THF-*d*₈): δ 81.6 (d, $^2J_{P-P} = 37.77$), 81.13 (d, $^2J_{P-P} = 37.78$). ¹⁹F{¹H}-RMN (THF-*d*₈): δ -130.77 (m), -139.43 (m), -161.07 (m).



Preparación de [(dippe)Ni(η^2 -C, C-C₆F₅-C \equiv C-Ph)] (29): A una disolución color vino de [(dippe)NiH]₂ (**1a**), (0.030 g, 0.046 mmol, 1 equiv.) en tolueno (5 mL) se agregó C₆F₅-C \equiv C-Ph (0.025 g, 0.093 mmol, 2 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 8h. y todo el hidrógeno producido se eliminó del sistema dentro de la caja seca.

Después de este tiempo se removió el disolvente a vacío y todo el residuo sólido se secó a vacío. Espectroscopía de RMN de (**29**): ¹H-RMN (THF-*d*₈): δ 7.25 (d, $J_{H-H} = 7.8$ H), 7.11 (t, $J_{H-H} = 7.8$ Hz), 6.89 (t, $J_{H-H} = 7.8$ Hz), 2.09 (septuplet, $J_{H-H} = 7.2$ Hz, CHMe₂), 1.65 (d, $J_{H-P} = 9.2$ Hz, PCH₂CH₂P), 1.05 (quintet, $J_{H-H} = 7.2$ Hz, $J_{H-P} = 7.2$ Hz, CHMe₂). ¹³C{¹H}-RMN (THF-*d*₈): 143.66 (Ar CH), 139.48 (Ar

CH), 136.77 (Ar CH), 129.43 ($\equiv\text{C-}$), 128.566 (Ar CH), 128.29 (Ar CH), 125.33 (Ar CH), 121.15 ($\equiv\text{C-}$), 25.6 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.5$ Hz), 23.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 9.52$ Hz), 18.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.5$ Hz), 17.1 (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (THF- d_8): δ 82.73 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 34.4$), 81.6 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 34.44$). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -RMN (THF- d_8): δ -141.17 (m), -165.8 (m), -167.1 (m).

11.2. Experimentos metal-mediados para la reducción de alquinos empleando agua

Reducción de dpa con el complejo [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (2a) empleando agua como fuente de hidrógeno: Dentro de tubos de RMN con válvula Yong se cargaron las disoluciones del complejo (2a) (45 mg, 0.09 mmol) en 0.7 mL de disolvente deuterado (tolueno- d_8) y a estos se les agregó 300 equiv. de agua (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol) y se calentaron en un baño de aceite de Silicon termostatado. Tolueno- d_8 a 100°C: La reacción se calentó y se monitoreó por un periodo de 8 días mediante RMN. Se detectó la formación de *trans*-stb y [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*trans*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})] (3a) en una relación de 20:1, calculada mediante la integral de los protones vinílicos de cada compuesto en el espectro de ^1H RMN *trans*-stb libre (s, 7.05 ppm) y coordinado al fragmento [(dippe)Ni(0)] (s, 4.5 ppm), respectivamente. ^1H NMR de los protones vinílicos (tolueno- d_8): δ 7.05 (s, *trans*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)), 6.5 (s, *cis*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)), 4.57 (s, [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*trans*-(H)(Ph)=C(Ph)(H)})]). La espectroscopía de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN para la mezcla al final de esta reacción es (tolueno- d_8): δ (ppm) 77.4 (s, 2a), 67.07 (s, 3a), 51.7 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 36.8$ Hz, (^iPr) $_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(}^i\text{Pr)}_2$), 8.35 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 36.8$ Hz, (^iPr) $_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(}^i\text{Pr)}_2$). Después de completar el tiempo de reacción, se abrió el tubo al aire y los volátiles fueron removidos a vacío dentro de un Schlenk. El *trans*-stb resultante fue purificado mediante cromatografía en columna de sílica gel utilizando como eluyente hexanos. Rendimiento de *trans*-stb después del trabajo de la reacción: 40 % de cristales blancos (0.0065 g).

M.p., 112°C. EM-IE⁺, *m/z* (%): 180 (M⁺). ¹H-RMN (CDCl₃): δ 7.49 (*d*, *J*_{H-H} = 6.9 Hz, 4H), 7.33 (*t*, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 4H), 7.24 (*t*, *J*_{H-H} = 8.7 Hz, 2H), 7.09 (*s*, 2H, protones vinílicos). ¹³C{¹H}-RMN (CDCl₃): 137.5 (*s*, Ar CH), 128.8 (*s*, Ar CH), 127.8 (*s*, Ar CH y =C(Ph)(H)), 126.7 (*s*, Ar CH). Se detectó la formación de un sólido verde en el transcurso de la reacción. El sólido fue identificado como Ni(OH)₂; caracterizado por solubilidad y reactividad con hidróxido de amonio de acuerdo a la prueba reportada en la literatura existente y comparada contra una muestra auténtica de este compuesto.

Reacción en tolueno-*d*₈ a 140 °C: En un tubo de RMN se cargó una disolución del complejo (**2a**) (45 mg, 0.09 mmol) en 0.7 mL de disolvente deuterado (tolueno-*d*₈) y se le agregó 300 equiv. de agua (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol) siguiendo el procedimiento previamente descrito. La reacción se calentó y monitoreo por un lapso de 7 días mediante espectroscopía de RMN, y después de este tiempo se observó que (**2a**) había reaccionado completamente. Tal como en el caso en el que el sistema se calentó a 100 °C (*vide supra*) se detectó la formación de *trans*-stb libre y coordinado (**3a**), sin embargo, en este caso la relación de estos compuestos fue de 15:1, en base al espectro de ¹H-RMN. En este caso también se observó la formación del monóxido de la difosfina (^{*i*}Pr)₂P-CH₂-CH₂-P(=O)(^{*i*}Pr)₂ y de Ni(OH)₂.

Reacción en THF-*d*₈ a 100 °C: Esta reacción fue realizada siguiendo la metodología previamente descrita, pero en este caso empleando THF-*d*₈. La reacción se calentó a 100 °C y se monitoreó por un periodo de 8d, tiempo en el que el complejo (**2a**) se consumió completamente. Igualmente se observó la formación de *trans*-stb libre y coordinado (**3a**) pero esta vez en una relación 12:1. Se observó de igual manera el monóxido de la difosfina y Ni(OH)₂ en la mezcla de reacción. Incidentalmente, el complejo **3a** fue aislado de la mezcla de reacción como un cristal apropiado para ser difractado mediante rayos-X. La metodología para la reducción de fenilacetileno (pa) y para difenilpropinona (Ph-C≡C-CO-Ph) es la misma que se describe en este apartado.

Reducción de dpa con [(dtbpe)Ni(η^2 -C,C-dpa)] (2b) empleando agua. El complejo (2b) (0.03 g, 0.054 mmol) se hizo reaccionar con agua (0.3 mL, 16 mmol) en tolueno- d_8 (0.7 mL) a 140°C siguiendo la metodología descrita previamente para el compuesto (2a). En este caso el calentamiento se detuvo hasta que el complejo de partida se consumió en su totalidad de acuerdo al seguimiento realizado mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, el cual sucede después de 12d a esta temperatura. La reacción fue expuesta al aire y todos los volátiles fueron removidos con vacío dentro de un Schlenk. El *trans*-stb obtenido se purificó mediante cromatografía en columna de silica gel. Rendimiento de *trans*-stb: 98 % como cristales blancos.

Prueba de marcaje isotópico con D₂O. Se cargó dentro de un tubo de RMN con válvula Young una disolución del complejo (2a) (0.045 g, 0.09 mmol) y 300 equiv. de D₂O (0.3 mL, 27 mmol) en tolueno- d_8 (0.7 mL). La disolución se calentó a 140°C por un periodo de 7d, y después de este tiempo se expuso el contenido al aire. Se removieron los volátiles mediante vacío y el producto fue purificado mediante cromatografía en columna de silica gel empleando hexanos como eluyente. Rendimiento de *trans*-(Ph)(D)C=C(Ph)(D), después del trabajo de la reacción: 100 %. MS-EI⁺, *m/z* (%): 182 (100%).

En la figura 4 de la sección de resultados y discusión se muestra el espectro de ^1H -RMN correspondiente a este producto. Las señales que corresponden a los protones vinílicos no aparecen lo cual confirma 100 % de incorporación de deuterio.

Prueba de isomerización de *cis*-stb a *trans*-stb. A una disolución del complejo (2a) en tolueno- d_8 (45 mg, 0.09 mmol) se le agregó 300 equiv. de D₂O (0.3 mL, 0.45 mg, 27 mmol) y 1 equiv. de *cis*-stb (15 μL , 0.016 g, 0.09 mmol). La reacción se calentó a 140°C por un periodo de 7d después del cual la disolución se expuso al aire y el crudo de la reacción se analizó mediante -RMN (CDCl_3). En la figura Figure 5 de la sección de resultados y discusión se observa el espectro de este experimento. El singulete en 7.09 ppm corresponde a los protones vinílicos del *trans*-stb.

11.3. Reducción catalítica de alquinos empleando el sistema $\text{Et}_3\text{SiH-H}_2\text{O}$. El procedimiento general de reducción de alquinos aromáticos empleando el sistema silano-agua se describe a continuación: Dentro de un reactor de acero (Parr) se agregaron dpa (0.165 g, 0.93 mmol, 200 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 1 equiv.), Et_3SiH (0.297 mL, 1.86 mmol, 268 equiv.) y H_2O (5.03 mL, 270 mmol, 60,000 equiv.) y se disolvieron en 20 mL de THF (mediante el procedimiento similar al empleado con metanol, *vide infra*). La reacción se calentó a 180°C por un periodo de 48h. Al final de este tiempo la reacción se expuso al aire y el crudo de la misma fue analizado mediante CG-EM mostrando la presencia de 98% de *cis*-stb y 2% de *trans*-stb.

11.4. Experimentos de reducción de dpa empelando metanol como fuente de hidrógeno.

Reducción estequiométrica de dpa en el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,C-dpa})]$ (2a**), usando metanol.**

Dentro de un tubo de RMN provisto de una válvula Young se cargó una disolución del complejo (**2a**) en tolueno- d_8 (0.045 g, 0.09 mmol) y 80 equiv. de MeOH (0.3 mL, 7 mmol) dentro de la caja seca. La reacción se calentó a 140°C por un periodo de 48 horas. La conversión de (**2a**) a (**3a**) se completó a este tiempo.

Reducción catalítica de alquinos usando metanol en reactor: El procedimiento general para la reducción de alquinos con metanos se realizó como se describe a continuación: Una serie de reactores se cargaron en corridas diferentes con cargas de dpa (0.16 g, 0.92 mmol, 200 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 1 equiv.) y MeOH (5.0 mL, 123 mmol) en 20 mL de tolueno. El reactor se calentó a 180°C por diferentes periodos (12, 24 y 72 h), Al final de cada reacción su contenido se analizó mediante CG-EM. Al final de la reacción se observó la presencia de 3 productos los cuales son *trans*- y *cis*-stb y una pequeña cantidad del éter de enol (**D**).

Reducción de dpa con metanol empleando en catalizador [(dtbpe)Ni] en reactor. Dentro de un reactor de acero se agregó dpa (0.14 g, 0.79 mmol, 200 equiv.), (**1b**) (0.003 g, 0.0039 mmol, 1 equiv.) y MeOH (5 mL, 123 mmol), en 20 mL de tolueno. El reactor se calentó a 180°C por 12 h y el crudo de reacción se analizó mediante CG-EM como se hizo para los experimentos antes descritos. La conversión de dpa fue de 1 % de acuerdo a esta técnica.

Isomerización de *cis* a *trans*-stb empleando metanol y el fragmento [(dippe)Ni]: Se preparó una disolución en tolueno (20 mL) de *cis*-stb (0.158 mL, 0.16 g, 0.90 mmol), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol) y MeOH (5.0 mL, 123 mmol) dentro de un reactor de acero el cual se calentó a 180 °C por 5 h, después de este tiempo el crudo se analizó mediante CG-EM observando una conversión de *cis*-stb a *trans*-stb de 37 %.

Reacción de desplazamiento de *trans* stb por dpa del complejo **3a.** Se cargó una disolución del complejo (**3a**) (0.03 g, 0.059 mmol) en tolueno- d_8 (0.7 mL) dentro de un tubo de RMN con válvula Young dentro de la caja seca, y se agregó 1 equiv. de dpa (0.01 g, 0.059 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 1d, tiempo durante el cual solo una pequeña cantidad del complejo (**2a**) se formó de acuerdo a lo observado en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. La reacción se calentó a 100°C y se continuó monitoreando progresivamente. Después de 3.5h, se observó que el complejo **3a** se convirtió completamente en **2a**, confirmando el desplazamiento completo de *trans*-stb. Un resultado similar se obtuvo para el caso en el que se empleó THF- d_8 .

11.5. Reducción de alquinos empleando amino-borano.

Reducción de dpa en el complejo [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (2a**) empleando amino-borano como fuente de hidrógeno (reacción estequiométrica):** Dentro de un tubo de RMN con válvula Young se cargó una disolución del complejo (**2a**) (45 mg, 0.09 mmol, 1 equiv.) y AB (0.003 mg, 0.09 mmol, 1 equiv.) en 0.7 mL de THF- d_8 , la disolución se calentó en un baño de aceite de Silicon termostatado a

65°C durante 11 h. Después de este tiempo, se agregó otro equiv. de AB y la reacción se calentó por 8h más solo hasta que el complejo de partida (**2a**) y AB desaparecieron. Se detectó la formación de [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-*trans*-stb)], (**3a**), [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-*cis*-stb)], (**13a**), y bibencilo (Ph-CH₂-CH₂-Ph) en una relación 1.6:1.0:1.2 respectivamente de acuerdo al espectro de ¹H-RMN mediante la comparación de las integrales de los protones vinílicos de (**3a**), (**13a**) y los protones metilénicos del bibencilo los cuales aparecen en 4.23, 3.95 y 2.86 ppm respectivamente. A lo largo de la reacción se observó la formación de (BH₃)(ⁱPr)₂P-CH₂-CH₂-P(ⁱPr)₂(BH₃), (**26**), {[(dippe)Ni]₂(μ -C-C-dpa)}, (**24a**) (formado temporalmente), y [(dippe)₂Ni₂(μ -H)₃][BH₄], **25a**. ³¹P{¹H}-RMN de la mezcla al final de la reacción (THF-*d*₈): δ (ppm) 97.7 (s, **25a**), 69.5 (s, **3a**), 66.1 (s, **13a**), 37.3 (br. d, **26**). ¹H-RMN (THF-*d*₈): δ (ppm) 4.23 {s, [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*trans*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})]}, 3.94 {s, [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*cis*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})]}, 2.86 [s, (Ph-CH₂-CH₂-Ph)], -13.34 {quint, *J*_{H-P} = 23.7Hz, [(dippe)₂Ni₂(μ -H)₃][BH₄]}. ¹³C{¹H}-RMN (THF-*d*₈): δ (ppm) 52.7 {t, *J*_{P-C}=8.62 Hz, [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*trans*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})]}, 50.7 {t, *J*_{P-C}=9.22 Hz, {s, [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*cis*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})]}, 39.0 (s, Ph-CH₂-CH₂-Ph). ¹¹B{¹H}-RMN (THF-*d*₈): δ (ppm) 29.4 (br. s, *c*-[BH=NH]₃), 24.7 (br. s, *c*-[BH=NH]₃), -12.8 (s, *c*-[BH₂-NH₂]₃) -46.4 [d, *J*_{B-P} = , (BH₃)(ⁱPr)₂P-CH₂-CH₂-P(ⁱPr)₂(BH₃)].

Reducción catalítica de dpa empleando AB (efecto del disolvente). Se cargaron una serie de Schlenks de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas de dpa (0.16 g, 0.92 mmol, 200 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 1 equiv.) y AB (0.029g, 0.92 mmol, 200 equiv.) en 10 mL de THF, 1,4-Dioxano, tolueno, metanol o acetonitrilo de acuerdo a cada experimento. Los Schlenks se calentaron a 80 °C por un periodo de 72 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado

mediante CG-EM. La conversión de dpa a *cis*- y/o *trans*-stb se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

Efecto del tiempo: Se cargaron una serie de Schlenks de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas de dpa (0.16 g, 0.92 mmol, 200 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 1 equiv.) y AB (0.029g, 0.92 mmol, 200 equiv.) en 10 mL de THF. Los Schlenks se calentaron a 80 °C por periodos de 12, 16, 24, 72 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de dpa a *cis*- y/o *trans*-stb se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

Efecto de la temperatura: Se cargaron una serie de Schlenks de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas de dpa (0.16 g, 0.92 mmol, 200 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 1 equiv.) y AB (0.029g, 0.92 mmol, 200 equiv.) en 10 mL de THF. Los Schlenks se calentaron a 40, 60 y 80°C por un periodo de 72 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de dpa a *cis*- y/o *trans*-stb se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

Efecto de precursor catalítico [(dtbpe)Ni(μ -H)]₂ : Se cargó un Schlenks de 50 mL provisto de agitación magnética dentro de la caja seca con una carga de dpa ((0.14 g, 0.79 mmol, 200 equiv.), AB (0.024g, 0.79 mmol, 200 equiv), y [(dtbpe)Ni(μ -H)]₂ (**1b**) (0.003 g, 0.0039 mmol, 1 equiv.) en 10 mL de THF. El Schlenk se calentó a 80°C por un periodo de 72h. después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de dpa a *cis*- y/o *trans*-stb se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

Procedimiento general para la reducción de diverso alquinos empleando metanol como

disolvente: Se cargaron una serie de Schlenks de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas de alquino (0.92 mmol, 200 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 1 equiv.) y AB (0.029g, 0.92 mmol, 200 equiv.) en 10 mL de MeOH. Los Schlenks se calentaron a 80 °C por un periodo de 72 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de cada alquino a *cis*- y/o *trans*-alqueno (en el caso de se trate de alquinos internos) se determinó directamente del análisis de cada cromatograma y la asignación de cada compuesto se hizo en base a la comparación con estándares puros.

Procedimiento general para la reducción de diverso alquinos con AB empleando THF como

disolvente: Se cargaron una serie de Schlenks de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas de alquino (0.92 mmol, 200 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 1 equiv.) y AB (0.029g, 0.92 mmol, 200 equiv.) en 10 mL de THF. Los Schlenks se calentaron a 80 °C por un periodo de 24 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de cada alquino a *cis*- y/o *trans*-alqueno (en el caso de se trate de alquinos internos) se determinó directamente del análisis de cada cromatograma y la asignación de cada compuesto se hizo en base a la comparación con estándares puros.

116. Reducción catalítica de alquinos empleando borohidruro de sodio como fuente de hidrógeno

Ensayos catalíticos empleando diferentes relaciones de dpa:SBH.

Se cargaron una serie de Schlenks con sellos Rotaflo[®] para alto vacío de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas dpa (0.16 g, 0.92 mmol, 1 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045

mmol, 0.005 equiv.) y cargas de SBH (0.035g, 1 equiv. 0.92 mmol), (0.042g, 1.2 equiv. 1.11 mmol), (0.049g, 1.4 equiv. 1.3 mmol), (0.059g, 1.7 equiv. 1.58 mmol), (0.071g, 2.0 equiv. 1.83 mmol) de acuerdo a cada experimento y fueron disueltos en 10 mL de THF:MeOH 1:1. Los Schlenks se calentaron a 80°C por un periodo de 72 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de dpa a *cis*- y/o *trans*-stb se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

Efecto del tiempo: Se cargaron una serie de Schlenks con sellos Rotaflo[®] para alto vacío de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas dpa (0.16 g, 0.92 mmol, 1 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 0.005 equiv.) y SBH ((0.071g, 2.0 equiv. 1.83 mmol) y fueron disueltos en 10 mL de THF:MeOH 1:1. Los Schlenks se calentaron a 80°C por periodos de 6, 18 y 72 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de dpa a *cis*- y/o *trans*-stb se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

Efecto de la temperatura: Se cargaron una serie de Schlenks con sellos Rotaflo[®] para alto vacío de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas dpa (0.16 g, 0.92 mmol, 1 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 0.005 equiv.) y SBH ((0.071g, 2.0 equiv. 1.83 mmol) y fueron disueltos en 10 mL de THF:MeOH 1:1. Los Schlenks se calentaron a 20, 55 y 80°C por un periodo de 72 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de dpa a *cis*- y/o *trans*-stb se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

Efecto del precursor catalítico [(dtbpe)Ni(μ -H)]₂: Se cargó un Schlenks con sellos Rotaflo[®] para alto vacío de 50 mL provisto de agitación magnética dentro de la caja seca con una carga de dpa ((0.14 g, 0.79 mmol, 200 equiv.), SBH (0.060g, 2.0 equiv. 1.58 mmol), y [(dtbpe)Ni(μ -H)]₂ (**1b**) (0.003 g,

0.0039 mmol, 1 equiv.) en 10 mL de THF. El Schlenk se calentó a 80°C por un periodo de 72h. después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de dpa a *cis*- y/o *trans*-stb se determinó directamente del análisis de cada cromatograma.

Procedimiento general para la reducción de diverso alquinos con SBH: Se cargaron una serie de Schlenks de 50 mL provistos de agitación magnética en corridas separadas dentro de la caja seca con cargas de alquino (0.92 mmol, 200 equiv.), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol, 1 equiv.) y AB (0.029g, 0.92 mmol, 200 equiv.) en 10 mL de THF. Los Schlenks se calentaron a 80 °C por un periodo de 72 h. Después de este tiempo se detuvo el calentamiento y el contenido se expuso al aire y el crudo de la reacción fue analizado mediante CG-EM. La conversión de cada alquino a *cis*- y/o *trans*-alqueno (en el caso de se trate de alquinos internos) se determinó directamente del análisis de cada cromatograma y la asignación de cada compuesto se hizo en base a la comparación con estándares puros.

11.7. Semihidrogenación-hidrodefluorinación de alquinos fluorados con complejos de níquel

Procedimiento general para las reacciones en tolueno-*d*₈: Se cargaron una serie de tubos de RMN con válvula Young con los complejos (**27**), (**28**) y (**29**) en corridas diferentes y se agregó a cada una 300 equiv. de agua (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol) en 0.7 mL de tolueno-*d*₈. Los tubos se calentaron a 135°C en baños de aceite termostatados hasta que los complejos de partida desaparecieron de acuerdo al espectro de ³¹P{¹H}-RMN. Una vez que concluyó el tiempo de reacción, estas se expusieron al aire y el crudo se analizó mediante CG-EM. Para cada reacción se obtuvieron varios productos los cuales fueron agrupados de acuerdo al peso molecular de cada compuesto y el rendimiento corresponde a la suma de las áreas de cada pico con este mismo peso molecular.

Complejo (27): Se agregaron a la reacción (0.037 g, 0.92 mmol) de (27) y se observó una conversión del 98% después de 7 días de reacción. La distribución de productos observados en esta reacción es la siguiente: EM-IE⁺ (m/z)(No. de productos, %): 198.08 (M⁺)(2 productos, 95%, F-C₆H₄-CH=CH-C₆H₅), 180.1 (M⁺) (1 producto, 3%, C₆H₅-CH=CH-C₆H₅).

Complejo (28): Se agregaron a la reacción (0.05 g, 0.92 mmol) de (28) y se observó una conversión del 100% después de 5 días de reacción. La distribución de productos observados en esta reacción es la siguiente: EM-IE⁺ (m/z)(No. de productos, %): 234.1 (M⁺)(2 productos, 86%, F₃-C₆H₂-CH=CH-C₆H₅), 216.08 (M⁺) (1 producto, 14%, F₂-C₆H₃-CH=CH-C₆H₅).

Complejo (29): Se agregaron a la reacción (0.055 g, 0.92 mmol) de (29) y se observó una conversión del 100% después de 1 día de reacción. La distribución de productos observados en esta reacción es la siguiente: EM-IE⁺ (m/z)(No. de productos, %): 270.05 (M⁺)(2 productos, 46%, C₆F₅-CH=CH-C₆H₅), 252.06 (M⁺) (3 productos, 50%, C₆F₄H-CH=CH-C₆H₅).

Procedimiento general para las reacciones en THF-*d*₈ a diferentes temperaturas: Se cargaron tres tubos de RMN con válvula Young con el complejo (29) en corridas diferentes y se agregó a cada una 300 equiv. de agua (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol) en 0.7 mL de THF-*d*₈. Los tubos se calentaron a 70, 80 y 100°C en baños de aceite termostatados hasta que el complejo de partida desapareció de acuerdo al espectro de ³¹P{¹H}-RMN. Una vez que concluyó el tiempo de reacción, estas se expusieron al aire y el crudo se analizó mediante CG-EM. Para cada reacción se obtuvieron varios productos los cuales fueron agrupados de acuerdo al peso molecular de cada compuesto y el rendimiento corresponde a la suma de las áreas de cada pico con este mismo peso molecular.

Reacción a 70°C: Esta reacción tardó en consumir el complejo de partida 18 h obteniendo un rendimiento de 96%. La distribución de productos observados en esta reacción es la siguiente: EM-IE⁺

(m/z)(No. de productos, %): 270.05 (M^+)(2 productos, 36.5%, $C_6F_5-CH=CH-C_6H_5$), 252.06 (M^+) (4 productos, 50.6%, $C_6F_4H-CH=CH-C_6H_5$), 234.1 (M^+) (4 productos, 8.6%, $C_6F_3H_2-CH=CH-C_6H_5$).

Reacción a 80°C: Esta reacción tardó en consumir el complejo de partida 14 h obteniendo un rendimiento de 98%. La distribución de productos observados en esta reacción es la siguiente: EM-IE⁺

(m/z)(No. de productos, %): 270.05 (M^+)(2 productos, 19.2%, $C_6F_5-CH=CH-C_6H_5$), 252.06 (M^+) (4 productos, 58.7%, $C_6F_4H-CH=CH-C_6H_5$), 234.1 (M^+) (4 productos, 20.2%, $C_6F_3H_2-CH=CH-C_6H_5$).

Reacción a 100°C: Esta reacción tardo en consumir el complejo de partida 10h obteniendo un rendimiento de 98%. La distribución de productos observados en esta reacción es la siguiente: EM-IE⁺

(m/z)(No. de productos, %): 270.05 (M^+)(2 productos, 15.2%, $C_6F_5-CH=CH-C_6H_5$), 252.06 (M^+) (4 productos, 67.8%, $C_6F_4H-CH=CH-C_6H_5$), 234.1 (M^+) (4 productos, 15.1%, $C_6F_3H_2-CH=CH-C_6H_5$).

Procedimiento general para la reacción de (29) en THF-*d*₈ a 100°C usando D₂O: Se cargó un tubo de RMN con válvula Young con el complejo (29) se agregaron 300 equiv. de D₂O (0.3 mL, 27 mmol) en 0.7 mL de THF-*d*₈. El tubo se calentó a 100°C en un baño de aceite termostatados durante 14 h hasta que el complejo de partida desapareció de acuerdo al espectro de ³¹P{¹H}-RMN. Una vez que concluyó el tiempo de reacción, esta se expuso al aire y el crudo se analizó mediante CG-EM. Para esta reacción se obtuvieron varios productos los cuales fueron agrupados de acuerdo al peso molecular de cada compuesto y el rendimiento corresponde a la suma de las áreas de cada pico con este mismo peso molecular. La conversión es del 97% y la distribución de productos observados en esta reacción es la siguiente: EM-IE⁺ (m/z)(No. de productos, %): 272.1 (M^+)(2 productos, 26.33%, $C_6F_5-CD=CD-C_6H_5$), 255.1 (M^+) (5 productos, 61.0%, $C_6F_4D-CD=CD-C_6H_5$), 238.0 (M^+) (4 productos, 10.1%, $C_6F_3D_2-CD=CD-C_6H_5$).

Procedimiento general para las reacción de (27) en THF-*d*₈ con agua a 100°C en presencia de Et₃SiH: Se cargó un tubo de RMN con válvula Young con el complejo (29) y se agregaron 300 equiv. de agua (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol) y 6 equiv de TES (0.64g, 5.55 mmol) en 0.7 mL de THF-*d*₈. El

tubo se calentó a 100°C en un baño de aceite termostatados durante 14 h hasta que el complejo de partida desapareció de acuerdo al espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Una vez que concluyó el tiempo de reacción, esta se expuso al aire y el crudo se analizó mediante CG-EM. Para esta reacción se obtuvieron varios productos los cuales fueron agrupados de acuerdo al peso molecular de cada compuesto y el rendimiento corresponde a la suma de las áreas de cada pico con este mismo peso molecular. La conversión es del 100% y la distribución de productos observados en esta reacción es la siguiente: EM-IE⁺ (m/z)(No. de productos, %): 270.05 (M⁺)(1 producto, 3.4%, C₆F₅-CH=CH-C₆H₅), 252.06 (M⁺) (5 productos, 15.1%, C₆F₄H-CH=CH-C₆H₅), 234.1 (M⁺) (7 productos, 54.3%, C₆F₃H₂-CH=CH-C₆H₅). 216.1 (M⁺) (3 productos, 25.0%, C₆F₂H₃-CH=CH-C₆H₅).

REFERENCIAS

11. REFERENCIAS

- [1] a) Armaroli, N.; Balzani, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52. b) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729. c) Olah, G. A., Goepfert, A. K.; Prakash, S. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy Vol. 1*, Wiley VCH, 2006, d) Kemsley, J. *Chem. Eng. News*, **2007**, *85*, 55. e) Stephens, F. H.; Baker, R. T., Matus, M. H.; Grant, D. J., Dixon, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746. f) Marder, T. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8116.
- [2] Shine, K. P.; Sturges, W. T. *Science* **2007**, *315*, 1804.
- [3] Tumas, W.; Baker, R. T.; Burrell, A.; Thorn, D. *DOE Chemical Hydrogen Storage Center of Excellence*, DOE Hydrogen Program FY 2006 Annual Progress Report 2006, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/iv_b_4_tumas.pdf.
- [4] a) Anastan, P. T.; Kirchhoff, M. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686. b) Anastan, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [5] a) Shi, F.; Tse, M. K.; Pohl, M. M.; Bruckner, A.; Zhang, S.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8866. b) Gelalcha, F. G.; Bitterlich, A.; Gopinathan, A.; Tse, M.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7293.
- [6] Schareina, T.; Zapf, A.; Magerlein, W.; Muller, N.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6249.
- [7] Carril, M.; Correa, A.; Bolm, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4862.
- [8] Bart, S. C.; Hawrelak, E. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 5518.
- [9] Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García-Gutiérrez, P.; Acosta-Ramírez, A.; García, J. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4534.
- [10] Chang, H.-T.; Jayanth, T. T.; Wang, C.-C.; Cheng, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12032.

- [11] Diversas publicaciones periódicas se han especializado en el estudio del hidrógeno como fuente de energía entre las que destaca “*International Journal of Hydrogen Energy*”, Ed. Elsevier.
- [12] Se han evaluado muchas moléculas pequeñas con la finalidad de determinar si pueden llegar a ser potenciales fuentes de dihidrógeno. Ver referencias 1, 3.
- [13] a) Kohl, S. W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.; Konstantinovski, L.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y. Iron, M. A.; Milstein, D. *Science* **2009**, *324*, 5923. b) Ritterskamp, P., Kuklya, A., Wüstkamp, Marc-André, Kerpen, K., Weidenthaler, C., Demuth, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7770.
- [14] a) Jaska, C. A.; Temple, K.; Lough, A. J.; Manners, I. *Chem. Commun.* **2001**, 962-963. b) Jaska, C.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2698-2699. c) Clark, T. J.; Russell, C. A.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9582-9583. d) Clark, T.; Whittell, G. R.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7522-7527. e) Stephens, F. H.; Baker, R. T.; Matus, M. H.; Grant, D. J.; Dixon, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746-749. f) Paul, A.; Musgrave, C. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153-8156. g) Keaton, R. J.; Blacquiere, J. M.; Baker, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844-1845. h) Kalidindi, S. B.; Indirani, M.; Jagirdar, B. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7424-7429. i) Dietrich, B. L.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M.; Autrey, T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8583-8585. j) Yan, J.-M.; Zhang, X.-B.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2287-2289. k) Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Szymezak, K. N.; Heldebrant, D. J.; Yonker, C.; Camaioni, D. M.; Baker, R. T.; Autrey, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493-7406. l) Pons, V.; Baker, R. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9600-9602. m) Yang, X.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1798-1799. n) Blaquiere, N.; Diallo-Garcia, S.; Gorelsky, S. I.; Black, D. A.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14034-14035. o) Douglas, T. M.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14432-14433. p) Käß, M. Friedrich, A.; Drees, M.; Schneider, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 905-907.

- [15] a) Smith, M. B., March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms and Structure*, **2001**, 5th edition, Ed. Wiley Interscience, pp. 996-997. b) Teles, J. H., Brode, S., Chabanas, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415. c) Hartman, J. W., Sperry, L. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3787.
- [16] Alonso, F., Beletskaya, I. P., Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079.
- [17] a) Kucherov, M. G. *Zh. Fiz. Khim.* **1881**, *13*, 533. b) Kucherov, M. G. *Chem. Ber.* **1884**, *17*, 13.
- [18] Hiscox, W.; Jennings, P. W. *Organometallics* **1990**, *9*, 1997.
- [19] Utimoto, K.; Miwa, H.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4277.
- [20] a) Nishimura, S. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*, 1ra Edición, Ed. Wiley-Interscience, **2001**, E.E.U.U., pp. 148-169. b) van Laren, M. W.; Elsevier, C. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3715. c) Masters, C. *Homogeneous Transition-Metal Catalysis*, 1ra Edición, Ed. Science Paperbacks, **1981**, Gran Bretaña.
- [21] a) Frenking, G.; Frohlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717. b) Hartley, F. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 596. c) Hartley, F. R. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 163.
- [22] Elschenbroich, C. *Organometallics*, 3ra Ed. Editorial Wiley-Intersciences **2005**, pp. 424-430.
- [23] Edelbach, B. L.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **1999**, *18*, 4040.
- [24] Benítez-Páez, T. I. “*Síntesis de acetilenos fluorados y estudio de su reactividad frente al dímero de níquel (I) [(dippe)Ni(μ-H)]₂*”, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, **2009**.
- [25] Hegedus, L. S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, 1ra Ed. Editorial University Science Books, E.E.U.U. **1994**, pp. 243-247.
- [26] a) Alonso, F.; Yus, M. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 284. b) Alonso, F.; Yus, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 149.

- [27] Concellón, J. M.; Rodríguez-Sollar, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1613.
- [28] Campaña, A. G.; Estévez, R. E., Fuentes, N.; Robles, F.; Cuerva, J. M., Buñuel, E.; Cárdenas, D.; Oltra, J. E. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2195.
- [29] Shirakawa, E.; Otsuka, H., Hayashi, T. *Chem. Commun.* **2005**, 5885.
- [30] Sondengam, B. L.; Charles, G.; Akam, T. M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1069.
- [31] Alonso, F.; Osante, I.; Yus, M. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 305.
- [32] Trost, B. M. ; Braslau, R. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4657.
- [33] Jaska, C. A. ; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2698.
- [34] Tran, A. T.; Huynh, V. A.; Friz, E. M.; Whitney, S. K.; Cordes, D. V. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1817-1819.
- [35] a) Tani, K.; Ono, N.; Okamoto, S.; Sato, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 386. b) Hauwert, P.; Maestri, G.; Sprengers, J. W.; Catellani, M.; Elsevier, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3223.
- [36] a) Jang, M.; Cai, L.; Udeani, G. O.; Slowing, K. V.; Thomas, C. F.; Beecher, C. W. W.; Fong, H. H. S.; Farnsworth, N. R.; Kinghorn, A. D.; Mehta, R. G.; Moon, R. C.; Pezzuto, J. M. *Science* **1997**, *275*, 218. b) Heynekamp, J. J.; Weber, W. M.; Hunsaker, L. A.; Gonzales, A. M.; Orlando, R. A.; Deck, L. M.; Vander Jagt, D. L. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 7182.
- [37] a) Braun, T.; Perutz, R. *Chem. Commun.* **2002**, 2749. b) Torrens, H. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1957. c) Meier, G.; Braun, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1546. d) Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119. e) Schlosser, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3975.
- [38] Tsou, T. T.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6319.
- [39] Huheey, J. E. *Química Inorgánica; principios de estructura y reactividad*, 2da. Ed. Editorial Harla, New York, **1981**, pp. 907.
- [40] Purser, S.; Moore, P.; Swallow, S.; Gouverneur, V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320.

- [41] Panisch, R.; Bolte, M.; Muller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676.
- [42] Klahn, M.; Fischer, C.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Krossing, I. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900.
- [43] Aizenberg, M.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674.
- [44] Kuhl, S.; Schneider, R.; Fort, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 341.
- [45] Aizenberg, M.; Milstein, D. *Science* **1994**, *265*, 359.
- [46] Jager-Fiedler, U.; Klahn, M.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Burlakov, V. V.; Rosenthal, U. *J. Mol. Catal. A.* **2007**, *261*, 184.
- [47] Waterman, R.; Hillhouse, G. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 5182.
- [48] a) Yoshida, Y.; Ueda, U.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3941. b) Bennett, M. A.; Yoshida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3030. c) Bennett, M. A.; Yoshida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1750. d) Jensen, C. M.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 723. e) Yoshida, T.; Matsuda, T.; Okano, T.; Kitani, T.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2027. f) Uozumi, Y.; Kato, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5063. g) Morales-Morales, D.; Lee, D. W.; Wang, Z.; Jensen, C. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 1144. h) Blum, O.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11456. i) Leung, C. W.; Zheng, W.; Wang, D.; Ng, S. M.; Yeung, C. H.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1924.
- [49] Grushin, V. V.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4632.
- [50] García, J. J.; Arevalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallic*, **2004**, *23*, 3997.
- [51] Zhang, J.; Thickett, D.; Green, L. *Journal of the American Institute for Conservation* **1994**, *33*, 1, 47.
- [52] López-Serrano, J.; Duckett, S. B.; Aiken, S.; Almeida-Leñero, K. Q.; Drent, E.; Dunne, J. P.; Konya, D.; Whitwood, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6517. b) López-Serrano, J.; Lledós, A.; Duckett, S. B. *Organometallics* **2008**, *27*, 43. c) Kluwer, A. M.; Koblenz, T. S.;

- Jonischkeit, T.; Woelk, K.; Elsevier, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15470. d) Dunne, J. P.; Aiken, S.; Duckett, S. B.; Konya, D.; Almeida-Leñero, K. Q.; Drent, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16708.
- [53] Crestani, M. G.; Munoz-Hernández, M.; Arévalo, A.; Acosta-Ramírez, A.; García, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18066.
- [54] a) Nova, A.; Erhardt, S.; Jasim, N. A.; Perutz, R. B.; Macgregor, A. A.; McGrady, J. E.; Whitwood, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**. b) Erhardt, S.; Macgregor, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, c) Reade, P. S.; Mahon, M. F.; Wittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**,
- [55] Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227.
- [56] Scott, F.; Krüger, C.; Betz, P. *J. Organometal. Chem.* **1990**, *387*, 113.
- [57] Crestani, M. G.; Arévalo, A.; García, J. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 732.
- [58] Zerecero-Silva, P.; Jiménez-Solar, I.; Crestani, M. G.; Arévalo, A.; Barrios-Francisco, R.; García, J. J. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363*, 230.
- [59] Flores-Gaspar, A.; Pinedo-González, P.; Crestani, M. G.; Muñoz-Hernández, M.; Morales-Morales, D.; Warsop, B. A.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2009**, *309*, 1.
- [60] Iglesias, A. L.; Muñoz-Hernández, M.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3498.
- [61] Acosta-Ramírez, A.; Muñoz-Hernández, M.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3895.
- [62] Oviedo, A.; Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2008**, *293*, 165.
- [63] Atesi, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2008**, *27*, 3811

ANEXOS

13. ANEXOS

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LA ESTRUCTURA 3a.0.5THF

Empirical formula	C ₃₀ H ₄₈ NiOP ₂	
Formula weight	537.33	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 11.2062(15) Å	α = 90°.
	b = 15.874(2) Å	β = 94.364(3)°.
	c = 16.660(2) Å	γ = 90°.
Volume	2955.0(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.208 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.783 mm ⁻¹	
F(000)	1160	
Crystal size	0.23 x 0.21 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.77 to 25.00°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	13604	
Independent reflections	5189 [R(int) = 0.0590]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5189 / 173 / 371	
Goodness-of-fit on F ²	1.155	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0688, wR2 = 0.1310	
R indices (all data)	R1 = 0.0887, wR2 = 0.1386	
Largest diff. peak and hole	0.557 and -0.487 e.Å ⁻³	

PUBLICACIONES

Stereoselective Hydrogenation of Aromatic Alkynes Using Water, Triethylsilane, or Methanol, Mediated and Catalyzed by Ni(0) Complexes

Rigoberto Barrios-Francisco and Juventino J. García*

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

Received September 23, 2008

The use of complexes of the type [(P-P)Ni(η^2 -C,C-alkyne)] (P-P = 1,2-bis(di-isopropyl-phosphino)ethane or 1,2-bis(diterbutylphosphino)ethane) in the presence of water, triethylsilane/water, or methanol as hydrogen sources yields the selective production of E- or Z- aromatic alkenes from the corresponding alkynes. For instance, in the case of diphenylacetylene (dpa) and water, a metal-mediated process was found to yield *trans*-stilbene stoichiometrically, whereas in the case of triethylsilane/water and methanol, a catalytic system (1% mol) was found. The catalytic systems gave >95% conversion to *cis*- or *trans*-stilbene, respectively. The use of a variety of substituents on the aromatic ring was also assessed. Deuterium-labeling studies using D₂O allowed the confirmation of water as the hydrogen source for the alkyne reduction.

Introduction

The development of novel catalysts for the activation of small molecules such as water,¹ alcohols,² or ammoniabornes³ generating or transferring dihydrogen to unsaturated compounds is an important area in contemporary chemistry. Inexpensive, environmentally friendly, and readily available materials are particularly important features that are sought and highlighted for such purposes, and this puts them in

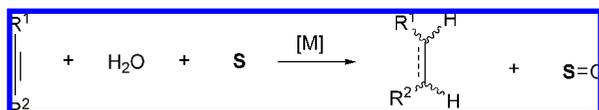
perspective for conversion into potentially useful fuel sources⁴ or, alternatively, for their use in synthetic work where these molecules are incorporated into other substrates by means of stoichiometric^{1a,b,5} or catalytically⁶ driven reactions (e.g., hydrogen transfer).⁷ In the case of water, traditional splitting methods involve photochemical,⁸ electrochemical,⁹ and combined photochemical/electrochemical processes¹⁰ in the presence of a sacrificial agent where dihydrogen is ultimately generated.

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: juvent@servidor.unam.mx.

- (1) (a) Barrero, A. F.; Oltra, J. E.; Cuerva, J. M.; Rosales, A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2566. (b) Cuerva, J. M.; Campaña, A. G.; Justicia, J.; Rosales, A.; Oller López, J. L.; Robles, F.; Cadenas, D. J.; Buñuel, E.; Oltra, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5522. (c) Dahlén, A.; Hilmersson, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2661.
- (2) For references concerning the reduction of C=C double and triple bonds, see: (a) Sakai, K.; Ito, T.; Watanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2230. (b) Bailar, J. C.; Ittani, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1592. (c) Ittani, H.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1600. (d) Imai, H.; Nishiguchi, T.; Fukuzumi, K. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1622. (e) Alonso, F.; Osante, I.; Yus, M. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 305. (f) Sondengam, B. L.; Charles, G.; Akam, T. M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1069. (g) Fort, Y.; Vanderesse, R.; Caubere, P. *Chem. Lett.* **1988**, 757. (h) Fort, Y.; Vanderesse, R.; Caubere, P. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 45–5487. (i) Concellon, J. M.; Rodríguez-Solla, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1613. (j) Alonso, F.; Yus, M. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 284. (k) Reduction of C=O and C=N bonds: Wu, X.; Li, X.; Zanotti-Gerosa, A.; Pettman, A.; Liu, J.; Mills, A. J.; Xiao, J. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 2209. (l) Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1864. (m) Bäckvall, J.-E. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 105. (n) Samee, J. S. M.; Bäckvall, J.-E.; Andersson, P. G.; Brandt, P. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237. (o) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201. (p) Gladiali, S.; Alberico, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226.
- (3) (a) Pasumansky, L.; Haddenham, D.; Clary, J. W.; Fisher, G. B.; Goralski, C. T.; Singaram, B. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5–1898.

- (4) (a) Ritterskamp, P.; Kuklya, A.; Wüstkamp, M.-A.; Kerpen, K.; Weidenthaler, C.; Demuth, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7770. (b) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 15729. (c) Olah, G. A.; Goepfert, A. K.; Prakash, S. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*; Wiley VCH: New York, 2006; Vol. 1. (d) Kemsley, J. *Chem. Eng. News* **2007**, *85*, 55. (e) Stephens, F. H.; Baker, R. T.; Matus, M. H.; Grant, D. J.; Dixon, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 746. (f) Marder, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116.
- (5) Kim, Y.; Rende, D. E.; Gallucci, J. C.; Wojcicki, A. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 85.
- (6) Guillena, G.; Ramón, D. J.; Yus, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2358.
- (7) (a) Hynes, J. T.; Klinman, J. P.; Limbach, H.-H.; Schowen, R. L. *Hydrogen-Transfer Reactions*; Wiley-VCH: New York, 2006; pp 14. (b) Brieger, G.; Nestruck, T. J. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567. (c) Harmon, R. E.; Gupta, S. K.; Brown, D. J. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 21. (d) Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129.
- (8) (a) Litch, S. *Chem. Commun.* **2005**, 4635. (b) Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7726. (c) Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Zhang, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6887. (d) Zhang, J.; Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7726. (e) Elvintongton, M.; Brown, J.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10644.
- (9) Kreuter, W.; Hofmann, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 661.

Scheme 1



To the best of our knowledge, little is known about the use of transition metals in stoichiometric or catalytic reactions that involve the splitting of water molecules, from which the transfer of dihydrogen into organic molecules in solution and under thermal conditions could be performed. Relevant examples of metal-mediated hydrogen transfer to unsaturated compounds such as alkenes or alkynes that yield the corresponding alkanes or alkenes making use of water, a transition metal (Co, Rh, and Pd), and a sacrificial agent (S)¹¹ have been reported, although only in a handful of examples (Scheme 1).

The use of 2 equiv of a Cp₂Ti(Cl)(H₂O) compound for the reduction of alkenes using a second palladium or rhodium compound in catalytic proportion has been reported.^{11a} In another report, a series of alkynes were reduced to olefins displaying only the trans configuration using 5 mol% of the palladium precursor compound [Pd(Cl)(η³-C₃H₅)₂], 10 mol% of PPh₃, D₂O (10 equiv) or water (2.5 equiv), and hexamethyldisilane (Me₃Si-SiMe₃, 1.5 equiv) as a sacrificial agent.^{11b} A variation of the latter methodologies that consisted of the reductive coupling of activated alkenes in the presence of alkynes to yield cross-coupled products when using the cobalt catalyst, [Co(I)₂(PPh₃)₂], and a mixture of Zn and ZnI₂ (as sacrificial agents) has also been reported.^{11c}

The selective semihydrogenation of alkynes to yield *cis*-alkenes selectively is a very important topic that still needs to be developed in order to overcome several practical inconveniences during the synthesis, along with the undesired isomerization of the produced *cis*-alkene to the corresponding *trans* one in the reaction mixture. A search for simple preparative methods that may afford the *cis*-alkenes readily and in high yield is badly needed in order to make the process sustainable, and in this regard, some recent examples using a zero-valent palladium catalyst reported by Elsevier and co-workers can be highlighted.¹² Other relevant examples addressing the production of *cis*-alkenes through the use of hydrosilanes and palladium catalysts in acid media have also been presented by Trost and Braslau.¹³

In the case of alcohols, their use as hydrogen-transfer agents has been found to be effective in the reduction of unsaturated polar moieties such as carbonyls or imines, unlike water. The use of methanol has afforded the catalytic and

Table 1.¹⁵

entry ^a	ligand	solvent	T (°C)	time (d) ^b	conv. (%) ^c	ratio, <i>trans</i> -stb: 3a ^d
1	dippe	benzene- <i>d</i> ₆	100	8		
2	dippe	toluene- <i>d</i> ₈	100	8	40	20:1
3	dippe	THF- <i>d</i> ₈	100	8	100	12:1
4	dippe	toluene- <i>d</i> ₈	140	7	100	15:1
5	dtbpe	toluene- <i>d</i> ₈	140	12	100	only <i>trans</i> -stb ^(e)

^a All reactions were monitored by ¹H and ³¹P{¹H} NMR. A total of 350 equiv of water were used in all these reactions. ^b Heating was stopped when the signals of the starting complex disappeared in the ³¹P{¹H} NMR spectrum. ^c Yields were primarily determined on the basis of the isolated product and corroborated by ¹H NMR and GC-MS. ^d Relative ratios were determined by ¹H NMR (see Supporting Information). ^e Only free *trans*-stb was observed as a result of the hydrogen transfer reaction using **2b**.

enantioselective preparation of alcohols and amines when starting from the latter substrates,^{21–k} and also, examples that address the reduction of alkenes or alkynes using methanol and related media have been reported.^{2a–e} In the case of acetylenes, the search for improved systems that may drive their selective and efficient reduction using water, hydrosilanes/water, or methanol in the presence of an inexpensive metal catalyst still represents a major challenge for sustainable chemistry.

The present work describes the reactivity of [(P-P)Ni(η²-C,C-alkyne)] complexes (P-P = 1,2-bis(diisopropyl-phosphino)ethane, dippe, or 1,2-bis(diter-butyl-phosphino)ethane, dtbpe), in the presence of (a) water, (b) triethylsilane/water, and (c) methanol, as hydrogen sources. The results show that the selective production of the corresponding *cis*- or *trans*-alkene from the corresponding alkyne is feasible under such conditions and may give rise to high yields of products.

Results and Discussion

Compounds **2a** and **2b** were prepared following methodologies similar to the one reported originally by Jones et al. using the nickel(I) hydride dimers, [(P-P)Ni(μ-H)]₂ (P-P = dippe, dtbpe; compounds **1a** and **1b**, respectively).¹⁴ The formation of the nickel(0) compounds **2a** and **2b** was confirmed by NMR using closed tubes equipped with J. Young's valves (see Supporting Information).

When reacted with water (eq 1), **2a** evolves slowly to a coordinated *trans*-stb analogue of the type [(dippe)Ni(η²-C-C-{*trans*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})] (**3a**), which after 8 days at 100 °C in THF-*d*₈, toluene-*d*₈, or benzene-*d*₆ or 7 days at 140 °C in toluene-*d*₈ (see Table 1) yields free *trans*-stb, Ni(OH)₂, and diphosphine monoxide, (iPr)₂P-CH₂-CH₂-P(=O) (iPr)₂ (dippeO, see Supporting Information). Ni(OH)₂ and dippeO correspond to the final fate of oxygen in this reaction. In the case of **2b**, its use also drives the formation of the free *trans*-stb, although only under persistent heating at a higher temperature (140 °C) and for a longer period of time (12 days in toluene-*d*₈). The formation of the nickel(0) analogue bearing the coordinated *trans*-stb moiety, [(dtbpe)Ni(η²-(C,C)-{*trans*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})] (**3b**), was elusive under the reaction conditions used, and in this instance, the stability of the resulting compound turned out to be very

(10) (a) Litch, S. J. *Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4253. (b) Licht, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 459. (c) Litch, S.; Halperin, L.; Kalina, M.; Zidman, M.; Halperin, N. *Chem. Commun.* **2003**, 3006. (d) Fujihara, K.; Ohno, T.; Matsumura, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3705.

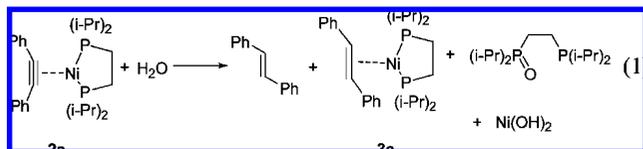
(11) (a) Campaña, A. G.; Estévez, R. E.; Fuentes, N.; Robles, F.; Cuerva, J. M.; Buñuel, E.; Cárdenas, D.; Oltra, J. E. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2195. (b) Shirakawa, E.; Otsuka, H.; Hayashi, T. *Chem. Commun.* **2005**, 5885. (c) Chang, H.-T.; Jayanth, T. T.; Wang, C.-C.; Cheng, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12032.

(12) Hauwert, P.; Maestri, G.; Sprengers, J. W.; Catellani, M.; Elsevier, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3223, and references therein.

(13) Trost, B. M.; Braslau, R. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4657.

(14) (a) Edelbach, B. L.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **1999**, *18*, 4040. (b) Waterman, R.; Hillhouse, G. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 5182.

low. A significant formation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ was formed over time.



As indicated in Table 1, the overall processes exhibited a strong dependence on temperature, solvent polarity, and steric hindrance of the auxiliary ligands. Heating to $140\text{ }^\circ\text{C}$ was required to achieve complete reduction of *dpa* using **2b**. In the case of **2a**, the reactions performed in nonpolar solvents such as toluene- d_8 or benzene- d_6 (entries 1 and 2, Table 1) resulted in poor to null conversions. Only the reaction using THF reached completion, resulting in formation of a 12:1 ratio of free *trans*-*stb*-to-**3a** (entry 3). The immiscibility of water in the systems was overcome by increasing the temperature for the process from 100 to $140\text{ }^\circ\text{C}$ (entries 2 and 4), which resulted in a significant improvement (entry 4).

In order to verify the hypothesis of water being the hydrogen source for the alkyne reduction, a deuterium labeling experiment using deuterium oxide (D_2O) instead of water was undertaken at $140\text{ }^\circ\text{C}$. The experiment was performed using toluene- d_8 following the conditions described in entry 4 of Table 1 (fully described in the Supporting Information); 100% deuterium incorporation into *trans*-*stb* was observed, also producing the d_2 -*trans*-*stb* analogue. No d_2 -*cis*-*stb* was formed in the process. A tentative mechanistic proposal for the reduction of *dpa* to *trans*-*stb* starting with the nickel(0) compound **2a** is shown in Scheme S1 (Supporting Information).

X-ray-quality crystals for compound **3a** were found to spontaneously crystallize from the $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ reaction mixture described in entry 3 of Table 1. An X-ray diffraction study of these crystals¹⁶ allowed the confirmation of such an intermediate, as produced from the catalytic process (Figure 1, Table 2).

An independent preparation of **3a** using $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (**1a**) and *trans*-*stb* (described in the Supporting Information) allowed full characterization of the former compound. A reactivity study involving the replacement of the coordinated *trans*-*stb* ligand in **3a** by *dpa* was also addressed. The latter study confirmed a partial substitution at room temperature (24 h in THF), producing **2a**. The reaction reached completion after heating the system to $50\text{ }^\circ\text{C}$ for a period of 6 h in THF, or $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h in toluene. The observation of going from **3a** to **2a** under heating is consistent with the proposal illustrated in Scheme S1 (Supporting Information) for the catalytic process, even if ultimately hampered by the

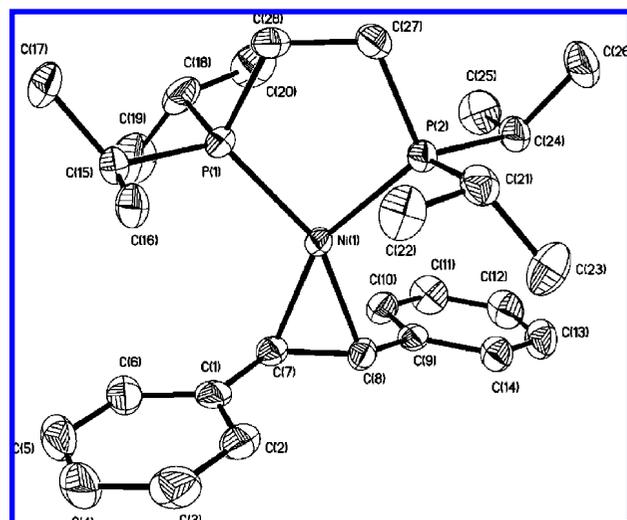


Figure 1. ORTEP representation of complex **3a**·0.5THF showing thermal ellipsoids at the 50% probability level. Selected bond distances in angstroms: Ni(1)–C(7) 1.979(4), Ni(1)–C(8) 1.983(4), Ni(1)–P(2) 2.1484(12), Ni(1)–P(1) 2.1504(13), C(7)–C(8) 1.426(6), C(1)–C(7) 1.473(6), C(8)–C(9) 1.469(6). Selected angles in degrees: P(2)–Ni(1)–P(1) 91.99(5), C(7)–Ni(1)–C(8) 42.20(16), C(8)–Ni(1)–P(2) 112.66(13), C(7)–Ni(1)–P(1) 113.35(13).

Table 2. Summary of Crystallographic Data Obtained for **3a**·0.5THF

empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{NiO}_2$
fw	537.33
temperature	100(2) K
wavelength	0.71073 Å
cryst syst	monoclinic
space group	$P2(1)/c$
unit cell dimensions	$a = 11.2062(15)$ Å $b = 15.874(2)$ Å $c = 16.660(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.364(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
volume	$2955.0(7)$ Å ³
Z	4
density (calculated)	1.208 Mg/m ³
abs coeff	0.783 mm^{-1}
$F(000)$	1160
cryst size	$0.23 \times 0.21 \times 0.16\text{ mm}^3$
θ range for data collection	$1.77\text{--}25.00^\circ$
index ranges	$-13 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 18, -19 \leq l \leq 16$
reflns collected	13604
ind reflns	5189 [R(int) = 0.0590]
completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.9%
refinement method	full-matrix least-squares on F^2
data/restraints/params	5189/173/371
goodness-of-fit on F^2	1.155
final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0688, wR2 = 0.1310$
R indices (all data)	$R1 = 0.0887, wR2 = 0.1386$
largest diff. peak and hole	0.557 and $-0.487\text{ e } \text{Å}^{-3}$

oxidation of the catalyst intermediates (vide supra). The step, in turn, is probably driven by the better π acceptance of the *dpa* ligand versus *trans*-*stb* when coordinated to nickel(0), provided that a considerable back-donation is excerpted by the $[(\text{dippe})\text{Ni}^0]$ moiety over these two.^{17,18}

In addition to the latter points, studies were also undertaken addressing the issue of selectivity toward *trans*-*stb*, whose formation is indicative of a metal-mediated process as the

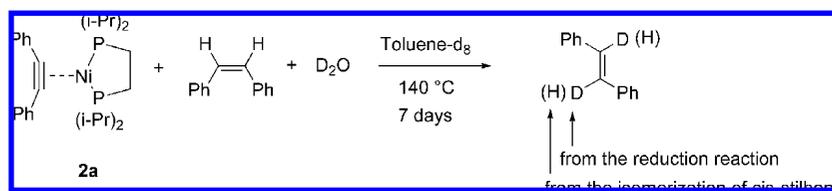
(15) Only minute amounts of *cis*-stilbene (*cis*-*stb*), apart from the main product *trans*-*stb*, were observed in experiments described in entries 4 and 5. No traces of the phenylbenzylketone expected from a competing hydration reaction in these reactions was observed, all of which confirms a preference for the selective reduction of *dpe* to yield *trans*-*stb*.

(16) Crystallographic data for **3a** has been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC 686568.

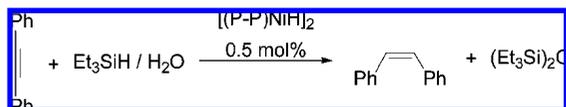
(17) (a) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997–4002. (b) García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547–9555. (c) García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544–5545.

(18) Schager, F.; Bonrath, W.; Pörschke, K.-R.; Kessler, M.; Krüger, C.; Seevogel, K. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4276.

Scheme 2



Scheme 3

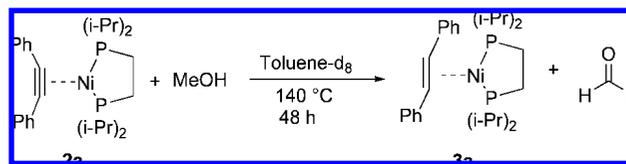


direct addition of water to the coordinated dpa in **2a** or **2b**—if occurring similarly to what has been speculated for the nitrile hydration processes using nickel(0) compounds^{17,19}—would be expected to result in the production of enols or ketones but certainly not alkenes.²⁰ The preference for the formation of *trans*-stb over *cis*-stb or even a mixture of the two suggested a thermodynamically driven process, as the expected kinetic product, *cis*-stb, had not been observed at this point. An experiment addressing the isomerization of *cis*- to *trans*-stb in the presence of nickel(0) was undertaken using a $toluene-d_8$ mixture of the π -bound alkyne complex **2a** in the presence of *cis*-stb and D_2O .^{11b,21} The mixture was heated to $140\text{ }^\circ\text{C}$ for 7 days following the optimized conditions described in entry 4 of Table 1. The incorporation of proton residues over the final *trans*-stb proceeding from **2a**, namely, *trans*-(D/H)(Ph)C=C(Ph)(D/H) instead of *trans*-(D)(Ph)C=C(Ph)(D), was confirmed by 1H NMR. A sharp singlet at δ 7.12, slightly deshielded from the original one at δ 6.51, which is related to *cis*-stb, gradually appeared in the 1H spectrum of the heated solution, confirming the presence of the protiated *trans*-(D/H)(Ph)C=C(Ph)(D/H) analogue. Its presence validated the reduction of dpa as a thermodynamically driven process. Scheme 2 summarizes these findings.

With the aim of optimizing the reduction of dpa using nickel catalysts, it became clear that the use of an additional sacrificial agent would be required, as in fact the P-P ligand had been acting as a sacrificial agent in all the experiments using water as the hydrogen source. Consequently, the use of a silane as a sacrificial agent was envisaged as a useful option and was explored. Scheme 3 summarizes the results obtained under catalytic conditions.

The use of Et_3SiH/H_2O in THF allowed the selective preparation of *cis*-stb in 98% yield at $180\text{ }^\circ\text{C}$, within 48 h. GC-MS analysis of the crude reaction allowed confirmation of the presence of $(Et_3Si)_2O$, and a $^{31}P\{^1H\}$ NMR followup allowed for ruling out the presence of phosphine oxide. A variety of reaction conditions was addressed after this result,

Scheme 4



the complete tables for which are included in the Supporting Information. A mechanistic proposal for the reduction of dpa using Et_3SiH/H_2O is illustrated in Scheme S2 (Supporting Information).

The use of methanol as a hydrogen source for the reduction of dpa was also addressed as an alternative. The latter substrate was expected to act as both a hydrogen source and a sacrificial agent while readily oxidizing to formaldehyde.²² Scheme 4 summarizes our findings after 48 h at $140\text{ }^\circ\text{C}$, under stoichiometric conditions.

As in the case in which Et_3SiH was used, the reaction time required to ensure complete conversion of dpa was found to be shorter than with all of the previous experiments using water (see Table 1). No catalyst decomposition took place. The reaction was addressed in catalysis, which yielded 99.5% of *trans*-stb by GC-MS (100% conversion of dpa; Table S3, Supporting Information), and no oxidation of the $[(dippe)Ni^0]$ catalyst was observed at the 1 mol % catalytic proportion, after 24 h. Analysis of the GC profile of the crude reaction mixture confirmed the additional formation of *cis*-stb and the enoether,²⁰ $(MeO)(Ph)C=C(H)(Ph)$, in minute amounts of 0.49 and 0.01%, respectively. As a result of this, an extremely selective reductive process to form *trans*-stb when using the $[Ni(0)]$ catalyst was devised. A proposal of a competitive mechanism for the formation of the enoether operating at a much slower rate than the one leading to *trans*-stb is presented in Scheme S3 (Supporting Information). The formation of *trans*-stb using 1 mol % of the nickel(0) catalyst was achieved in 88.6% yield (95% overall conversion) at a time as short as 12 h.

With the aim of extending the scope of this reaction to other alkynes, the use of a variety of substituted aromatic alkynes was assessed under catalytic conditions, using Et_3SiH/H_2O and methanol. The results are summarized in Tables 3 and 4, respectively.

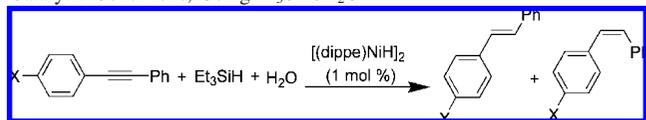
As shown, most of the systems gave high yields of the corresponding alkene under similar reaction conditions. In general, the use of Et_3SiH/H_2O selectively favors the production of *cis*-alkenes, and the use of MeOH favors the formation of *trans*-alkenes, with exception of 1-chloro-4-

(19) (a) Crestani, M. G.; Arévalo, A.; García, J. J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 732–742. (b) Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *266*, 139–148.

(20) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079.

(21) (a) López-Serrano, J.; Duckett, S. B.; Aiken, S.; Almeida-Leñero, K. Q.; Drent, E.; Dunne, J. P.; Konya, D.; Whitwood, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6517. (b) López Serrano, J.; Lledós, A.; Duckett, S. B. *Organometallics*, **2008**, *27*, 43.

(22) A positive chromotropic acid test for formaldehyde presence was observed: Zhang, J.; Thickett, D.; Green, L. *J. Am. Inst. Conservation* **1994**, *33*, 1, 47.

Table 3. Results for Substituted Aromatic Alkynes Used under Catalytic Conditions, Using $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{O}^a$ 

entry	X	conv. (%)	yield, alkyne/ <i>trans</i> -alkene/ <i>cis</i> -alkene ^b
1	CHO	100	0:0:100
2	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -CO	95	5:0:95
3	OMe	20	80:0:20
4	Cl	100	0:99:0
5 ^c	OMe	91	9:3:88

^a All reactions were performed in stainless reactor vessels (Parr) equipped with internal magnetic drive stirring using 20 mL of THF at 180 °C, over 48 h, using ratios of [(dippe)NiH]₂/alkyne/Et₃SiH/H₂O of 1:200:268:60 000, respectively. ^b Yields determined by GC-MS and ¹H NMR. ^c Reaction was performed at 200 °C.

(phenyl-ethynyl)benzene, the last giving in both systems the corresponding *trans*-alkane, probably due to the formation of minute amounts of HCl, allowing the *cis* to *trans* isomerization of the olefin.^{11b}

Conclusions

We have shown that the selective reduction of dpa to *trans*-stb using nickel(0) complexes of the type [(P-P)Ni(η^2 -C,C-dpa)] can be successfully achieved using water (metal-mediated case) or methanol (metal-mediated and catalytically) in high yields. The use of triethylsilane/water (catalytic) allowed the selective preparation of *cis*-stb, also in high yields. In the first case, the diphosphine is ultimately oxidized in the process and acts as a sacrificial agent, whereas in the case of triethylsilane, the decomposition is prevented as the latter acts as both a hydrogen source and sacrificial agent that traps oxygen as (Et₃Si)₂O. In the case of methanol, a similar system was found in which it acted as a hydrogen source and a reductive agent, the latter having been oxidized to formaldehyde during the catalytic process. The use of methanol allowed the reaction to occur at a much faster rate, 100% conversion of dpa into *trans*-stb being observed after 24 h of heating at 180 °C. Other aromatic alkynes can be selectively reduced. The use of Et₃SiH/H₂O allows the production of *cis*-alkenes, and the use of MeOH allows the formation of *trans*-alkenes with the exception of 1-chloro-4-(phenyl-ethynyl)benzene, the last giving in both systems the corresponding *trans*-alkane. The use of nickel as an inexpensive active catalyst for the reduction of dpa is highlighted. Further studies are currently underway to fully elucidate the mechanistic pathway that operates for this process.

Experimental Section

General Considerations. Unless otherwise noted, all manipulations were performed using standard Schlenk and glovebox techniques under high-purity argon (Praxair, 99.998%) using an MBraun glovebox (<1 ppm H₂O and O₂). Parr Series 4590 and 4561M stainless steel autoclaves (T316SS), bench top mini reactors (100, 300 mL), and 4750 general purpose vessels (125 mL) were used for catalysis experiments. Liquid substrates were reagent-grade and were degassed using the freeze-thaw-pump method prior to their use. All alkyne standards, *cis* and *trans*-stilbene (*cis*-stb and

trans-stb), were purchased from Aldrich and were stored in a glovebox for their use. All water used was distilled. Toluene and methanol were dried by standard methods and stored over 4 Å molecular sieves, under argon. Protiated solvents (THF and hexanes, J.T. Baker) were reagent-grade and were dried and deoxygenated by distillation from purple benzophenone ketyl solutions, under argon. Toluene was refluxed over sodium for 1 day under an argon atmosphere to ensure complete dryness and was distilled and stored in the glovebox. Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and were stored over 3 Å molecular sieves in the glovebox for at least 24 h, prior to their use. The chelating bisphosphine ligand, dippe,²³ was synthesized from 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane (Aldrich) and the corresponding isopropylmagnesium chloride solution (2.0 M) in THF (Aldrich). The nickel(I) dimer, [(dippe)NiH]₂ (**1**), was prepared from a hexane slurry of [(dippe)NiCl₂]²⁴ using superhydride (LiHBEt₃), similarly to the literature procedure.²⁵ Neutral alumina was used for the preparation of complex **1** and was first dried under a vacuum at 200 °C for a period of 48 h. All other substances, filters, and chromatographic materials were reagent-grade and were used as received. The organometallic complexes and organics produced in this work were purified either by crystallization or by column chromatography. Reactor vessels for catalysis were charged in the glovebox. The crude reaction mixtures were recovered from these and were immediately analyzed by GC-MS. The catalytic conversions of substrates were determined by the integration of areas in the respective chromatograms. The retention times of all products were compared against pure standards of the same substances. NMR spectra of complexes and products in this work were recorded at ambient temperature using a 300 MHz Varian Unity spectrometer. ¹H, ¹³C{¹H}, and ³¹P{¹H} NMR spectra of the complexes were obtained from concentrated THF-*d*₈, benzene-*d*₆, and toluene-*d*₈ solutions of the pure compounds. All air- and moisture-sensitive samples in this work were handled under an inert atmosphere using thin-wall (0.38 mm) WILMAD NMR tubes equipped with J. Young's valves. Heating of the charged NMR tubes was done using stirred thermostatted silicon oil baths. The ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra of all purified products were obtained at room temperature from concentrated CDCl₃ or CD₂Cl₂ solutions. ¹H chemical shifts (δ , ppm) are reported relative to residual proton resonances in the deuterated solvent. ¹³C{¹H} NMR spectra are reported relative to the reference signal of the corresponding deuterated solvent. ³¹P{¹H} NMR spectra are of nickel compounds, and free phosphines are reported relative to external 85% H₃PO₄. Coupling constants (*J* values) are given in hertz. GC-MS determinations were performed using a Varian Saturn 3 equipped with a 30m DB-5MS capillary column. Melting points of purified organics were determined in a capillary using an electrothermal digital melting point apparatus. MS-EI⁺ analyses were performed by USAI-UNAM using a Thermo-Electron DFS. Mass spectrometric and elemental analyses of pure compounds **2a**, **2b**, and **3a** showed variable inconsistencies due to their high oxygen sensitivity and were not reported.

Reduction of dpa with [(dippe)Ni(η^2 -C,C-dpa)] (2a**) Using Water As a Hydrogen Source.** Into NMR tubes with Young's valves were charged solutions of complex **2a** (45 mg, 0.09 mmol) in 0.7 mL of deuterated solvents (toluene-*d*₈ or THF-*d*₈), and to these were added 300 equiv of water (0.45 mL, 0.45 mmol).

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

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

(25) Vivic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10855-10856.

Table 4. Results for Substituted Aromatic Alkynes Used under Catalytic Conditions, Using Methanol^a

entry	X	conv. (%)	yield, alkyne/ <i>trans</i> -alkene/ <i>cis</i> -alkene/enoether ^b
1	CHO	100	0:85:0:15
2	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -CO	94	6:64:14:16
3	OMe	91	9:90:1:0
4	Cl	100	0:99:1:0
5 ^c	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -CO	98	2:82:11:5

^a All reactions were performed in stainless reactor vessels (Parr) equipped with internal magnetic drive stirring using 30 mL of toluene/MeOH in a ratio of 2:1 at 180 °C, over 24 h, using ratios of [(dippe)NiH]₂/alkyne of 1:200. ^b Yields determined by GC-MS and ¹H-NMR. ^c Reaction was performed at 200 °C.

Everything was then heated in a thermostatted silicon oil bath. For toluene-*d*₈ at 100 °C, the reaction was heated and monitored over 8 days by NMR (Figures S1 and S2, Supporting Information). Formation of the free *trans*-stilbene and [(dippe)Ni(η^2 -*C-C*)-{*trans*-*C*(H)(Ph)=*C*(Ph)(H)}] (**3a**) in a ratio of 20:1 was found by integral comparisons in the ¹H spectrum, comparing vinylic protons of free *trans*-stilbene (*s*, 7.05 ppm) and those coordinated to [(dippe)Ni⁰] (*s*, 4.5 ppm), respectively. ¹H NMR of vinylic protons (toluene-*d*₈): δ 7.05 (*s*, *trans*-*C*(H)(Ph)=*C*(Ph)(H)), 6.5 (*s*, *cis*-*C*(H)(Ph)=*C*(Ph)(H)), 4.57 (*s*, [(dippe)Ni(η^2 -*C-C*)-{*trans*-*C*(H)(Ph)=*C*(Ph)(H)}]). ³¹P{¹H} NMR data for the mixture at the end of the reaction (toluene-*d*₈): δ 77.4 (*s*, **2a**), 67.07 (*s*, **3a**), 51.7 (*d*, ²*J*_{P-P} = 36.8 Hz, (ⁱPr)₂P-CH₂-CH₂-P(=O)(ⁱPr)₂), 8.35 (*d*, ²*J*_{P-P} = 36.8 Hz, (ⁱPr)₂P-CH₂-CH₂-P(=O)(ⁱPr)₂).

Preparation of [(dippe)Ni(η^2 -*C,C*-*dpa*)] (2a**).** To a dark red solution of [(dippe)Ni(μ -H)]₂, **1a**, (0.120 g, 0.138 mmol) in toluene (5.0 mL) was added *dpa* (0.064 g, 0.372 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 15 min, and all hydrogen gas produced was vented away from the system into the glovebox. After 30 min of stirring, a yellow solution was obtained. The solvent was removed in vacuo, and the remaining residue was further dried under a vacuum for 3 h. The residue was redissolved in hexane, and the solution was filtered through a canula into a second Schlenk flask, from which the solvent was again stripped. The remaining yellow solid was dried for 4 h under a vacuum. Yield of **2a**: 95% (0.176 g). ¹H NMR (THF-*d*₈): δ 7.35 (*d*, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, 4H), 7.18 (*t*, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, 4H), 7.01 (*t*, *J*_{H-H} = 7.3 Hz, 4H), 2.12 (septuplet, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, *CHMe*₂), 1.65 (*d*, *J*_{H-P} = 9.2 Hz, 4H, *PCH*₂*CH*₂*P*), 1.08 (quintet, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, *J*_{H-P} = 7.2 Hz, 24H, *CHMe*₂). ¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈): δ 141.3 (*t*, ²*J*_{C-P} = 7.1 Hz, *C-Ph*), 132.1 (*s*, Ar CH), 128.3 (*d*, ²*J*_{C-P} = 8.6 Hz, *C-Ph*), 127.3 (*s*, Ar CH), 124.9 (*s*, Ar CH), 26.7 (*t*, *J*_{C-P} = 10.4 Hz), 22.2 (*t*, *J*_{C-P} = 19.1 Hz), 20.4 (*t*, *J*_{C-P} = 4.0 Hz), 19.1 (*s*). ³¹P{¹H} NMR (THF-*d*₈): δ 80.9 (*s*).

Preparation of [(dtbpe)Ni(η^2 -*C,C*-*dpa*)] (2b**).** The preparation of this compound was performed following the procedure described above for **2a**, using [(dtbpe)Ni(μ -H)]₂ (**1b**; 0.045 g, 0.059 mmol) and *dpa* (0.021 g, 0.119 mmol) in 5.0 mL of toluene. Yield of **2b**: 93% (0.6130 g). ¹H NMR (benzene-*d*₆): δ 7.58 (*d*, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, 4H), 7.24 (*t*, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, 4H), 7.06 (*t*, *J*_{H-H} = 7.3 Hz, 2H), 1.45 (*m*, 4H, *PCH*₂*CH*₂*P*), 1.18 (*d*, CH₃, 36H). ¹³C{¹H} NMR (benzene-*d*₆): δ 143.97 (*t*, ²*J*_{C-P} = 8.25 Hz, *C-Ph*), 138.89 (*t*, ²*J*_{C-P} = 19.95 Hz), 128.24 (*s*, Ar CH), 127.39 (*s*, Ar CH), 124.23 (*s*, Ar CH), 34.50 (*t*, *J*_{P-C} = 7.05 Hz, *CMe*₃), 30.81 (*t*, *J*_{P-C} = 3.15 Hz, *CMe*₃), 23.97 (*t*, *J*_{P-C} = 16.5 Hz, *PCH*₂*CH*₂*P*). ³¹P{¹H} NMR (benzene-*d*₆): δ 94.09 (*s*).

Preparation of [(dippe)Ni(η^2 -*C,C*-*trans*-*stb*)] (3a**).** To a dark solution of **1a** (0.030 g, 0.046 mmol) in 5 mL of toluene was added *trans*-*stb* (0.016 g, 0.093 mmol). The mixture was allowed to stir for a period of 8 h, during which time a yellow solution was obtained. The solvent was evaporated and the remaining residue dried in vacuo. Yield of **3a**: 98% (0.045 g). ¹H NMR (toluene-*d*₈): δ 7.25 (*d*, *J*_{H-H} = 7.8 Hz, 4H), 7.11 (*t*, *J*_{H-H} = 7.8 Hz, 4H), 6.89 (*t*, *J*_{H-H} = 7.8 Hz, 2H), 4.46 (*s*, 2H, vinylic protons), 2.09 (septuplet, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 2H, *CHMe*₂), 1.65 (*d*, *J*_{H-P} = 9.2 Hz, 4H, *PCH*₂*CH*₂*P*), 1.05 (quintet, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, *J*_{H-P} = 7.2 Hz, 24H, *CHMe*₂). ¹³C{¹H} NMR (toluene-*d*₈): 147.56 (*s*, Ar CH), 126.8 (*s*, Ar CH), 124.59 (*s*, Ar CH), 121.3 (*s*, Ar CH), 50.9 (*t*, ²*J*_{C-P} = 8.5 Hz, =*C*(H)(Ph)), 25.6 (*t*, *J*_{C-P} = 9.5 Hz), 23.8 (*t*, *J*_{C-P} = 9.52 Hz), 18.9 (*t*, *J*_{C-P} = 3.5 Hz), 17.1 (*s*). ³¹P{¹H} NMR (toluene-*d*₈): δ 65.8 (*s*).

Metal-Mediated Experiments for the Reduction of *dpa* Using Water, Performed in Closed NMR Tubes. Reduction of *dpa* with [(dippe)Ni(η^2 -*C,C*-*dpa*)] (2a**) Using Water As a Hydrogen Source.** NMR tubes with J. Young's valves were charged in different runs with solutions of **2a** (45 mg, 0.09 mmol) using 0.7 mL of deuterated solvents (toluene-*d*₈ or THF-*d*₈), and to these was added 300 equiv of water (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol). The mixtures were then heated in a thermostatted silicon oil bath.

For the reaction in toluene-*d*₈ at 100 °C, the NMR tube was heated and monitored over 8 days (Figures S1 and S2, Supporting Information). The formation of free *trans*-*stb* and [(dippe)Ni(η^2 -*C-C*)-{*trans*-*C*(H)(Ph)=*C*(Ph)(H)}] (**3a**) in a ratio of 20:1 was determined by ¹H NMR, comparing the integrals of the respective vinylic protons of free *trans*-*stb* and those of the coordinated ligand to [(dippe)Ni⁰] (7.04 and 4.5 ppm, respectively). ¹H NMR of vinylic protons (toluene-*d*₈): δ 7.05 (*s*, *trans*-*C*(H)(Ph)=*C*(Ph)(H)), 6.5 (*s*, *cis*-*C*(H)(Ph)=*C*(Ph)(H)), 4.57 (*s*, [(dippe)Ni(η^2 -*C-C*)-{*trans*-*C*(H)(Ph)=*C*(Ph)(H)}]). ³¹P{¹H} NMR (toluene-*d*₈): δ (ppm) 77.4 (*s*, **2a**), 67.07 (*s*, **3a**), 51.7 (*d*, *J*_{P-P} = 36.8 Hz, (ⁱPr)₂P-CH₂-CH₂-P(=O)(ⁱPr)₂), 8.35 (*d*, *J*_{P-P} = 36.8 Hz, (ⁱPr)₂P-CH₂-CH₂-P(=O)(ⁱPr)₂). After reaction completion, the tube was opened in the air, and the remaining volatiles were removed in vacuo using a Schlenk line. The corresponding free olefin was purified by column chromatography in silica gel, eluting with hexanes. Yield of *trans*-*stb* after workup: 40% of white crystals (0.0065 g). Mp: 112 °C. MS-EI⁺, *m/z* (%): 180 (M⁺). ¹H (CDCl₃): δ 7.49 (*d*, *J*_{H-H} = 6.9 Hz, 4H), 7.33 (*t*, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 4H), 7.24 (*t*, *J*_{H-H} = 8.7 Hz, 2H), 7.09 (*s*, 2H, vinylic protons). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): 137.5 (*s*, Ar CH), 128.8 (*s*, Ar CH), 127.8 (overlapping *s*, Ar CH and =*C*(Ph)(H)), 126.7 (*s*, Ar CH). Formation of a small amount of a green solid was detected during the course of the reaction. The solid was

identified as Ni(OH)₂, characterized by solubility and reactivity with ammonium hydroxide according to trials reported in the existing literature²⁶ and comparing it with an authentic sample of this compound.

For the reaction in toluene-*d*₈ at 140 °C, a NMR tube was charged in a glovebox using complex **2a** (45 mg, 0.09 mmol) in 0.7 mL of deuterated solvents (toluene-*d*₈ or THF-*d*₈), and to it was added 300 equiv of water (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol), following the procedure described above. The reaction was heated and monitored for 7 days using NMR spectroscopy, after which time, compound **2a** had reacted completely. As in the case of the system heated at 100 °C (vide supra), the formation of free *trans*-stb and **3a** were detected, however, in a ratio of 15:1, on the basis of ¹H NMR analysis. Formation of the phosphine monoxide, (iPr)₂P-CH₂-CH₂-P(=O)(iPr)₂ (Figure S1, Supporting Information) and Ni(OH)₂ were also observed.

For the reaction using THF-*d*₈ at 100 °C, a reaction system was set up following the same scheme described above, although using THF-*d*₈. The system was heated to 100 °C and monitored over 8 days, after which time **2a** reacted completely. Formation of free *trans*-stb and **3a** in a relative ratio of 12:1 was confirmed by ¹H NMR. The mentioned phosphine monoxide and Ni(OH)₂ were also observed to form progressively in the same reaction mixture. Incidentally, **3a** was isolated from this mixture as crystals suitable for X-ray diffraction.

Reduction of dpa with [(dtbpe)Ni(η²-C,C-dpa)] (2b) Using Water. Compound **2b** (0.03 g, 0.054 mmol) was reacted with water (0.3 mL, 16 mmol) in a toluene-*d*₈ solution (0.7 mL) at 140 °C following the methodology described for compound **2a**. Heating was resumed until complete consumption of **2b** was reached, according to ³¹P{¹H} NMR followup, which occurred after 12 days at that temperature. The reaction was quenched by exposing the system to air, and all volatiles were removed in a Schlenk line, under a vacuum. Produced *trans*-stb was purified by column chromatography as described already. Yield of *trans*-stb: 98% of white crystals.

Deuterium Labeling Using D₂O. An NMR tube fitted with a J. Young's valve was charged in a glovebox using a toluene-*d*₈ (0.7 mL) solution of **2a** (0.045 g, 0.09 mmol) and 300 equiv of D₂O (0.3 mL, 27 mmol). The mixture was heated to 140 °C over 7 days, after which time it was exposed to air. The produced volatiles were removed in vacuo, and the product was purified by chromatography. Yield of *trans*-(Ph)(D)C=C(Ph)(D), after work up: 100%. MS-EI⁺, *m/z* (%): 182 (100%).

Figure S3, Supporting Information, shows the corresponding ¹H spectrum of this product. The signal that corresponds to the vinyl protons is absent in the spectrum, which is a confirmation of 100% incorporation of deuterium.

Displacement of *trans*-stb by dpa in Complex 3a. A solution of **3a** (0.03 g, 0.059 mmol) in toluene-*d*₈ (0.7 mL) was charged into a NMR tube equipped with a Young's valve in a glovebox, and to it was added 1 equiv of dpa (0.01 g, 0.059 mmol). The tube was closed and stirred at room temperature for 1 day, during which time only a very small amount of **2a** was observed to be formed by ³¹P{¹H} NMR spectroscopy. The reaction was then heated to 100 °C in a stirred oil bath, and progression of the reaction was continuously monitored. After 3.5 h, **3a** was found to be converted entirely into **2a**, confirming a complete displace-

ment of *trans*-stb (Figure S4, Supporting Information). Similar results were observed using THF-*d*₈.

Proof of Isomerization of *cis*-stb into *trans*-stb. A toluene-*d*₈ solution of **2a** (45 mg, 0.09 mmol) was charged in a NMR tube equipped with a Young's valve, and to it were added 300 equiv of D₂O (0.3 mL, 0.45 mg, 27 mmol) and 1 equiv of *cis*-stb (15 μL, 0.016 g, 0.09 mmol). The reaction was heated to 140 °C for a period of 7 days, after which time it was exposed to air, and the crude mixture was analyzed by ¹H (CDCl₃). Figure S5 (Supporting Information) shows the corresponding spectrum. The singlet at 7.09 ppm corresponds to the vinylic protons of *trans*-stb.

Metal-Mediated Experiments for the Reduction of dpa Using Water, Performed in Stainless Steel Reactor Vessels. Catalysis Assessment Using a 10:1 Molar Ratio of dpa/[Ni(0)]. A stainless steel autoclave (T316SS, 100 mL) equipped with an inner magnetic stirring drive was charged in a glovebox with a toluene solution (20 mL) of dpa (0.16 g, 0.92 mmol), **1a** (0.03 g, 0.045 mmol), and H₂O (5.0 mL, 277 mmol). The vessel was heated at 180 °C for 7 days, after which time heating was resumed, and the vessel was allowed to cool down to room temperature before its opening in a fume hood. The vessel was then opened and its contents examined. The crude reaction mixture was recovered from the vessel and analyzed by GC-MS (chromatogram included as Figure S7, Supporting Information). Conversion of dpa into *trans*-stb was determined directly by GC-MS analysis. Yield of *trans*-stb after reaction: 20%.

Catalysis Assessment Using a 100:1 Molar Ratio of dpa/[Ni(0)]. A vessel was charged with a toluene solution (20 mL) of dpa (0.16 g, 0.92 mmol), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol), and H₂O (5.0 mL, 277 mmol) and the system heated at 180 °C for 7 days following the reaction scheme described for the 1:10 molar ratio experiment. Yield of *trans*-stb after reaction: 5%.

Metal-Mediated Experiments for the Reduction of dpa Using Methanol. Stoichiometric Reduction of dpa in [(dippe)Ni(η²-C,C-dpa)] (2a), Using Methanol in a Closed NMR Tube. Using a toluene-*d*₈ solution of **2a** (0.045 g, 0.09 mmol) and 80 equiv of MeOH (0.3 mL, 7 mmol) a NMR tube equipped with a Young's valve was charged, and the closed tube was heated in an oil bath to 140 °C for 48 h. A complete conversion of **2a** into **3a** was confirmed to take place after this time.

Catalytic Reduction of Alkynes Using [Ni(0)] in the Presence of Methanol, Using a Reactor Vessel. A typical experiment for each alkyne was made as follows: A series of reactor vessels were charged in separate runs with charges of dpa (0.16 g, 0.92 mmol), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol), and MeOH (5.0 mL, 123 mmol) in 20 mL of toluene. The vessels were heated to 180 °C for different periods of time (12, 24, and 72 h), and their contents were analyzed by GC-MS after each completion of each reaction time. The evolution of each system is illustrated in Figures S9–S11 (Supporting Information) by their corresponding chromatograms. At the end of each reaction, three products were observed, namely, *trans*- and *cis*-stb and minute amounts of the enol-ether, illustrated in Figure S6 (Supporting Information). Table S1 (Supporting Information) indicates the respective ratios obtained for these products.

Reduction of dpa using methanol and [(dtbpe)Ni] catalysts in a reactor vessel. A reactor vessel was charged in a glovebox with dpa (0.14 g, 0.79 mmol), **2a** (0.003 g, 0.0039 mmol), and MeOH (5 mL, 123 mmol), in 20 mL of toluene. The vessel was heated to 180 °C for 12 h, and the crude mixture was analyzed by GC-MS, as done for previous experiments. Conversion of

(26) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Wiley Interscience: New York, 1988; p 743.

dpa after reaction: 1% (chromatogram in Figure S12, Supporting Information) of a mixture of *cis*- and *trans*-stb.

Isomerization of *cis* to *trans*-stilbene using methanol and [(dippe)Ni]. A toluene solution (20 mL) of *cis*-stb (0.158 mL, 0.16 g, 0.90 mmol), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol), and MeOH (5.0 mL, 123 mmol) was heated to 180 °C, for 5 h. Conversion of *cis*-stb into *trans*-stb, after reaction: 37% (figure S13, Supporting Information).

Catalytic reduction of alkynes using Et₃SiH/H₂O. A typical experiment for each alkyne was conducted as follows: dpa (0.165 g, 0.93 mmol), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol), Et₃SiH (0.297 mL, 1.86 mmol), and H₂O (5.03 mL, 270 mmol) were dissolved in 20 mL of THF (a similar procedure described for methanol, vide supra). At the end of the reaction, the crude mixture was analyzed and quantified by GC-MS. A representative chromatogram is

illustrated in Figure S14 (Supporting Information), showing the presence of *cis*-stb.

Acknowledgment. We thank CONACyT (Grant F80606) and DGAPA-UNAM (Grant IN202907-3) for the financial support of this work. We also thank Dr. Miguel Muñoz-Hernández (X-ray), Dr. Alma Arévalo, and Marco G. Crestani for their technical assistance. R.B.-F. also thanks CONACyT for a Ph.D. grant.

Supporting Information Available: Complementary experimental procedures, GC-MS determinations, and CIF file for **3a**·0.5THF. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC801823X

Manuscript Number:

Title: Semihydrogenation of alkynes in the presence of Ni(0) catalyst using Ammonia-Borane and Sodium Borohydride as hydrogen sources.

Article Type: Research Paper

Keywords: hydrogenation, nickel complexes, ammonia-borane, sodium borohydride, hydrogen sources

Corresponding Author: Prof Juventino J Garcia, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: UNAM

First Author: Rigoberto Barrios-Francisco

Order of Authors: Rigoberto Barrios-Francisco; Juventino J Garcia, Ph.D.

Suggested Reviewers: William D Jones
jones@chem.rochester.edu

David A Vicic
vicic@hawaii.edu

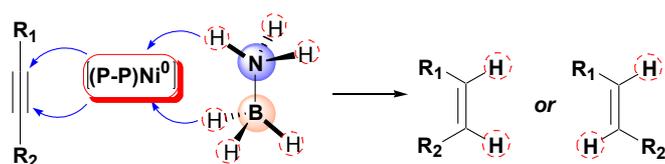
Gregory L Hilhouse
g-hilhouse@uchicago.edu

Semihydrogenation of alkynes in the presence of Ni(0) catalyst using Ammonia-Borane and Sodium Borohydride as hydrogen sources.

Rigoberto Barrios-Francisco and Juventino J. García*

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

juvent@servidor.unam.mx



Abstract. The selective semihydrogenation of terminal and internal alkynes was achieved using complexes of the type $[(P-P)Ni(\eta^2-C, C\text{-alkyne})]$ (P-P = chelating diphospine ligands), which behave as the active catalysts and were generated *in situ*. Boron-hydride derivatives such as ammonia-borane (AB) or sodium boron hydride (SBH) were used as hydrogen sources. In the case of internal alkynes, the stereoselective formation of *cis* or *trans*-alkenes was achieved in high yields and under mild reaction conditions.

Keywords: alkyne semihydrogenation, nickel complexes, ammonia-borane, sodium borohydride, hydrogen sources.

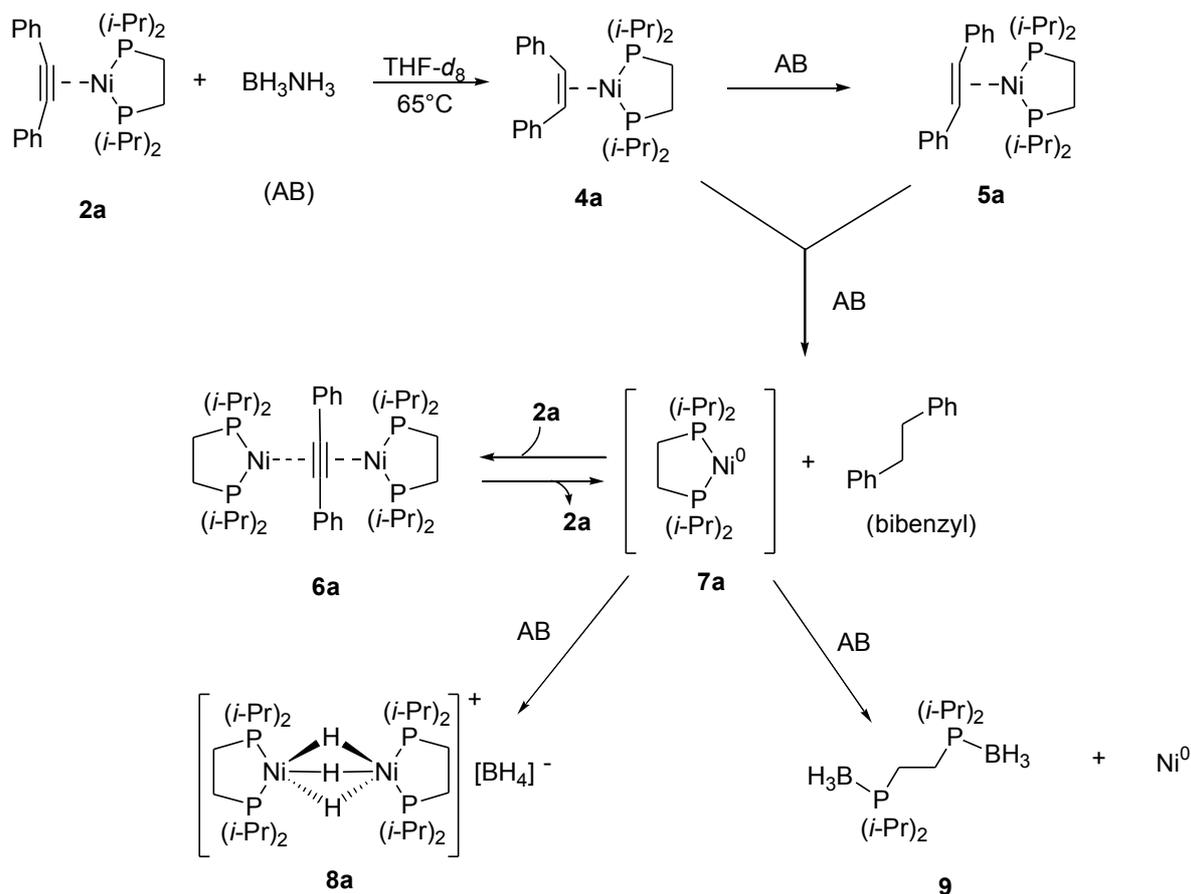
Introduction

The interest in the chemistry of boron-hydrides has increased considerably due to some appealing and interesting features as is for instance, their high hydrogen content, their stability, safe-handling, environmentally benign properties and the possibility to use them as hydrogen storage vessels for onboard engines.^[1] Their study has been classified in three main areas: *i*) large-scale syntheses and re-use of waste products^[2] *ii*) reactivity in the presence of heterogeneous and homogeneous catalysts for the release of hydrogen,^[3] and *iii*) use in synthesis.^[4] Historically, sodium borohydride (SBH) has represented a valuable tool in organic synthesis as a reducing agent,

affording high activity and selectivity over polar moieties; a characteristic that has not been successfully applied over nonpolar unsaturations such as those of alkenes and alkynes.^[5] On this regard, a variety of systems based on transition metals catalysts have been developed. For example, the use of SBH and electric reduction with a cathodic voltage in the presence of acetylene^[6a] or dithiolate-ferrous chloride complexes with an excess of SBH (5.0 equiv. per alkyne) obtaining *cis*-alkenes in moderate to good yields but with low selectivity.^[6b] Recently, Cordes *et. al.* reported a rather simple methodology for the hydrogenation of alkenes and alkynes to the corresponding alkanes, catalyzed by metallic palladium using 4 equiv. of SBH and 2 equiv. of AcOH. In the case of alkynes however, the reduction process could not be made selective to the yield alkenes, inevitably over-reducing the alkynes to their corresponding alkanes.^[6c] Although, ammonia-borane adduct (AB) has been less used due to its high cost, the development of new methodologies for its synthesis have gradually compensated this inconvenience.^[2] AB has shown high activity as a reductant in the presence of polar unsaturations and only a handful of examples that address the reduction of nonpolar moieties have been reported.^[3e] Recently, our group disclosed the stereoselective reduction of aromatic alkynes by hydrogen transfer, making use of diphosphine complexes of the type [(P-P)Ni(η^2 -C, C-alkyne)] (P-P = 1,2-bis(di-isopropyl-phosphino)ethane, **2**, or 1,2-bis(di-terbutylphosphino)ethane, **3**) generated *in situ*. The reduction occurred stoichiometrically in water (metal-mediated process) and could be made catalytically in a mixture of Et₃SiH/water or using methanol (metal-catalyzed processes). In all these cases, the substrates acted as the hydrogen sources and led to the formation of *cis*- or *trans*-alkenes in high yields.^[7] With the aim of developing novel methodologies for the selective semihydrogenation of internal and terminal alkynes, the reactivities of **2** and **3** were assessed in stoichiometric and catalytic proportions, using SBH or AB as hydrogen transfer agents under relatively mild conditions; the results of which studies are disclosed herein.

Results and discussion

The reactivity of $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C, C-dpa})]$ (dpa = diphenylacetylene; **2a**), was first addressed in the presence of AB at stoichiometric level. The complex was prepared following the methodology reported by Jones *et. al.* using the Ni(I) hydride dimer, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (**1a**), and two equiv. of dpa in THF-*d*₈.^[8] The reaction resulted in formation of **2a**, whose presence was confirmed by ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectroscopies. AB (1 equiv.) was added to the solution and the latter was heated to 65°C for 11h, resulting in complete consumption of AB as deemed by ¹¹B{¹H} NMR. That leads to the formation of the alkene complexes, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C, C-cis-stb})]$ (*cis-stb* = *cis*-stilbene; **4a**), and $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C, C-trans-stb})]$ (*trans-stb* = *trans*-stilbene; **5a**), which were also corroborated by multinuclear NMR. The additional presence of other species in solution such as the alkyne-bridged complex, $\{[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C, C-dpa})\}$ (**6a**), and free dibenzyl (Ph-CH₂-CH₂-Ph; see Supplementary Information, S.I. section) was also determined during the reaction follow-up. The presence of dibenzyl in particular is important as it evidences partial over-reduction of dpa. Worth to note, under the above conditions the starting material, **2a**, was not consumed completely and hence, a second equivalent of AB was required. Complexes **2a** and **6a** were consumed completely after 19h yielding **4a** (26%), **5a** (42%) and dibenzyl (32%) as the final products. Scheme 1 summarizes these findings:



Scheme 1.

As shown in Scheme 1, an excess of AB leads the formation of dibenzyl and the final fates of the remaining fragment $[(\text{dippe})\text{Ni}^0]$ (**7a**) are the trihydride bridged complex, $[(\text{dippe})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-H})_3][\text{BH}_4]$ (**8a**), phosphine-borane adduct namely, $[(\text{BH}_3)(i\text{-Pr})_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-P}(i\text{-Pr})_2(\text{BH}_3)]$ (**9**), and metallic nickel (see S. I. Section, Figure S6). Noteworthy, no dihydrogen formation was detected in the ^1H NMR spectra of the reaction follow-up at any time, probably due to a more favorable hydrogen-transfer process as opposed to dehydrocoupling-hydrogenation, reported to occur in a separate alkene reduction system that also uses AB .^[3e]

On using complex **2a** at a catalytic proportion (1 mol % generated *in situ*), complete conversion of dpa in the presence of AB was observed after 6h at 80°C , in THF . NMR follow-up of the reduction reaction verified formation of *cis*- stb (94 %) and *trans*- stb (6 %), respectively. The complete tables that summarize the optimization of this reaction are included in the S.I. section (see

tables S1 and S2). The reaction is highly sensitive to solvent interactions and thus, significant differences in selectivity to the isomeric products were obtained in different solvents (Table 1).

Table 1.

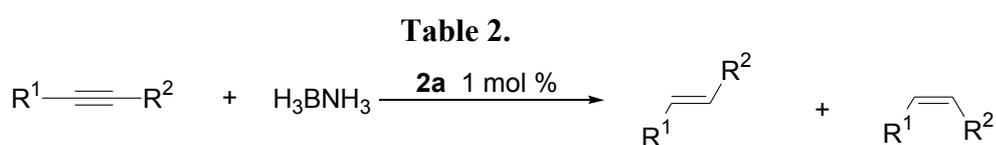
Entry ^(a)	Solvent	Conv. (%) ^(b)	dpa:cis-stb:trans-stb
1	THF	100	0 : 75 : 25
2	1, 4-Dioxane	100	0 : 83 : 17
3	Toluene	100	0 : 82 : 18
4	Methanol	100	0 : 14 : 86
5	Acetonitrile	96	4 : 90 : 6

^(a) All reactions were performed under argon atmosphere for 72h at 80°C, maintaining the ratios of dpa:AB:**1a** at 200:200:1.

^(b) Conversions were determined on the basis of ¹H NMR and GC-MS.

As shown in the table, a high selectivity to *trans*-stb (86% yield; entry 4, table 1) was found in methanol, which is consistent with our previous finding that the latter solvent allows the isomerization of produced *cis*- to *trans* alkenes.^[7] Currently we have found that the use of coordinating solvents completely reverses the selectivity to the *trans*-alkene, regardless of the polarity of the solvent. As such, the ether-type solvents, THF or 1,4-dioxane, resulted in formation of *cis*-stb in 75 and 83% yield, respectively (entries 1 and 2, table 1). Acetonitrile, which is both polar and coordinating resulted in formation of *cis*-stb in 90% yield (entry 5, table 1). The latter is highlighted provided the selectivity that the nickel catalyst apparently has for the alkyne function of the substrate over the CN of the nitrile, that is well established to coordinate to nickel(0).^[9] This preference however, is not be expected to be maintained for the alkenes as no isomerization take place to any significant extent in this media. Overall, we rationalize these findings in the light of the competence that the coordinating solvents effect over the available sites in the unsaturated 14e catalyst of [Ni⁰] fragment, **7a**, that ultimately block the subsequent isomerization reaction (see Scheme 1). When the complex [(dtbpe)Ni(η²-C, C-dpa)] (**3a**) was used as the catalyst under the

conditions described for entry 1 of Table 1, a complete conversion of dpa was observed. The selectivities to *cis*- and *trans*-stb were determined in 91 and 9% respectively, which are higher than those obtained on making use of THF only. A plausible explanation for these results is proposed on the basis of the large steric hindrance that the bound diphosphine ligand possibly effects over the generated alkenes, which in this case results in a higher selectivity to the *cis*-stb. Table 2 summarizes the main results for the reduction of a variety of internal and terminal alkynes employing AB as hydrogen source and complex **2a** as catalyst.



Entry ^(a)	Substrate	Conditions	Conv. (%) ^(b)	alkyne: <i>cis</i> -: <i>trans</i> -alkene
1	R ¹ = 4-MeO-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	MeOH, 72h, 80°C	100	0 : 2 : 98
2	R ¹ = 4-MeO-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	THF, 24h, 80°C	81	19 : 72 : 9
3	R ¹ = 2-F-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	MeOH, 72h, 80°C	99	1 : 77 : 22
4	R ¹ = 2-F-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	THF, 24h, 80°C	94	6 : 92 : 2
5^(c)	R ¹ = 4-CHO-C ₆ H ₄ R ² = C ₆ H ₅	MeOH, 72h, 80°C	100	0 : 100 : 0
6	R ¹ = C ₆ H ₅ R ² = Me	MeOH, 72h, 80°C	100	0 : 0 : 100
7	R ¹ = C ₆ H ₅ R ² = H	MeOH, 24h, 80°C	100	0 : 100
8	R ¹ = C ₆ H ₅ R ² = H	THF, 24h, 80°C	97	3 : 97
9	R ¹ = 4-MeO-C ₆ H ₄ R ² = H	MeOH, 24h, 80°C	100	0 : 100
10	R ¹ = 4-MeO-C ₆ H ₄ R ² = H	THF, 24h, 80°C	100	0 : 100

^(a) Reactions were performed under argon atmosphere using ratios of alkyne:AB:**1a** of 200:200:1

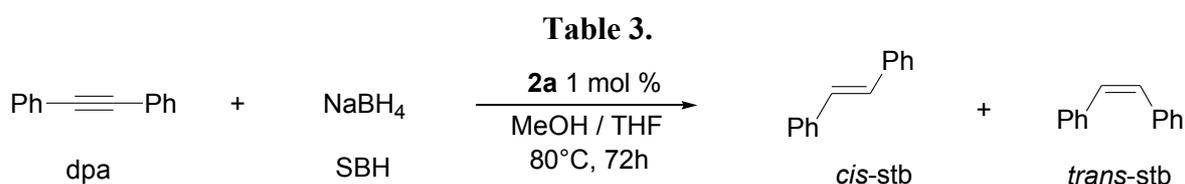
^(b) Conversions were determined on the basis of ¹H NMR and GC-MS.

^(c) CHO group was reduced to CH₂-OH.

No over reductions of the starting alkynes to the corresponding alkanes were observed in any of these reactions and hence they show that the stereoselective semihydrogenation of the former can be achieved in catalysis with high conversions and with a wide variety of acetylenes.

Noteworthy, when a potentially active moiety for reduction such as a formyl group was present in the starting acetylene (entry 5, Table 2), both the triple bond and the carbonyl were reduced and an alcohol was produced.

When SBH was used in the reduction of dpa using the *in situ* generated complex **2a** (1 mol%) as catalyst in THF, no conversion or H₂ evolution were detected. The reaction was performed in a closed flask heated at 80°C for 72h. As encountered, the reaction is also solvent sensitive and the reduction of dpa could be achieved using a 1:1 %v/v mixture of MeOH/THF. On using SBH evolution of H₂ from the reaction media took place under such conditions and the formation of *cis*- and *trans*-stb was verified. Table 3 summarizes the series of experiments which lead to the optimization of this reaction.



Entry ^(a)	dpa:SBH	Conversion (%)	dpa: <i>cis</i> -stb: <i>trans</i> -stb ^(b)
1	1.0:1.0	80	20 : 77 : 3
2	1.0:1.2	87	13 : 82 : 5
3	1.0:1.4	98	2 : 79 : 19
4	1.0:1.7	100	0 : 32 : 68
5	1.0:2.0	100	0 : 4 : 96
6 ^(c)	1.0:2.0	0.8	99 : 0.5 : 0.3

^(a) All reactions were performed in a closed flask equipped with Rotaflo[®] high-vacuum stopcock.

^(b) Yields were determined on the basis of ¹H NMR and GC-MS.

^(c) Reaction carried out in the absence of metal catalyst.

The results obtained suggest that the selectivity to either *cis*- or *trans*-stb is dependent on the amount of SBH added to the mixture, relative to dpa. As examples, *cis*-stb (77-to-3%) was preferentially obtained when 1.0 equiv. of SBH was added whereas formation of *trans*-stb (4-to-96%) was favored when 2 equiv. were used instead (entries 1 and 5). The greater selectivity to *trans*-stb in the presence of excess of SBH can be explained on the basis of a higher H₂ pressure

generated in this reaction, which assists the isomerization of *cis*-stb. The rationale is consistent with a model of kinetic-to-thermodynamic olefin isomerization. A related example of this type of isomerization has been reported for the catalytic reduction of alkynes using palladium complexes in the presence of dihydrogen pressure.^[10] Complete tables for the optimization of this reaction are included in the S.I. section.

Experimental

1.1. General considerations. Unless otherwise noted, all manipulations were performed using standard Schlenk and glovebox techniques under high purity argon (Praxair, 99.998 %). An MBraun glovebox operating under 1ppm of H₂O or O₂ was used. Liquid substrates were reagent grade and were degassed by three consecutive freeze-pump-thaw cycles as per standard procedure, prior to their use. All alkynes, standard *cis*- and *trans*-stilbene (*cis*-stb and *trans*-stb) were purchased from Aldrich and were stored in a glovebox. Acetonitrile and methanol were dried by standard methods and stored over 4 Å molecular sieves, under argon. Regular solvents (THF, 1,4-dioxane and hexanes, J.T. Baker) were reagent grade and were dried and deoxygenated by distillation from purple benzophenone ketyl solutions, under argon. Toluene was refluxed under argon over sodium for 1d and then distilled and stored in the glovebox. Deuterated solvents for NMR experiments were purchased from Cambridge Isotope Laboratories (CIL) and were stored over 3Å molecular sieves in the glovebox for at least 24h, prior to usage. Ammonium-borane (AB, 97% purity) and sodium borohydride (SBH, >98% purity) were purchased from Aldrich. The chelating bisphosphine ligands, a) dippe (1,2-bis-di-iso-propylphosphinoethane)^[11] and b) dtbpe (1,2-bis-di-tert-butylphosphinoethane)^[12] were synthesized according to the reported methods. The nickel(I) dimer, [(dippe)Ni(μ-H)]₂ (**1a**), was prepared from an hexane slurry of [(dippe)NiCl₂]^[13] using LiHBEt₃ (Super-Hydride), similarly to the literature procedure.^[14] The analogous dimer, [(dtbpe)Ni(μ-H)]₂ (**1b**) was prepared by a similar procedure using [(dtbpe)NiCl₂]. Neutral alumina was used for the preparation of **1**, previously dried at 200°C under vacuum, for 48h. All other substances, filters and chromatographic materials were reagent grade and were used as received.

The organometallic complexes and organics produced in this work were purified either by crystallization or column chromatography. Only Schlenk flasks equipped with Rotaflo high-vacuum stopcocks were used for catalysis experiments, all of which were charged in the glovebox. The crude reaction mixtures recovered from these were analyzed immediately by GC-MS. GC-MS determinations were performed using a Varian Saturn 3 equipped with a 30m DB-5MS capillary column. The conversions resulting from the catalytic runs were determined considering the integrated chromatographic peaks of unreacted materials and their products. The retention times of all products were established against pure standards. Multinuclear NMR spectra of organometallic complexes and organics were recorded at ambient temperature using a 300 MHz Varian Unity spectrometer. The ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the organometallic complexes were obtained using concentrated solutions of the pure compounds in THF- d_8 or toluene- d_8 . The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the purified reduction products were obtained from concentrated CDCl_3 or $\text{DMSO-}d_6$ solutions. All air and moisture sensitive samples were handled under inert atmosphere using thin wall (0.38 mm) WILMAD NMR tubes equipped with J Young's valves. The samples were heated using stirred thermostated silicon oil baths. ^1H chemical shifts (δ , ppm) are reported relative to residual proton resonances in the deuterated solvent. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra reported relative to the reference signal of the corresponding deuterated solvent. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra are reported relative to external 85% H_3PO_4 . $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra are reported relative to an external aqueous solution of sodium borohydride, calibrated to -44 ppm. All coupling constants (J values) are given in Hz. Melting points of purified organics were determined using an Electrothermal Digital Melting Point Apparatus by capillary method.

2. Hydrogenation of alkynes using Ammonium–Borane as reductant.

2.1. Preparation of [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (2a): To a dark red solution of [(dippe)Ni(μ -H)] $_2$, **1a**, (0.120 g, 0.138 mmol) in toluene (5.0 mL) was added dpa (0.064 g, 0.372 mmol). The mixture was stirred at room temperature allowing all the hydrogen gas generated from the reaction to vent into the glovebox. After 30min, a yellow solution was obtained. The solvent was removed *in vacuo*

using a Schlenk line and the remaining residue was dried under vacuum for 3h. The residue was re-dissolved in hexane and the solution transferred by canula to a second flask from which the solvent was again evaporated. A yellow solid remained and this was further dried *in vacuo* for 4h. Yield of **2a**: 95 % (0.176 g). NMR data for **2a**: ^1H NMR (THF- d_8): δ 7.35 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.18 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H), 7.01 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H), 2.12 (septuplet, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 2H, CHMe_2), 1.65 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.2$ Hz, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.08 (quintet, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 7.2$ Hz, 24H, CHMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): δ 141.3 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.1$ Hz, $\equiv\text{C-Ph}$), 132.1 (s, Ar CH), 128.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 8.6$ Hz, $\equiv\text{C-Ph}$), 127.3 (s, Ar CH), 124.9 (s, Ar CH), 26.7 (t, $J_{\text{C-P}} = 10.4$ Hz), 22.2 (t, $J_{\text{C-P}} = 19.1$ Hz), 20.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 4.0$ Hz), 19.1 (s). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8): δ 80.9 (s).

2.2. Reduction of dpa with [(dippe)Ni(η^2 -C, C-dpa)] (**2a**) using AB as hydrogen source

(stoichiometric experiment). Into a NMR tube equipped with a J. Young's valve was charged a solution of **2a** (45 mg, 0.09 mmol) in 0.7 mL of deuterated solvent (THF- d_8), followed by the addition of 1.0 equiv. of AB (0.003 mg, 0.09 mmol). The tube was closed in the glovebox, taken out and heated to 65°C for 11h in a thermostated silicon oil bath. ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the heated mixture were periodically collected. A second equiv. of AB was added and resulting mixture heated at the same temperature for a period of 8h, after which time the ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ peaks of complex **2a** and of AB were no longer observable in the spectra. The formation of [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-*trans*-stb)] (**5a**), [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-*cis*-stb)] (**4a**) and dibenzyl (Ph-CH₂-CH₂-Ph) in ratios of 1.6:1.0:1.2 respectively, were determined on the basis of ^1H NMR comparing vinylic protons of **5a**, **4a** and the methylene protons of dibenzyl with signals at $\delta = 4.23$, 3.95 and 2.86 ppm. The presence of additional complexes such as [(BH₃)(^{*i*}Pr)₂P-CH₂-CH₂-P(^{*i*}Pr)₂(BH₃)] (**9**), {[(dippe)Ni]₂(μ -C-C-dpa)} (**6a**) (temporarily formed) and [(dippe)₂Ni₂(μ -H)₃][BH₄] (**8a**) was also established from the NMR follow ups; see figures S1-S6 (*vide infra*). ^1H NMR data of the mixture after reaction completion (THF- d_8 , 300 MHz): δ (ppm) 4.23 {s, [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*trans*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)}]}}, 3.94 {s, [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*cis*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)}]}}, 2.86 [s, (Ph-CH₂-CH₂-Ph)], -13.34 {quintet, $J_{\text{H-P}} = 23.7$ Hz, [(dippe)₂Ni₂(μ -H)₃][BH₄]}. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ of the mixture after reaction

completion (THF-*d*₈, 75 MHz): δ (ppm) 52.7 {t, J_{P-C} =8.62 Hz, [(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*trans*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})}], 50.7 {t, J_{P-C} =9.22 Hz, {s,[(dippe)Ni(η^2 -(C-C)-{*cis*-C(H)(Ph)=C(Ph)(H)})}], 39.0 (s, Ph-CH₂-CH₂-Ph). ³¹P{¹H} NMR data for the mixture after reaction completion (THF-*d*₈, 121.3 MHz): δ (ppm) 97.7 (s, **8a**), 69.5 (s, **5a**), 66.1 (s, **4a**), 37.3 (br. d, **9**). ¹¹B{¹H} of the mixture after reaction completion (THF-*d*₈, 159.1 MHz): δ (ppm) 29.4 (br. s, *c*-[BH=NH]₅), 24.7 (br. s, *c*-[BH=NH]₃), -12.8 (s, *c*-[BH₂-NH₂]₃) -46.4 [d, J_{B-P} = , (BH₃)(^{*i*}Pr)₂P-CH₂-CH₂-P(^{*i*}Pr)₂(BH₃)].

3. Catalytic reduction of dpa using nickel(0) and AB.

3.1. Catalysis assessments using different solvents. A series of Schlenk flasks (50 mL) equipped with inner magnetic stirring drive were charged in the glovebox with equal amounts of dpa (0.16 g, 1 equiv. 0.92 mmol), **1a** (0.003 g, 0.005 equiv. 0.0045 mmol) and AB (0.029g, 1 equiv. 0.92 mmol). Each mixture was dissolved in a different solvent (10 mL): THF, 1,4-dioxane, toluene, methanol or acetonitrile. The flasks were closed, taken out of the glovebox and placed in thermostated oil baths. The solutions were then heated at 80 °C for 72h. The vessels were opened to air and the crude reaction mixtures analysed by GC-MS. Figures S7-S11 illustrate the chromatographic plots of each system after reaction. The conversions of dpa into *cis*- and/or *trans*-stb were determined by GC-MS.

3.2. Catalysis assessments at different reaction times using AB (Table S1). Flasks were charged and handled as described in 3.1 with equal amounts of dpa (0.16 g, 1 equiv. 0.92 mmol), **1a** (0.003 g, 0.005 equiv. 0.0045 mmol) and AB (0.029g, 1 equiv. 0.92 mmol). Each mixture was dissolved in THF (10 mL) and the closed flasks carefully heated to 80 °C for a) 12, b) 16, c) 24 and d) 72h. Figures S7, S12-S14 illustrate the relevant chromatographic plots for these experiments after reactions.

3.3. Catalysis assessments at different temperatures using AB (Table S2). Flasks were charged as described above with equal amounts of dpa (0.16 g, 1 equiv. 0.92 mmol), **1a** (0.003 g, 0.005 equiv. 0.0045 mmol) and AB (0.029g, 1 equiv. 0.92 mmol), and then dissolved in THF (10 mL).

Heating of the flasks was set at a) 40, b) 60 and c) 80 °C for equal periods of 72h. Figures S7, S15 and S16 illustrate the chromatographic plots of these systems after reactions.

3.4. Catalysis using [(dtbpe)Ni(μ -H)]₂ (1b**) as catalytic precursor (Table S3).** A flask was charged with dpa (0.14 g, 0.79 mmol), AB (0.024g, 0.79 mmol), and **1b** (0.003 g, 0.0039 mmol; add mol%) in THF (10 mL). The mixture was heated to 80 °C for 72h. Figure S17 shows the chromatographic plot for this experiment.

3.5. Catalytic reductions of other alkynes using AB and nickel(0).

3.5.1. Catalysis in Methanol. Schlenk flasks (50 mL) were charged with **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol), AB (0.029g, 0.92 mmol) and the alkyne of interest (0.92 mmol), Methanol (10 mL) was added. The flasks were heated at 80 °C for 72h. Figures S18-S21 show the chromatographic plots obtained from these experiments

3.5.2. Catalysis in THF. Schlenk flasks (50 mL) were charged with **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol), AB (0.029g, 0.92 mmol), and the alkyne of interest (0.92 mmol) dissolved in THF (10 mL). The systems were heated at 80 °C for 24h. Figures S22-S24 show the chromatographic plots obtained from these experiments.

4. Catalytic reduction of dpa using nickel(0) and SBH.

4.1. Reaction of dpa with SBH in the absence of a nickel(0) catalyst. A Schlenk flask was charged with dpa (0.16 g, 0.92 mmol) and SBH (0.071g, 1.83 mmol) and then dissolved in a 1:1 %v/v mixture of THF:MeOH (10 mL). The flask was heated at 80 °C for 72h. No conversion was observed after reaction. Figure S25 shows the chromatographic plot for this run.

4.2. Catalysis assessments at different ratios of dpa:SBH. Schlenk flasks were charged in separate runs with equal amounts of dpa (0.16 g, 1 equiv. 0.92 mmol) and **1a** (0.003 g, 0.005 equiv. 0.0045 mmol) and a different amount of **SBH**: a) 1 equiv. (0.035g, 0.92 mmol), b) 1.2 equiv. (0.042g, 1.11 mmol), c) 1.4 equiv. (0.049g, 1.3 mmol), d) 1.7 equiv. (0.059g, 1.58 mmol) and e) 2.0 equiv. (0.071g, 1.83 mmol). All the mixtures were dissolved in a 1:1 %v/v mixture of THF:MeOH

(10 mL). The flasks were heated at 80 °C for 72h. Figures S26-S30 show the chromatographic plots for these runs.

4.3. Catalysis assessments at different reaction times using SBH (Table S4). Similar to previous experiments, flasks were charged with equal amounts of dpa (0.16 g, 0.92 mmol), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol) and SBH (0.071g, 1.83 mmol), dissolved in 10 mL of THF:MeOH 1:1 %v/v. The flasks were heated at 80 °C for a) 6, b) 18 and c) 72h. Figures S29, S31-S32 show the GC plots obtained from these experiments.

4.4. Catalysis assessment at different temperatures using SBH (Table S5). Flasks were charged with equal amounts of dpa (0.16 g, 0.92 mmol), **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol) and SBH (0.071g, 1.83 mmol) in 10 mL of THF:MeOH 1:1 %v/v.. Catalysis was evaluated at a) 20, b) 55 and c) 80°C for 18h. The GC plots from these experiments are included in Figures S32-S34.

4.5. Catalysis assessment using compound 1b as catalytic precursor (Table S6). dpa (0.141 g, 0.79 mmol), SBH (0.060g, 1.58 mmol) and **1b** (0.003 g, 0.005 equiv. 0.0039 mmol) were mixed following the above procedures and the mixture heated to 80°C for 72h. Figure S35 shows the GC plot for this experiment.

4.6. Catalytic reductions of other alkynes using SBH and nickel(0) (Table S7). Catalytic runs were prepared using equal amounts of **1a** (0.003 g, 0.0045 mmol), SBH (0.071g, 1.83 mmol) and the alkyne of interest (0.92 mmol). As per standard procedure, reactions were performed in 10 mL of a mixture of THF:MeOH 1:1 %v/v.

Conclusions

We have shown that the stereoselective semihydrogenation of internal and terminal alkynes is feasible using boron hydride's derivatives as hydrogen sources. The process can be made selectively while avoiding the competing over reduction process and is catalyzed by Ni(0) complexes under mild reaction conditions that give rise to alkenes in high yields.

Supporting Information available. Includes complete experimental procedures, GC-MS determinations of all products and complete tables for the catalytic runs.

Acknowledgements: We thank PAPIIT-DGAPA-UNAM (IN-201010) and CONACYT (080606) for their financial support to this work. We also thank to Dr. Alma Arévalo and Dr. Marco G. Crestani for their technical support. RBF also thanks CONACYT for a Ph. D. grant.

References

[]To whom correspondence should be addressed. E-mail: juvent@servidor.unam.mx .

¹[] a) E. Fakioglu, Y. Yürüm, N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1371-1376. b) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 8634-8648, c) T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 8116-8118. d) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* (2007) 2613-2626. V. M. Parvanov, G. K. Schenter, N. J. Hess, L. L. Daemen, M. Hartl, A. C. Stowe, D. M. Camaioni, T. Antrey, *Dalton Trans.* (2008) 4514-4522. (e) N. C. Smythe and J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 509-521.

²[] a) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 8-12. b) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 12-15. c) M. G. Hu, J. M. Van Paasschen, R. A. Geanangel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 2147-2150. d) P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7810-7817. e) S. Hausdorf, F. Baitalow, G. Wolf, F. Mertens, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 608-614. f) W. Tumas, R. T. Baker, A. Burrell, D. Thorn, DOE Chemical Hydrogen Storage Center of Excellence, DOE Hydrogen Program FY 2006 Annual Progress Report. (2006)
http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/iv_b_4_tumas.pdf.

³[] For references concerning the release of H₂ from SBH, see: a) U. Javed, V. Subramanian, *Energy & fuels*, 23 (2009) 408-413. b) R. Fernandes, N. Patel, A. Miotello, M. Filippi, *J. Mol. Catal. A Chem.* 298 (2009) 1-6. c) A. Garron, D. Swierczynski, S. Bennici, A. Auroux, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1185-1199. Concerning AB, see: d) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* (2001) 962-963. e) C. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2698-2699. f) T. J. Clark, C. A. Russell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9582-9583. g) T. Clark, G. R. Whittell, I. Manners, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7522-7527. h) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 746-749. i) A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 8153-8156. j) R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*

129 (2007) 1844-1845. k) S. B. Kalidindi, M. Indirani, B. R. Jagirdar, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 7424-7429. l) B. L. Dietrich, K. I. Goldberg, D. M. Heinekey, T. Autrey, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 8583-8585. m) J.-M. Yan, X.-B. Zhang, S. Han, H. Shioyama, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2287-2289. n) W. J. Shaw, J. C. Linehan, K. N. Szymezak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7493-7406. o) V. Pons, R. T. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9600-9602. p) X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1798-1799. q) N. Blaquiere, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14034-14035. r) T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14432-14433. s) M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 905-907.

⁴[] a) R. O. Hutchins, W-Y. Su, R. Sivakumar, F. Cistone, Y. P. Stercho, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3412-3422. b) A. G. Myers, B. H. Yang, D. J. Kopecky, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 3623-3626. c) L. Pasumansky, D. Haddenham, J. W. Clary, G. B Fisher, C. T. Goralsi, Singaram, B. J. *J. Org. Chem.* 73 (2008) 1898-1905.

⁵[] M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 5th edition (2001) Wiley-Interscience, pp. 1544-1546.

⁶[] a) M. Ichikawa, R. Sonoda, S. Meshitsuka, *Chem. Lettters.* (1973) 709-712. b) M. Kijima, Y. Nambu, T. Endo, *Chem. Letters.* (1985) 1851-1854. c) A. T. Tran, V. A. Huynh, E. M. Friz, S. K. Whitney, D. V. Cordes, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 1817-1819.

⁷[] R. Barrios-Francisco, J. J. García, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 386-393.

⁸[] B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics*, 18 (1999) 4040-4049.

⁹[] a) J. J. García, A. Arévalo, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *Organometallics*, 23 (2004) 3997-4002. b) J. J. García, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9547-9555. c) J. J. García, W. D. Jones, *Organometallics*, 19 (2000) 5544-5545, d) F. Schanger, W. Bonrath, K. R. Pörschke, M. Kessler, C. Krüger, K. Seevogel, *Organometallics*, 16 (1997) 4276-4286.

¹⁰[] a) J. López-Serrano, S. B. Duckett, S. Aiken, K. Q. Almeida-Leñero, E. Drent, J. P. Dunne, D. Konya, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 6517-6527. b) J. López-Serrano, A. Lledós, S. B. Duckett, *Organometallics*, 27 (2008) 43-52. c) A. M. Kluwer, T. S. Koblenz, T. Jonischkeit, K. Woelk, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15470-15480. d) J. P. Dunne, S. Aiken, S. B. Duckett, D. Konya, K. Q. Almeida-Leñero, E. Drent, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 16708-16709.

¹¹[] F. G. N. Cloke, V. C. Gibson, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 2227 - 2229.

¹²[] K. -R. Pörschke, C. Pluta, B. Proft, F. Lutz, C. Krüger, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 48 (1993) 608 - 626.

¹³[] F. Scott, C. Krüger, P. Betz, *J. Organometal. Chem.* 387 (1990) 113.

¹⁴[] D. A. Vicic, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10855 - 10856.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL(0) COMPLEXES WITH FLUORINATED ALKYNE LIGANDS AND THEIR REACTIVITY TOWARDS SEMIHYDROGENATION AND HYDRODEFLUORINATION WITH WATER

Rigoberto Barrios-Francisco, Tania Benítez-Páez, Marcos Flores-Alamo, Alma Arévalo and Juventino J. García*

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

juvent@servidor.unam.mx

Abstract

The present work describes the synthesis and full characterization of complexes of the type [(dippe)Ni(η^2 -C, C-F_n-alkyne)] (dippe = 1,2-bis(di-isopropylphosphino)ethane); F_n-alkyne = fluorinated aromatic alkynes, n=1, 3, 5) (**3**) and [{"(dippe)Ni"}₂(μ^2 -C, C-F_n-alkyne)] (**4**). Reactivity of complexes **3** with water leads the reduction of the alkyne to the corresponding alkene and partial hydrodefluorination of the aromatic ring. The most hydrodefluorination degree and the mildest reaction conditions were reached with the alkyne with n=5, followed by alkyne with n=3 and small amount of defluorinated product was obtained when n=1. Thus, the selective semihydrogenation and hydrodefluorination of fluorinated aromatic alkynes using zerovalent nickel complexes and water as hydrogen source for both processes were developed.

Keywords: fluorinated aromatic alkynes; Nickel(0); semihydrogenation; hydrodefluorination; water.

Introduction

Activation of C-X bonds (X = halogen) with transition metal complexes in catalytic and stoichiometric driven reactions, and their reactivity towards the formation of new C-C or C-H bonds are mandatory fields in organic and organometallic chemistry.^[1a-e] It is known that the most reactive substrates to accomplish these processes are iodine and bromine derivatives, in less proportion chlorine and scarcely ever fluorine, which result generally inactive in these reactions due to the high energy of the C-F bond.^[1a, b] On the other hand, fluorinated organic compounds have found a great

number of applications in medicine, material sciences, agrochemicals and in the preparation of fine chemicals intermediates for the pharmaceutical industry becoming a major challenge in organic chemistry for their production in large scale.^[2] But, this implies the generation of large quantities of inert and high thermal stable waste products which are responsible for the environment damage and depletion of the ozone layer.^[3] For these reasons, nowadays the activation of C-F bonds has received great attention and has been the subject of several reviews.^[4] Hydrodefluorination (HDF) is the process in which fluorine is replaced by hydrogen in organic molecules releasing fluorine free or partial defluorinated compounds. In this regard, several strong Lewis acids based on main elements have been used as catalysts to abstract fluorine from the aliphatic compound, being unsuccessful with fluoroaromatics.^[5] However, hydrodefluorination of aromatic compound can be performed with transition metal complexes, complementing the HDF process.^[6] To make the process thermodynamically driven –using both strong Lewis acids and transition metal complexes– several groups have reported the use of silanes, alanes and boranes as final fates of fluorine –instead of hydrogen fluoride – allowing the regeneration of active catalysts.^[7], on the other hand, water represents an ideal reactant or solvent for sustainable transformations, in this regard, relevant examples have been reported in the literature for the reduction or oxygenation of organic compounds using water as hydrogen and/or oxygen donor.^[8] Several reports show that water can carry out defluorination of the CF₃- moiety, giving place to HF and CO as final fates of carbon and fluorine being mediated by Rh and Ir complexes.^[9] Recently our group reported the stereoselective semihydrogenation of aromatic alkynes using water as hydrogen source with [(P-P)Ni(η²-C, C-alkyne)] (P-P = dippe; 1, 2-bis-di-isopropylphosphinoethane or dtbpe; 1, 2-bis-di-terbutylphosphinoethane) complexes –in a metal-mediated process– affording the formation of the corresponding *trans*-alkene free and coordinated to the 14e [(P-P)Ni(0)] fragment, 1, 2-bis-di-isopropylphosphinoethane monoxide (dippeO) and Ni(OH)₂ as oxidized products. The presence of Et₃SiH in the reactions allowed catalysis avoiding the oxidation of the [(P-P)Ni⁰] fragment, and doing possible the reduction of several aromatic alkynes with electron-releasing and electron-withdrawing substituents to the corresponding *cis*-alkenes.^[10]

Results and discussion

Preparation and characterization of Nickel fluoroalkyne complexes (3). A series of complexes of the type [(dippe)Ni(η²-C, C-F_n-alkyne)] (**3**) (Figure 1) was prepared following the methodology

reported by Jones *et al.* using the Ni(I) hydride dimer, $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (**1**), and two equivalents of the corresponding alkynes (**2**).^[11]

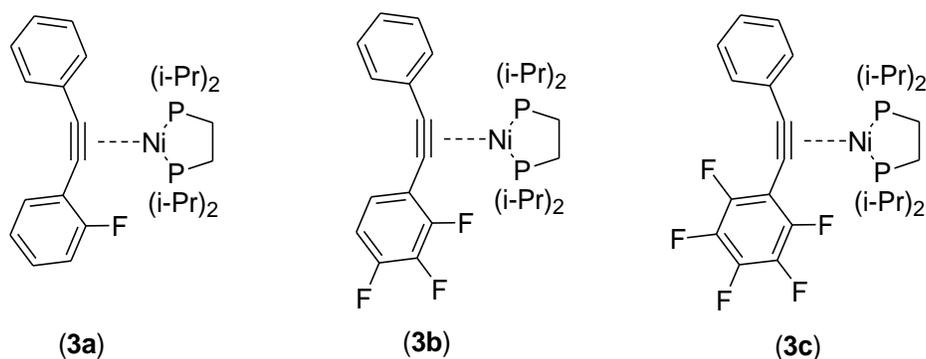


Figure 1.

During the synthesis of complex **3a**, it was observed the formation of an additional compound assigned to the alkyne bridge complex $\{[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}, \text{C-2a})\}$ (**4a**), which was transformed to **3a** when reacted with the remaining starting alkyne **2a** at 50°C during 30 min. in THF-*d*₈. This behavior has been previously observed during the synthesis of this kind of complexes as transient species or as byproducts.^[12] Figure 2 depicts the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of this reaction, showing the presence of both **3a** and **4a** complexes.

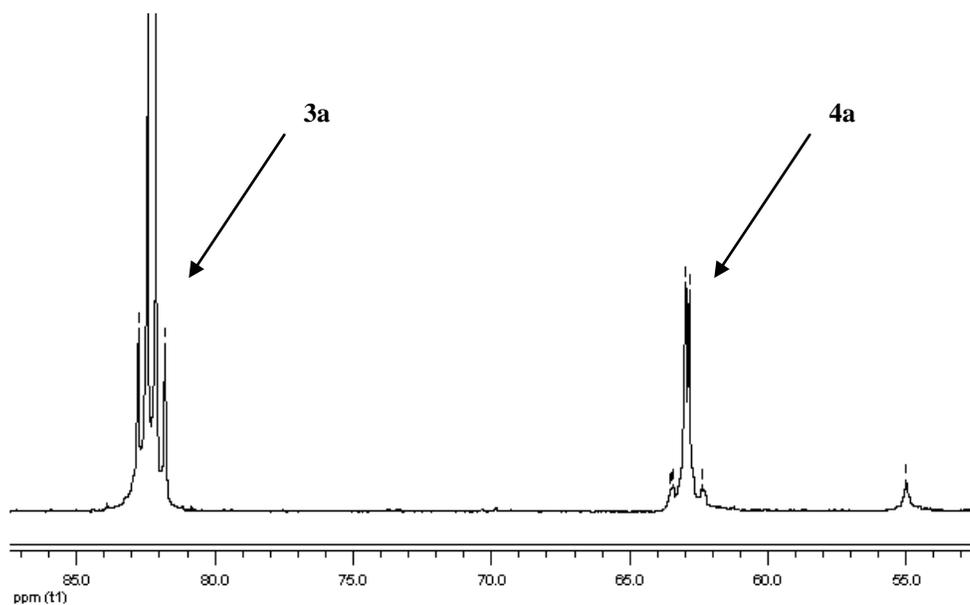


Figure 2. Expanded $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR showing the presence of **3a** and **4a**.

Also, the synthesis and spectroscopic characterization of complexes **4a-c** are described (*vide infra*). Complexes **3** were characterized by ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and ^{19}F NMR spectroscopy and their representatives signals are shown in Table 1.

Table 1.

NMR/complex ^a	3a	3b	3c
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; δ (ppm)	82.3 (d, $J_{\text{P-P}}$; 40.0 Hz, P1)	81.6 (d, $J_{\text{P-P}}$; 37.9 Hz, P1)	82.6 (d, $J_{\text{P-P}}$; 34.5 Hz, P1)
	81.9 (d, $J_{\text{P-P}}$; 39.7 Hz, P2)	81.1 (d, $J_{\text{P-P}}$; 40.1 Hz, P2)	81.5 (d, $J_{\text{P-P}}$; 34.3 Hz, P2)
^{19}F ; δ (ppm)	-106.9 (m., F_o)	-130.7 (m., F_o)	-141.1 (m., F_o)
		-139.4 (m., F_p)	-165.8 (m., F_p)
		-131.0 (m., F_m)	-167.1 (m., F_m)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; δ (ppm)	142.1 (d, $J_{\text{C-P}}$; 43.3 Hz, C_{sp-1})	140.9 (m, C_{sp-1})	129.4 (m, C_{sp-1})
	132.0 (d, $J_{\text{C-P}}$; 43.4 Hz, C_{sp-2})	124.0 (m, C_{sp-2})	121.5 (m, C_{sp-2})

^a All NMR experiments were recorded at ambient temperature in THF- d_8 .

As shown in Table 1, the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ resonances of the alkyne carbons of the complexes **3a-c** are strongly downfield (140-120 ppm) compared to these corresponding to free alkynes (90-73 ppm), and they are similar to those reported for other bis(phosphine)nickel(0) alkyne complexes.^[11, 12] Compound **3a** was also characterized by X-ray crystallography (Figure 3). This compound presents a distorter square-planar geometry with carbon-carbon triple bond distances similar to these reported for the nonfluorinated alkyne complex analog.^[11]

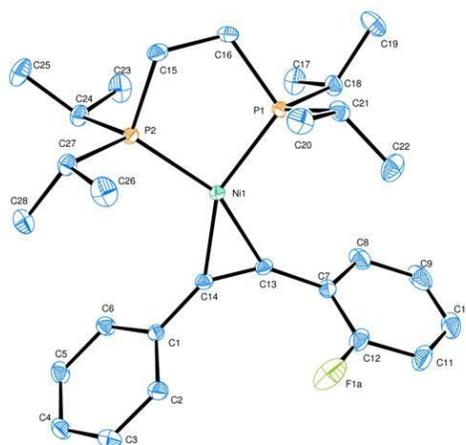


Figure 3. ORTEP drawing of **3a**. Selected distances (Å): Ni(1)-C(13) 1.8753(17); Ni(1)-C(14) 1.8805(18); C(13)-C(14) 1.283(2); Ni(1)-P(1) 2.1496(5); Ni(1)-P(2) 2.1547(5). Selected angles: C(13)-Ni(1)-P(1) 112.14(5); C(14)-Ni(1)-P(1) 151.66(5); C(13)-Ni(1)-P(2) 156.40(5); C(14)-Ni(1)-P(2) 116.48(5); P(1)-Ni(1)-P(2) 91.411(19); C(13)-Ni(1)-C(14) 39.94(7).

When 1 equiv. of **1** reacts with 1 equiv. of the appropriate fluorinated alkyne, the formation of the alkyne bridge complex **4** is slowly observed. Figure 4 shows the structure of the alkyne bridge complexes **4a-c**.

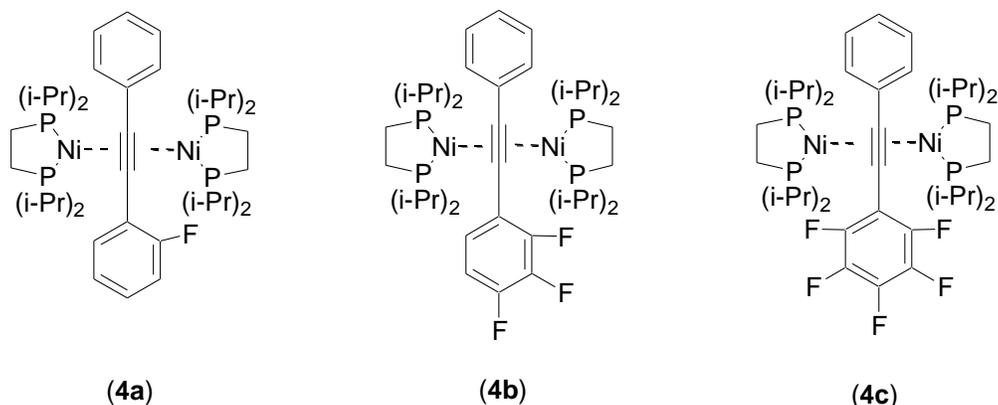


Figure 5.

These complexes were characterized in the same way to the corresponding monocoordinated analogs. Relevant spectroscopic information is presented in Table 2.

Table 2.

NMR/complex ^a	4a	3b	3c
³¹ P{ ¹ H}; δ (ppm)	61.8 (br. d, <i>J</i> _{P-P} ; 55.4 Hz, P1) 61.0 (br. d, <i>J</i> _{P-P} ; 54.9 Hz, P2)	62.3 (br. d, <i>J</i> _{P-P} ; 53.1 Hz, P1) 61.7 (br. d, <i>J</i> _{P-P} ; 53.8 Hz, P2)	62.2 (br. d, <i>J</i> _{P-P} ; 57.3 Hz, P1) 61.5 (br. d, <i>J</i> _{P-P} ; 58.3 Hz, P2)
¹⁹ F; δ (ppm)	-103.8 (br. m., <i>F</i> _o)	-130.4 (br. m., <i>F</i> _o) -148.5 (br. m., <i>F</i> _p) -165.8 (br. m., <i>F</i> _m)	-132.6 (br. m., <i>F</i> _o) -166.1 (br. m., <i>F</i> _m) -170.3 (br. m., <i>F</i> _p)
¹³ C{ ¹ H}; δ (ppm)	100.8 (s, <i>C</i> _{sp-1}) 89.1 (s, <i>C</i> _{sp-2})	100.4 (s, <i>C</i> _{sp-1}) 85.9 (s, <i>C</i> _{sp-2})	100.32 (s, <i>C</i> _{sp-1}) 95.5 (d, <i>J</i> _{C-P} ; 23.0, <i>C</i> _{sp-2})

^a All NMR experiments were recorded at ambient temperature in THF-*d*₈.

All NMR signals go through a broadening when a second (dippe)Ni⁰ fragment is coordinated to the alkyne complex **3** to form the alkyne bridge complex **4**. The major difference is observed in ¹³C{¹H}-NMR where the alkyne carbons are strongly upfield in complexes **4a-c** (100-89 ppm, Table 2), in comparison with **3a-c** (140-120 ppm, Table 1). Complexes **4a-c** were also characterized by X-Ray single crystal diffraction, figure 6 depicts the ORTEP drawing of complex **4a**, and those corresponding to **4b-c** are included in the supporting information section.

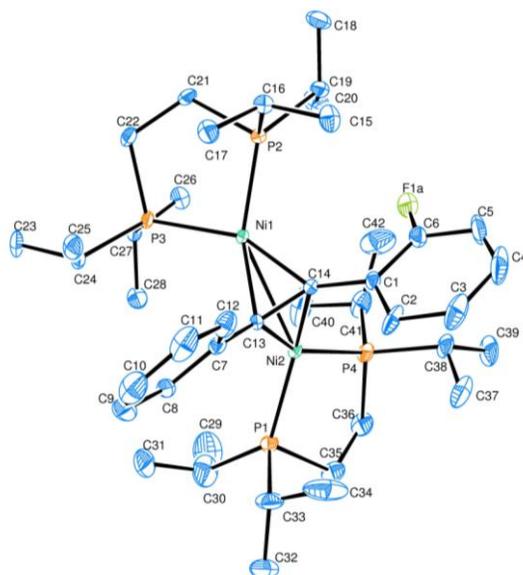


Figure 4. ORTEP drawing of **4a**. Selected distances (Å): C(13)-C(14) 1.375(6); C(13)-Ni(2) 1.898(5); C(13)-Ni(1) 1.988(5); C(14)-Ni(1) 1.895(4); C(14)-Ni(2) 1.994(5); P(1)-Ni(2) 2.1910(15); P(2)-Ni(1) 2.1845(14); P(3)-Ni(1) 2.1674(12); P(4)-Ni(2) 2.1755(14); Ni(1)-Ni(2) 2.8569(8). Selected angles: C(14)-Ni(1)-P(3) 154.48(14); C(13)-Ni(1)-P(3) 113.50(13); C(14)-Ni(1)-P(2) 114.80(14); C(13)-Ni(1)-P(2) 148.18(14); P(3)-Ni(1)-P(2) 89.99(5); C(14)-Ni(1)-C(13) 41.39(19); C(13)-Ni(2)-P(4) 153.89(14); C(14)-Ni(2)-P(4) 112.67(13); C(13)-Ni(2)-P(1) 113.07(14); C(14)-Ni(2)-P(1) 148.22; P(4)-Ni(2)-P(1) 90.29(6); C(13)-Ni(2)-C(14) 41.28(19); Ni(2)-C(13)-Ni(1) 94.6(2); Ni(1)-C(14)-Ni(2) 94.5(2).

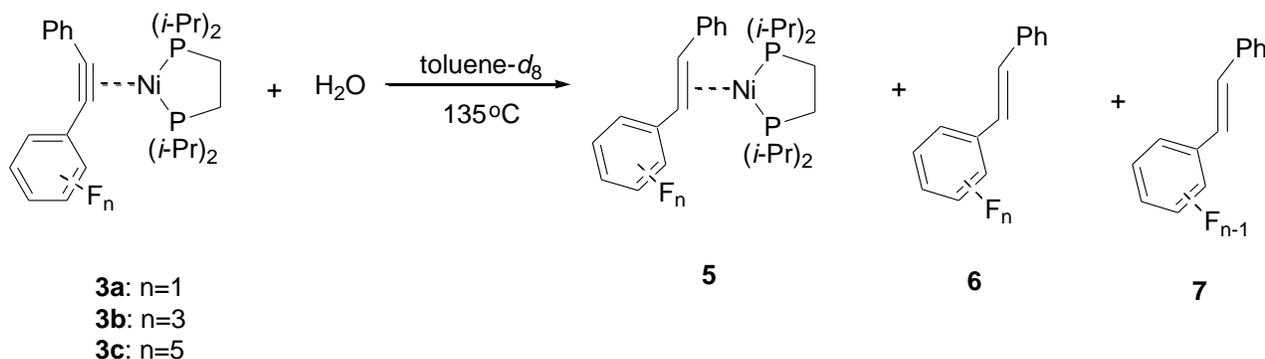
The C-C bond distance of the alkyne moiety increases from **3a** (1.283 Å) through **4a** (1.375 Å) as effect of the coordination of the second [(dippe)Ni(0)] fragment. The nickel(d^{10})-nickel(d^{10}) interaction –like that observed in complexes **4a-c** –has been previously observed in these kind of complexes and it has been explained on the basis of relativistic effects. ^[13]

Thermolysis of complexes **4** in benzene- d_6 up to 100°C evolves to the formation of monocoordinated alkyne complexes **3**, metallic black nickel and bis-diphosphine complex [(dippe)₂Ni]. Additionally, the expected products resulted from the oxidative addition of the C-F bond were not detected at any time.

Reactivity of complexes 3a-c with water. Complexes **3a-c** were reacted with water at 135°C and monitored by means of multinuclear NMR until the starting complexes **3** disappeared. All reactions evolve to the formation of the corresponding *trans*-alkene free (**5**) and coordinated to [(dippe)Ni(0)] fragment (**6**) –as it was previously observed in the close related semihydrogenation of diphenylacetylene using Ni(0) complexes with water–. ^[10] Besides, the formation of diphosphine monoxide (*i*-Pr)₂P-CH₂-CH₂-P(O)(*i*-Pr)₂ (dippeO) and Ni(OH)₂ as final fates of oxygen were observed. Furthermore, in each reactions was observed the formation of a new product that

corresponds mainly to monodefluorinated *trans*-alkene (**7**) (determined on the basis of Mass Spectrometry, see Table 3 and experimental section).

Table 3.



Entry ^a	Complex	Time (d) ^b	Conv. (%) ^c	Product distribution (%) ^d
				5 : 6 : 7
1	3a	7	98	32 : 63 : 3
2	3b	5	100	12 : 64 : 14
3	3c	1	96	0 : 46 : 50

^a All reactions were performed into NMR tubes equipped with Young's valve in toluene-d₈, and were monitored by means of multinuclear NMR. 300 equiv. of water were added to each experiment.

^b Heating was stopped when starting complex **3** disappeared on the basis of ³¹P{¹H}-NMR.

^c Conversion determined on the basis of the GC-MS after work up.

^d Product distribution determined on the basis of the ¹⁹F-NMR and GC-MS

As it is shown in table 3, reactivity raises up from **3a** through **3c** with increasing the fluorine atoms on the aromatic ring. Reactivity of **3a** (7 d, 98%) is quite similar to that observed in the case of diphenylacetylene (7 d, 100%), affording the formation of **5a** (32%) and **6a** (63%), along with the formation of small amount of defluorinated alkene (3%) (Entry 1, Table 3). Figure 5 depicts the ³¹P{¹H}-NMR follow up of the reaction of **3a** in the presence of water, with the concomitant formation of **5a** and dippeO. Corresponding ³¹P{¹H}-NMR follows up of **3b** and **3c** are included in the SI section as figures S3 and S4 respectively.

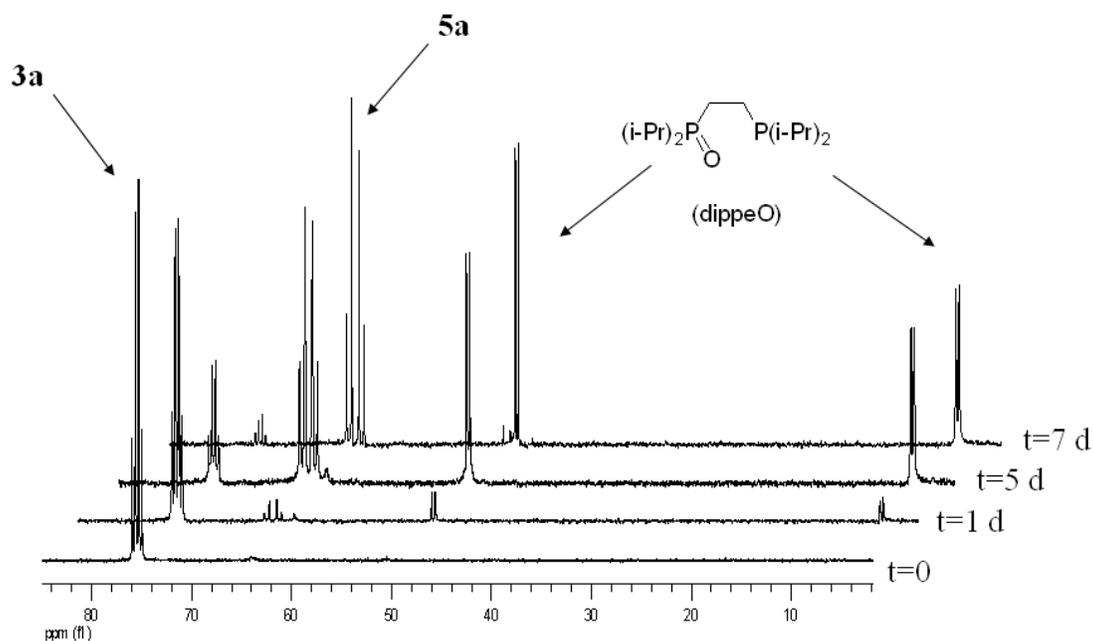
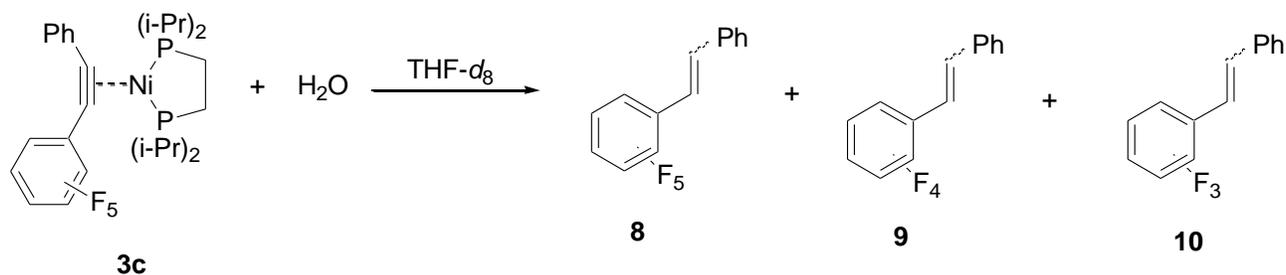


Figure 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR follow up of **3a** with water

In the case of **3b** not only the time was shorter (5d), but also the monodefluorinated product **7b** rose up (14%, entry 2, table 3) in comparison with **3a**, besides free and coordinated nondefluorinated alkene **5b** and **6b**. Moreover, complex **3c** reacted with water faster than **3a** and **3b** in the same reaction conditions (Entry 3, Table 3), Reaction of **3c** took place to the formation of two products named nondefluorinated free alkene **6c** (46%) and in larger amount monodefluorinated free alkyne **7c** (50%). In the last reaction, significant formation of complex **5c** was not evident along the reaction (see Figure S4 in the SI section) suggesting that this one immediately reacted to the formation of monodefluorinated product, which is consistent with the larger monodefluorination observed in this reaction. It is noteworthy that both semihydrogenation and hydrodefluorination rise up according to the number of fluorine atoms on the aromatic rings, being **3c** the most reactive complex, followed by **3b** and this one greater than **3a**. The formation of defluorinated alkynes was not observed in any reaction, which implies that the semihydrogenation firstly must occur, and hitherto only the formation of *trans*-alkenes was observed as determined in a previous report.

A series of reactions were performed using complex **3c** and water in THF- d_8 , affording the semihydrogenation and defluorination in shorter periods of time and milder reaction conditions (Table 4)

Table 4.

Entry ^a	T(°C)	t(h) ^b	Conv.(%) ^c	Product distribution (No. products) ^d
				8 : 9 : 10
1	70	18	96	36.5 (2) : 50.6 (4) : 8.67 (4)
2	80	14	98	19.2 (2) : 58.7 (4) : 20.2 (4)
3	100	10	98	15.2 (2) : 67.8 (5) : 15.1 (3)

^a All reactions were performed into NMR tubes equipped with Young's valve in THF-*d*₈, and were monitored by means of multinuclear NMR. 300 equiv. of water were added to each experiment.

^b Heating was stopped when starting complex **3c** disappeared on the basis of ³¹P{¹H}-NMR.

^c Conversion determined on the basis of the GC-MS after work up.

^d Product distribution determined on the basis of the GC-MS. Number in parentheses points out the number of products for each peak in the chromatogram with the same molecular weight according to MS.

When reaction takes place in a polar solvent such as THF-*d*₈, it is faster than the case where a less polar solvent such as toluene-*d*₈ is used. This behavior is consistent with the best miscibility of water in polar solvents, additionally, the probable oxidative addition reaction implied in both semihydrogenation and hydrodefluorination processes could be propped up in polar solvents. Reaction is strongly dependent on temperature of the process, for instance at 100°C (Entry 3, Table 4), reaction ends after 10h yielding 15.2% of two nondefluorinated products, suggesting the presence of both *cis*- and *trans*-alkenes, 67.8% of five monodefluorinated products, suggesting not only the presence of *cis*- and *trans*-alkenes, but also the monodefluorination of more than one position on the aromatic ring, fact that is confirmed with the 15.1% of three didefluorinated products in the same reaction. In the case of reactions performed in toluene-*d*₈, the configuration assigned to the resulting olefin was *trans*- on the basis of the ¹H-NMR spectrum of the isolated free alkene, but in the case of the reactions performed in THF-*d*₈, it was difficult establishing the stereochemistry of the resulting alkenes due to the presence of several inseparable products, and thus the presence of the *cis*- and *trans*-alkenes is suggested on the basis of the existence of two nondefluorinated products (see Table 4). At lower temperatures (Entries 1 and 2, Table 4), hydrodefluorination is slightly inhibited, but is imperative to note the high reactivity observed in reactions using THF as solvent.

With the aim to figure out if water is the hydrogen source, an experiment using deuterium oxide (D₂O) instead of water were performed in the conditions described in Entry 3 of Table 4 (Table 5).

Table 5.

Entry ^a	H-source	time (h) ^b	Conv. (%) ^c	nondefluorin. ^d	monofluorin. ^d	didefluorin. ^d
1	H ₂ O	10	98	15.2% (2)(m/z=270)	67.8% (5)(m/z=252)	15.1% (4)(m/z=234)
2	D ₂ O	14	97	26.3% (2)(m/z=272)	61.0% (5)(m/z=255)	10.1% (4)(m/z=238)

^a All reactions were performed into NMR tubes equipped with Young's valve in THF-*d*₈, heated at 100°C and monitored by means of multinuclear NMR. 300 equiv. of water or deuterium oxide were added to each experiment.

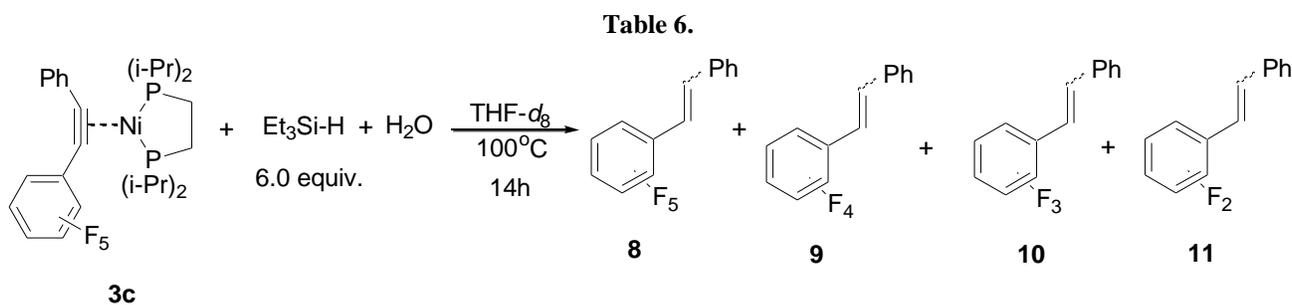
^b Heating was stopped when starting complex **3c** disappeared on the basis of ³¹P{¹H}-NMR.

^c Conversion determined on the basis of the GC-MS after work up.

^d Product distribution determined on the basis of the GC-MS. Number in the first parentheses points out the number of products for each peak in the chromatogram with the same molecular weight according to MS. Number in the second parentheses points out the m/z ratio obtained direct from each chromatogram.

Incorporation of hydrogen on the alkyne moiety and substitution of fluorine by hydrogen on the aromatic ring using water as hydrogen source are proved by means of the experiment of deuterium oxide (Entry 2, Table 5) because molecular weights of all nondefluorinated, mono- and didefluorinated products using water or deuterium oxide are in agreement with those expected for the organic products. The difference in time and product distribution in both experiments of Table 5 could be associated to a kinetic isotope effect operating in this transformation.

In all reactions the final fate of oxygen is the auxiliary ligand and metallic center, and in the case of fluorine is the metallic center generating dippeO, Ni(OH)₂ and NiF₂, quenching catalysis. In our last report it was demonstrated that hydrogenation with water can occur at catalytic level using an additional sacrificial agent such as triethylsilane, which avoids oxidation of both metal and auxiliary ligand, additionally it is known that the use of silanes in HDF allows catalysis by the formation of a strong bond (Si-F) as final fate of fluorine. With this in mind, an experiment using the system triethylsilane/water was performed in the conditions describes in entry 3 of Table 4. In this reaction it was possible withdrawing up to 3 fluorine atoms, showing that Et₃Si-H acts as final fate of both oxygen and fluorine –forming Et₃Si-OH, (Et₃Si)₂O and Et₃-Si-F, confirmed by means of GC-MS (for more details see the SI section) – allowing the regeneration of [(dippe)Ni(0)] fragment, which probably is responsible of the hydrodefluorination reaction (Table 6). It is noteworthy that the major hydrodefluorination degree is getting when triethylsilane is used as sacrificial agent, but it is not consumed at all, implying that when remains only two fluorine atoms on the aromatic ring, the substrate keeps inactive, which is consistent with the fact that only a minute amount of defluorinated product is obtained with complex **3a** (*vide supra*).



Entry ^a	Conv. (%) ^b	8 ^c	9 ^c	10 ^c	11 ^c
1	99%	3.4%(1)	15.1%(5)	54.3%(7)	25.0(3)

^a Reaction was performed into an NMR tube equipped with Young's valve in THF-*d*₈, heated at 100°C and monitored by means of multinuclear NMR. 300 equiv. of water and 6 equiv. of triethylsilane were added. Heating was stopped when starting complex **3c** disappeared on the basis of ³¹P{¹H}-NMR.

^b Conversion determined on the basis of the GC-MS after work up.

^c Product distribution determined on the basis of the GC-MS. Number in parentheses points out the number of products for each peak in the chromatogram with the same molecular weight according to MS.

Several experiments to determine the mechanisms involved in both semihydrogenation and hydrodefluorination processes using water and water/triethylsilane are carrying out.

Conclusions

Complexes of the type [(dippe)Ni(η²-C, C-F_n-alkyne)] **3** and [{"(dippe)Ni}₂(μ²-C, C-F_n-alkyne)] **4** exhibit interesting spectroscopic features and can be easily prepared by using the nickel (1) hydride dimer **1** and their corresponding fluorinated alkynes **2**. Complexes **3** can participate in coupled semihydrogenation-hydrodefluorination processes removing up to 2 fluorine atoms if only water is used as hydrogen source, but when an additional sacrificial agent such as triethylsilane is used up to 3 fluorine atoms can be withdrawn. Reactivity towards semihydrogenation-hydrodefluorination increases in perfluorinated alkynes, being less reactive those alkynes with only one or three fluorine atoms on the aromatic ring. By this way, here we report an HDF process using a nonexpensive metal catalyst and nontoxic hydrogen source, which are in agreement with sustainable processes to activate strong and nonreactive bonds such as C-F in relative mild reaction conditions.

Experimental section

General Comments. Unless otherwise noted, all manipulations were carried out using glovebox techniques under high-purity argon (Praxair, 99.998%) using an Mbraun glovebox (< 1 ppm H₂O and O₂). All water used was distilled and degassed using the freeze-thaw-pump method prior to its use. All alkynes (**2**) were prepared by means of Sonogashira protocol and were degassed prior to

their use. Deuterated solvents for NMR experiments THF- d_8 , toluene- d_8 , benzene- d_6 and CDCl_3 were purchased from Cambridge Isotope Laboratories and were stored over 3\AA molecular sieves in the glovebox for at least 24h, prior to their use. The chelating bisphosphine ligand, dippe,^[14] was synthesized from 1,2-bis(dichlorophosphino)ethane (Aldrich) and the corresponding isopropylmagnesium chloride solution (2.0 M) in THF (Aldrich). The nickel(I) dimer, $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ (**1**), was prepared from an hexane slurry of $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ ^[15] using Super-hydride (LiHBEt_3), similarly to the literature procedure.^[16] Neutral alumina was used for the preparation of complex **1** and was firstly dried under vacuum at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for a period of 48 h. All other substances, filters and chromatographic materials were reagent grade and were used as received. The organometallic complexes and organics produced in this work were purified either by crystallization or by column chromatography. NMR spectra of complexes and products in this work were recorded at ambient temperature using a 300 MHz Varian Unity spectrometer. ^1H , ^{19}F , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complexes were obtained from concentrated THF- d_8 , benzene- d_6 , and toluene- d_8 solutions of the pure compounds. All air and moisture sensitive samples in this work were handled under inert atmosphere using thin wall (0.38 mm) WILMAD NMR tubes equipped with J. Young's valves. Heating of charged NMR tubes was done using stirred thermostated silicon oil baths. The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of all purified products were obtained at room temperature from concentrated CDCl_3 solutions. ^1H chemical shifts (δ , ppm) are reported relative to residual proton resonances in the deuterated solvent. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra are reported relative to the reference signal of the corresponding deuterated solvent. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra are of nickel compounds and free phosphines are reported relative to external 85% H_3PO_4 . ^{19}F NMR spectra are reported relative to the external reference of concentrated trifluoroacetic acid. Coupling constants (J values) are given in Hz. GC-MS determinations were performed using a Varian Saturn 3 equipped with a 30m DB-5MS capillary column. MS-EI⁺ analyses were performed by USAI-UNAM using a Thermo-Electron DFS. Mass spectrometric and elemental analyses (EAs) of pure compounds were also determined.

Reactivity essays in toluene

Reactivity of complex 3a with water. Addition of 300 equiv. of water (0.45mL, 0.45 mg, 27 mmol) to a solution of complex **3a** (0.037 g, 0.92 mmol, 1 equiv.) in 0.7 mL of toluene- d_8 . Reaction was heated at 135°C during 7d until complex **3a** disappeared in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. After this time, reaction was quenched on air and the content was analyzed by GC-MS. Conversion 98%. Product distribution (%), IE⁺-MS (m/z)(No. products); 95% (198.08, M⁺)(one product, F-C₆H₄-CH=CH-C₆H₅), 3% (180.1, M⁺)(one product, C₆H₅-CH=CH-C₆H₅). Isolated product (*E*)-2'-Fluorostilbene (90%) Spectroscopy: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3); 7.06-7.12 (m, 1H), 7.13-7.15 (m, 1H), 7.19-7.30 (m,

4H), 7.35-7.38 (m, 2H), 7.53-7.54 (m, 2H), 7.59-7.63 (m, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3) 116.1 (d, $J = 22.1$ Hz), 121.2 (d, $J = 3.8$ Hz), 124.5 (d, $J = 3.3$ Hz), 125.5 (d, $J = 12.6$ Hz), 127.0, 127.3 (d, $J = 4.2$ Hz), 128.3, 129.0 (m), 131.2 (d, $J = 5.1$ Hz), 137.5, 159.5, 162.0

Reactivity of complex 3b with water. Addition of 300 equiv. of water (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol) to a solution of complex **3b** (0.05 g, 0.92 mmol, 1 equiv.) in 0.7 mL of toluene- d_8 . Reaction was heated at 135°C during 5 d until complex **3b** disappeared in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. After this time, reaction was quenched on air and the content was analyzed by GC-MS. Conversion 100%. Product distribution (%), IE⁺-MS (m/z)(No. products); 86% (234.1, M⁺)(one product, $\text{F}_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), 14% (216.08, M⁺)(one product, $\text{F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$).

Reactivity of complex 3c with water. Addition of 300 equiv. of water (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol) to a solution of complex **3c** (0.055 g, 0.92 mmol, 1 equiv.) in 0.7 mL of toluene- d_8 . Reaction was heated at 135°C during 1 d until complex **3c** disappeared in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. After this time, reaction was quenched on air and the content was analyzed by GC-MS. Conversion 100%. Product distribution (%), IE⁺-MS (m/z)(No. products); 46% (270.05, M⁺)(one product, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), 50% (252.06, M⁺)(three products, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-CH=CH-C}_6\text{H}_5$).

Reactivity essays of 3c in THF

General procedure. A series of NMR tubes were charged with **3c** (0.055 g, 0.92 mmol, 1 equiv.) and water (0.45 mL, 0.45 mg, 27 mmol) in 0.7 mL of THF- d_8 . Reactions were heated at appropriate temperatures until complex **3c** disappeared in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. After the time, reactions were quenched on air and their contents were analyzed by GC-MS.

Reaction at 70°C. Reaction was resumed after 18 h. Conversion 96%. Product distribution (%), IE⁺-MS (m/z)(No. products); 36.5% (270.05, M⁺)(two products, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), 50.6% (252.06, M⁺)(four products, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), 8.6% (234.1, M⁺)(four products, $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$).

Reaction at 80°C. Reaction was resumed after 14 h. Conversion 98%. Product distribution (%), IE⁺-MS (m/z)(No. products); 19.2% (270.05, M⁺)(two products, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), 58.7% (252.06, M⁺)(four products, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), 20.2% (234.1, M⁺)(four products, $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$).

Reaction at 100°C. Reaction was resumed after 10 h. Conversion 98%. Product distribution (%), IE⁺-MS (m/z)(No. products); 15.2% (270.05, M⁺)(two products, $\text{C}_6\text{F}_5\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), 67.8% (252.06, M⁺)(four products, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-CH=CH-C}_6\text{H}_5$), 15.1% (234.1, M⁺)(four products, $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$).

Deuterium labeling experiment.

General procedure for the reaction of 3c with deuterium oxide. An NMR tube was charged with **3c** (0.055g, 0.92 mmol, 1 equiv.) and D₂O (0.3mL, 27 mmol) in 0.7 mL of THF-*d*₈. Reactions was heated at 100°C during 14h until complex **3c** disappeared in ³¹P{¹H}-NMR. After this time, reaction was quenched on air and its content was analyzed by GC-MS. Conversion 97%. Product distribution (%), IE⁺-MS (m/z)(No. products); 26.33% (272.1, M⁺)(two products, C₆F₅-CD=CD-C₆H₅), 61.0% (255.1, M⁺)(five products, C₆F₄D-CD=CD-C₆H₅), 10.1% (238.0, M⁺)(four products, C₆F₃D₂-CD=CD-C₆H₅).

Reactivity essay of 3a with Et₃SiH/H₂O system.

General procedure. An NMR tube was charged with **3c** (0.055g, 0.92 mmol, 1 equiv.), Et₃SiH (0.64g, 5.55 mmol, 6 equiv.) and water (0.45mL, 27 mmol) in 0.7 mL of THF-*d*₈. Reactions was heated at 100°C during 14h until complex **3c** disappeared in ³¹P{¹H}-NMR. After this time, reaction was quenched on air and its content was analyzed by GC-MS. Conversion 100%. Product distribution (%), IE⁺-MS (m/z)(No. products); 3.4% (270.05, M⁺)(one product, C₆F₅-CH=CH-C₆H₅), 15.1% (252.06, M⁺)(five products, C₆F₄H-CH=CH-C₆H₅), 54.3% (234.1, M⁺)(seven products, C₆F₃H₂-CH=CH-C₆H₅), 25.0% (216.1, M⁺)(three products, C₆F₂H₃-CH=CH-C₆H₅).

Acknowledgements: We thank PAPIIT-DGAPA-UNAM (IN-201010) and CONACYT (080606) for their financial support to this work. We also thank to Dr. Marco G. Crestani for his technical support. RBF also thanks CONACYT for a Ph. D. grant.

Supporting Information available. Includes complete experimental procedures, GC-MS determinations of all products, ³¹P{¹H}-NMR follows up of complexes **3b** and **3c**, ORTEP drawings of complexes **4b** and **4c**, and complete tables of crystallographic data of complexes **3a**, **4a**, **4b** and **4c**.

References

[1] a) Tsou, T. T.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6319-6332. b) Richmond, T. G.; Crespi, A. M.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *3*, 314-319. c) Ukisu, Y.; Miyadera, T. *J. Molec. Catal. A.* **1997**, *125*, 135-142. d) Schlosser, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3975-3984. e) Desmarets, C.; Kuhl, S.; Schneider, R.; Fort, Y. *Organometallics*, **2002**, *21*, 1554-1559. f) Cellier, P. P.; Spindler, J.-F.; Taillefer, M.; Cristau, H.-J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7191-7195. g) Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442-4489.

[2] a) Hiyama, T. *Organofluorine Compounds Chemistry and Applications*, 2000, Springer, New York. b) Smart, B. E.; Banks, R. E.; Tatlow, J. C. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, 1994, Plenum Press, New York. c) Filler, R.; Kobayashi, K.; Yagupolskii, L. N. *Organo-fluorine Compounds in Medicine and Biomedical Applications*, 1993, Elsevier, Amsterdam. d) Ojima, I.; McCarthy, J. R.; Welch, J. T. *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry*, 1996, ACS Editions, Washington, DC. e) Becker, A. *Inventory of Industrial Fluoro-Biochemicals*, 1996, Eyrolles, Paris. f) Grayson, M. *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, 1985, Wiley, New York.

[3] a) Ravishankara, A. R.; Solomon, S.; Turnipseed, A. A.; Warren, R. F. *Science*, **1993**, *259*, 194-199. b) Shine, K. P.; Sturges, W. T. *Science*, **2007**, *315*, 1804-1805.

[4] a) Brau, T.; Perutz, R. N. *Chem. Commun.* **2002**, 2749-2757. b) Burdeniuc, J.; Jedlicka, B.; Crabtree, R. H. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145-154. c) Jones, W. D. *Dalton Trans.* **2003**, 3991-3995. d) Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G.; Osterberg, C. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431. e) Mazurek, U.; Schwarz, H.; *Chem. Commun.* **2003**, 1321-1326. f) Torrens, H. *Coor. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1957-1985. g) Gregor, M.; Braun, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1546-1548. h) Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183.

[5] a) Panisch, R.; Bolte, M.; Müller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9676-9682. b) Scott, V. J.; Çelenligil-Çetin, R.; Ozerov, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2852-2853. c) Klahn, M.; Fischer, C.; Spannenberg, A. Rosenthal, U.; Krossing, I. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8900-8903. f) Terao, J.; Begum, S. A.; Shinohara, Y.; Tomita, M.; Naitoh, Y.; Kambe, N. *Chem. Commun.* **2007**, 855-857. g) Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090. h) Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2005**, 1669-1677. i) Küppers, T.; Bernhardt, E.; Eujen, R.; Willner, H.; Lehmann, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346-6349. j) Douvris, C.; Stoyanov, E. S.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *Chem. Commun.* **2007**, 1145-1147. k) Douvris, C.; Ozerov, O. V. *Science*, **2008**, *321*, 1188-1190.

[6] Aizenberg, M.; Nilstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674-8675, and references herein.

[7] a) Aizenberg, M.; Milstein, D. *Science*, **1994**, *256*, 359-361. b) Reade, S. P.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1847-1861. c) Erhardt, S.; Macgregor, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15490-15498. d) Brookhart, M.; Yang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12656-12657. e) Terao, J.; Ikumi, A.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5646-5647. f) Jager, F.; Fiendler, U.; Klahn, M.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Burlakov, V. V.; Rosenthal, U. *J. Mol. Catal. A.* **2007**, *261*, 184.

-
- [8] a) Barrero, A. F., Oltra, J. E., Cuerva, J. M., Rosales, A. *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 2566. b) Cuerva, J. M., Campaña, A. G., Justicia, J., Rosales, A., Oller, López, J. L., Robles, F., Cárdenas, D. J., Buñuel, E., Oltra, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5522. c) Dahlén, A., Hilmersson, G., *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2661. d) Harai, Y.; Kojima, T.; Mizutani, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Fukuzumi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5772-5776.
- [9] a) Hughes, R. P.; Lindner, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11544-11545. b) Albietz, P. J.; Houllis, J. F.; Eisenberg, R. *Inor. Chem.* **2002**, *41*, 2001-2003.
- [10] Barrios-Francisco, R.; García, J. J. *Inor. Chem.* **2009**, *48*, 386-393.
- [11] Edelbach, B. L. Lachicotte, R. J., Jones, W. D. *Organometallics*, **1999**, *18*, 4040.
- [12] a) Pörschke, K. R.; Rsay, Y. H.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 323. b) Pörschke, K. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1288-1290. c) Pörschke, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5691-5699.
- [13] a) Hyla-Kryspin, I.; Koch, J.; Gleiter, R.; Klettke, T.; Walther, D. *Organometallics*, **1998**, *17*, 4724-4733. b) Koch, J.; Hyla-Kryspin, I.; Gleiter, R.; Klettke, T.; Walther, D. *Organometallics*, **1999**, *18*, 4942-4948.
- [14] Cloke, F. G. N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2227 - 2229.
- [15] Scott, F.; Krüger, C.; Betz, P. *J. Organometal. Chem.* **1990**, *387*, 113.
- [16] Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10855 - 10856.