



---

---

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

*Reactividad de aldehídos aromáticos  
con complejos de níquel(0)*

T E S I S

Para obtener el título de

QUÍMICO

Presenta

Jorge Javier Pedrozo Romero

México D.F.

2015





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Jurado asignado

**Presidente:** José Manuel Mendez Stivalet  
**Vocal:** José Federico Del Río Portilla  
**Secretario:** Juventino José García Alejandre  
**1° Suplente:** David Morales Morales  
**2° Suplente:** Héctor García Ortega

### Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio 304 Edificio B, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM.

**Asesor del tema:** Juventino J. García Alejandre

---

Nombre y firma

**Sustentante:** Jorge Javier Pedrozo Romero

---

Nombre y firma

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la alta calidad académica, cultural y humana que recibí durante mi formación.

Al CONACYT por las facilidades otorgadas para este trabajo (proyecto 178265) y a la DGAPA-PAPIIT por el proyecto IN-210613.

Al Dr. Juventino J. García Alejandre por la increíble oportunidad de trabajar en su laboratorio, sus valiosos (y *honestos*) comentarios y su ejemplo de trabajo y calidad. Lo anterior hizo posible la conclusión de este trabajo.

También a los miembros del jurado, por sus correcciones, comentarios y las pláticas dirigidas a mejorar el trabajo presente.

De todo corazón muchas gracias a mis compañeros y amigos del grupo de trabajo: Alma Arévalo por la excelente persona que es, por enseñarme la manera de trabajar y la paciencia que tuvo conmigo; a Nahury, Carmen, Daniel Zurita y Daniel Carrasco, Adán, Lucero, Adrián, Illán, Tamara, Nora, Uzi, Sarahi y Jorge.

A mis amigos que conocí en la facultad, en especial a Dania, Javier y Carlos *Truji*; sus excelentes profesores; los de Ciencias: Dianita, Jorge Moreno y Amador. A mi mejor amigo Dario y su familia, a mis *psicolocos* favoritos Ámbar y Bruno, los de la *prepa*: Reggie y Mary-chan. Al *Lic* Alfredo y *Pelus*, mis *ex alumnos* y a todos los que he tenido la increíble oportunidad de conocer y convivir.

A mi familia y padre por todo su apoyo y motivaciones, pero sobretodo muchas gracias Edith, por ser la persona que más ha confiado en mí, por todo tu cariño y amor. Estoy eternamente agradecido por que seas mi mamá.

Abril 2015

## Índice

Abreviaturas	B
I. Introducción	1
II. Antecedentes	3
III. Objetivos	26
IV. Hipótesis	28
V. Resultados y discusión	30
VI. Conclusiones	47
VII. Sección experimental	49
VIII. Anexo	54
IX. Referencias	75

## Abreviaturas

<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Resonancia magnética nuclear de protón.
<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono-13 desacoplada a protón.
<b>RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}</b>	Resonancia magnética nuclear de fósforo-31 desacoplada a protón.
<b>RMN-<sup>19</sup>F</b>	Resonancia magnética nuclear de flúor-19
<b>THF-d<sub>8</sub></b>	Tetrahidrofurano deuterado.
<b>Å</b>	Angstrom, unidad de medida atómica, equivalente a 10 <sup>-10</sup> m.
<b>pm</b>	Picómetros, unidad de medida atómica, equivalente a 10 <sup>-12</sup> m.
<b>sp<sup>2</sup></b>	Modelo de hibridación de orbitales.
<b>σ, enlace</b>	Enlace formado cuando se traslapan dos orbitales.
<b>π, enlace</b>	Enlace formado cuando los lóbulos de dos orbitales se traslapan.
<b>IR</b>	Infrarrojo, técnica espectroscópica que utiliza radiación electromagnética cuya longitud de onda es mayor que la de la luz visible.
<b>cm<sup>-1</sup></b>	Unidad de longitud de onda.
<b>ppm</b>	Unidad del desplazamiento químico en RMN.
<b>η</b>	Hapticidad.
<b>d</b>	Orbital d.
<b>C<sub>2v</sub></b>	Elemento de simetría.
<b>π*<sub>CO</sub></b>	Orbital π de antienlace en el grupo carbonilo.
<b>δ</b>	Símbolo del desplazamiento químico.
<b>dippe</b>	1,2-bis(diisopropilfosfino)etano

<b>ORTEP</b>	(Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) Diagrama de elipsoides térmicos de Oak Ridge.
<b>CO</b>	Grupo carbonilo.
<b>CGM</b>	Cromatografía de gases acoplado a masas
<b>CO gas</b>	Monóxido de carbono.
<b>MeOH</b>	Metanol.
<b>HBr</b>	Ácido bromhídrico.
<b>% mol</b>	Carga del catalizador.
<b>Pd(OAc)<sub>2</sub></b>	Acetado de paladio(II).
<b>COD</b>	Ciclooctadieno, ligante.
<b>Ph<sub>3</sub>P</b>	Trifenilfosfina.
<b>[PtCl<sub>2</sub>]</b>	Cloruro de platino(II).
<b>PMe<sub>3</sub></b>	Trimetilfosfina
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio.
<b>μ</b>	Ligante puente.
<b>h</b>	Horas
<b>eq. ó equiv.</b>	Equivalentes

# I. Introducción



## I. Introducción

La investigación en química ha contribuido al fortalecimiento de la industria, a la optimización de sus procesos y al desarrollo continuo de nuevas y novedosas estrategias para obtener diversas sustancias, antes desconocidas o costosas, para generar compuestos útiles al ser humano.

En la búsqueda de nuevos materiales y sustancias, los químicos deben aislar, caracterizar y sintetizar compuestos que se encuentran a veces en ínfimas cantidades en la naturaleza o bien, crear nuevas.

Para sintetizar nuevas moléculas, existe un vasto conocimiento sobre las reacciones que pueden emplearse para dicho fin. Sin embargo existe una creciente presión, por los distintos niveles de gobierno y por la industria, para implementar reacciones más eficientes, rentables y amigables con el medio ambiente.

Es por ello que todos los días se diseñan nuevas rutas o estrategias de síntesis. Una de ellas consiste en aprovechar las características químicas de un grupo funcional. Uno en particular son los aldehídos, los cuales se caracterizan por tener un grupo  $C=O$  el cual puede ser objeto de posteriores transformaciones y, en consecuencia, poseen un alto valor sintético. Los aldehídos participan como materiales de partida en la formación de diversas estructuras cíclicas y lineales, así como en reacciones mediadas por metales de transición.

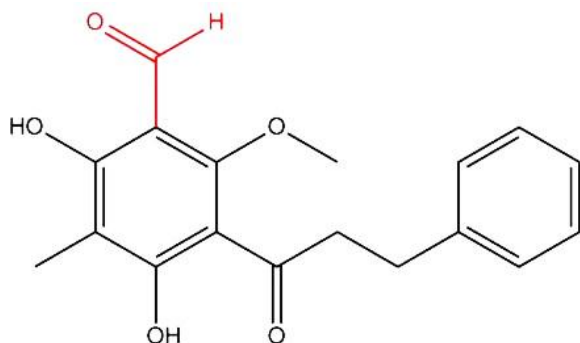
Por otro lado, el níquel ocupa un lugar especial en el desarrollo de la química moderna y la industria química, gracias al trabajo realizado por Karl Ziegler y colaboradores que culminaron en la creación de una patente y un nuevo ímpetu en la investigación básica a nivel mundial. El presente trabajo tiene por objetivo estudiar la reactividad de aldehídos aromáticos con especies de níquel en bajo estado de oxidación.

## II. Antecedentes

## II. Antecedentes

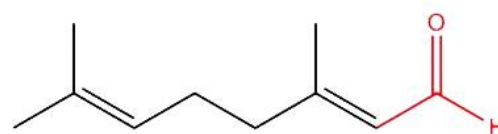
### - Características y reactividad generales de los aldehídos

Los aldehídos, junto con las cetonas, son los compuestos carbonílicos que se encuentran con mayor frecuencia en la naturaleza. Son intermediarios en la síntesis de muchos agentes farmacéuticos, participan en casi todas las rutas metabólicas y en numerosos procesos industriales.<sup>1</sup> Algunos ejemplos importantes se muestran en la **figura 1**.



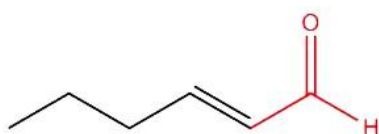
**3'-Formil-4',6'-dihidroxi-2'-metoxi-5'-metilchalcona (FMC)**

Compuesto aislado de *Cleistocalyx operculatus*  
(árbol nativo del sureste asiático)



**Citral**

Compuesto presente en el aceite de la planta  
*Leptospermum liversidgei* (árbol del té de limón)



**trans-2-Hexenal**

Feromona de alarma de la  
hormiga mirmecófila



**Fosfato de piridoxal (FLP)**

Coenzima presente en  
numerosas rutas metabólicas

**Figura 1. Ejemplos de aldehídos presentes en la naturaleza.**<sup>1-3</sup>

Algunos aspectos importantes del grupo carbonilo son su geometría coplanar, sus ángulos de enlace (en promedio 120° y varía ligeramente de un compuesto a otro) y típicamente la distancia del enlace C=O es de 1.22 Å ó 122 pm.

Los enlaces en los aldehídos contienen un átomo de carbono en hibridación  $sp^2$ , donde el enlace carbono-oxígeno se considera del tipo  $\sigma + \pi$ . El traslape de los orbitales híbridos del carbono y del oxígeno forma el componente  $\sigma$ , mientras que el traslape paralelo de los orbitales  $2p$  medio llenos forma el enlace  $\pi$  (**Figura 2**). Los pares solitarios del oxígeno ocupan orbitales  $sp^2$  vacíos, cuyos ejes se encuentran sobre el plano de la molécula.

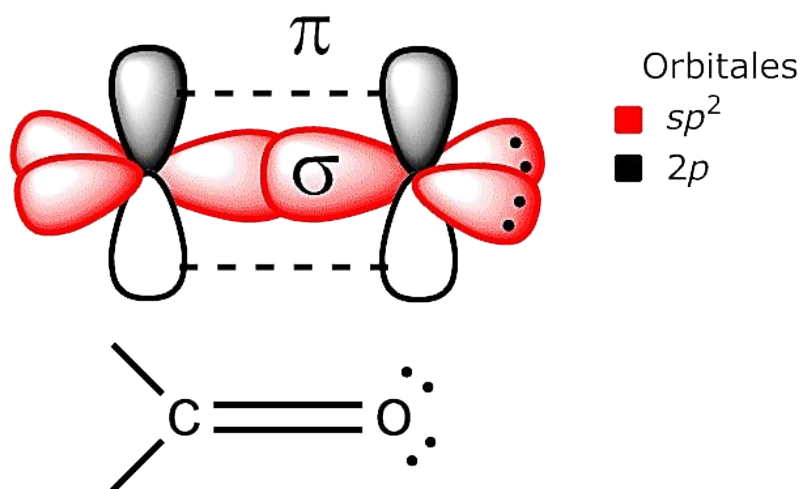
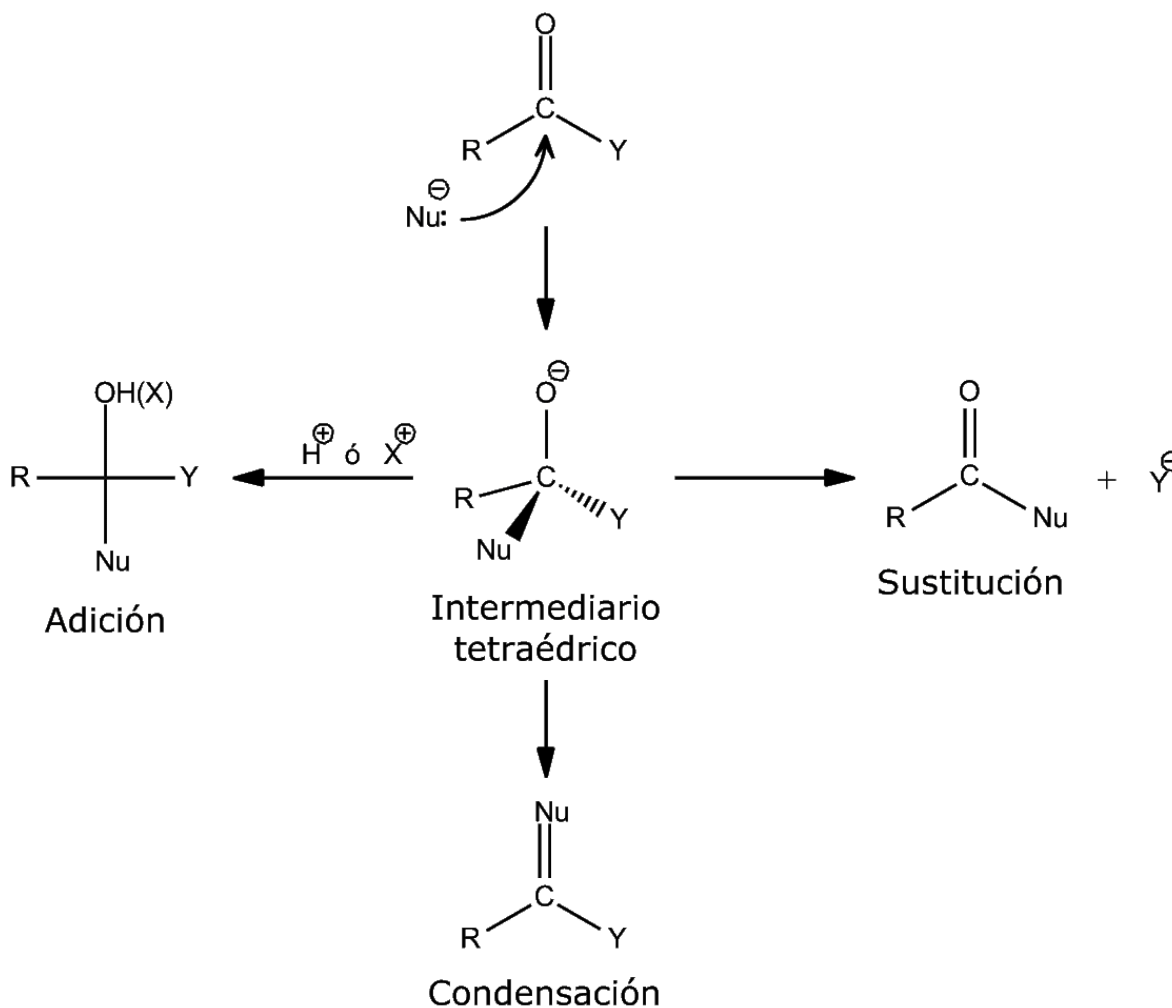


Figura 2. Modelo de hibridación del CO.

Los aldehídos y cetonas muestran una banda característica del enlace C=O en la región del IR de  $1,660$  a  $1,770\text{ cm}^{-1}$ , además los aldehídos muestran dos señales asignadas al enlace C-H en el intervalo de  $2,720$  a  $2,820\text{ cm}^{-1}$ .

En RMN- $^1\text{H}$ , la señal correspondiente al protón del aldehído aparece a campo bajo, alrededor de 10 ppm. Mientras que la señal del carbono en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparece en la región comprendida entre 180 a 200 ppm.<sup>2</sup>

En las reacciones de adición nucleofílica, los aldehídos alifáticos son en general más reactivos que los aromáticos por razones electrónicas y estéricas. En la mayoría de las reacciones que se llevan a cabo en el carbonilo, el paso clave es la adición de un nucleófilo, el cual genera un carbono tetracoordinado. El resultado de la reacción es determinado por el destino de este intermediario (**Esquema 1**). La reacción de adición ocurre cuando el intermediario va directamente al producto. La reacción de condensación cuando el oxígeno es eliminado y un doble enlace formado. La reacción de sustitución ocurre cuando uno de los grupos es eliminado del intermediario.<sup>4</sup>



Esquema 1. Reactividad general del C=O.

- *Importancia industrial*

Algunos aldehídos sencillos son utilizados como disolventes y materias primas en la preparación de resinas y algunos polímeros.<sup>1</sup> Mientras que los aldehídos aromáticos son usados en fragancias, saborizantes, pigmentos y plásticos.<sup>5</sup>

Uno de los aldehídos de importancia industrial es el benzaldehído. En 1980, su producción mundial fue estimada en 18,000 toneladas anuales,<sup>6</sup> y en 2009 la producción alcanzó las 90,000 toneladas.<sup>7</sup>

- *Los aldehídos como ligantes en química organometálica*

Desde hace mucho tiempo, se han sintetizado compuestos organometálicos con compuestos carbonílicos como ligantes. Los modos de coordinación más comunes entre ellos son  $\kappa^1$  y  $\eta^2$ , los cuales se muestran en la **figura 3**. En el primer modo de coordinación el ligante carbonílico se coordina vía el átomo de oxígeno (coordinación  $\kappa^1$ ). En la segunda, la coordinación ocurre en el enlace  $\pi_{CO}$  (coordinación  $\eta^2$ ).

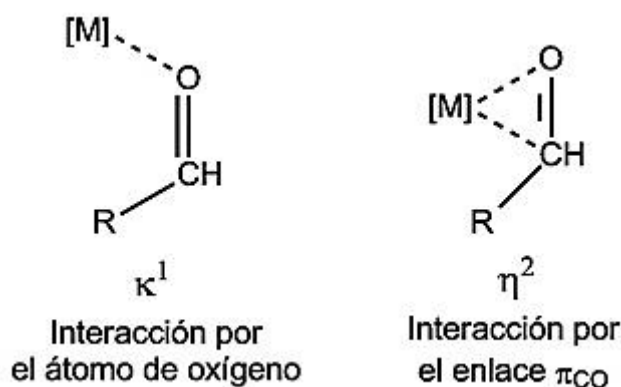


Figura 3. Modos de coordinación.

Delbecq y Sautet<sup>8</sup> estudiaron los modos de coordinación  $\kappa^1$  y  $\eta^2$  que presentan varios compuestos con aldehídos y cetonas como ligantes, para descubrir los factores electrónicos involucrados en ambas formas. Los resultados experimentales demuestran que los fragmentos organometálicos se agrupan en dos clases:

- a) Cuando la parte metálica [M] es un fragmento del tipo  $d^{10}$   $ML_2$  {por ejemplo  $[Pt(PR_3)_2]$ ,<sup>9</sup>  $[Pd(PR_3)_2]$ <sup>10</sup> ó  $[Ni(PR_3)_2]$ <sup>11</sup>} o del tipo  $C_{2v}$   $d^8$   $ML_4$  {por ejemplo  $[Os(CO)_2(PR_3)_2]$ ,<sup>12</sup>  $[Ru(CO)_2(PR_3)_2]$ <sup>13</sup> ó  $[Fe(CO)_2(PR_3)_2]$ <sup>14</sup>} la forma  $\eta^2$  es preferida.
- b) Cuando [M] es un fragmento del tipo  $d^8$   $ML_3$  {[PtCl<sub>2</sub>(piridina)]<sup>15</sup>}, un octaédrico  $d^6$   $ML_5$  {[Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>16</sup>} o un  $d^6$  CpML<sub>2</sub> {[CpFe<sup>+</sup>(CO)<sub>2</sub>]<sup>17</sup>} la forma  $\kappa^1$  es preferida.

Los dos modos de coordinación del grupo carbonilo poseen estructuras electrónicas diferentes. En la coordinación  $\kappa^1$  el fragmento C=O transfiere densidad electrónica a través del par de electrones libres del oxígeno ( $\sigma_O$ ) y para estabilizar esta forma, el fragmento metálico debe ser capaz de actuar como un ácido de Lewis.

En comparación, la coordinación lateral  $\eta^2$  ocurre principalmente a través de los electrones del enlace  $\pi_{CO}$  y por retrodonación a través de los orbitales  $\pi^*_{CO}$  (**figura 4**). Por ello la capacidad del fragmento metálico para fungir como una base de Lewis es primordial para estabilizar esta forma.

En consecuencia, deben existir orbitales energéticamente accesibles al metal para que pueda darse la retrodonación, y de ello puede depender que el compuesto adopte entre uno u otro modo.

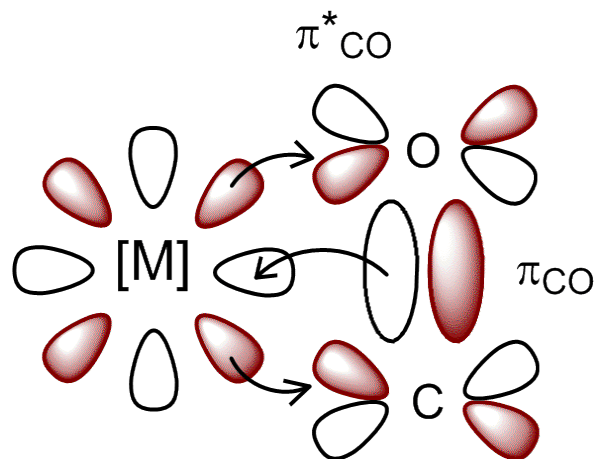


Figura 4. Modo de coordinación  $\eta^2$ .

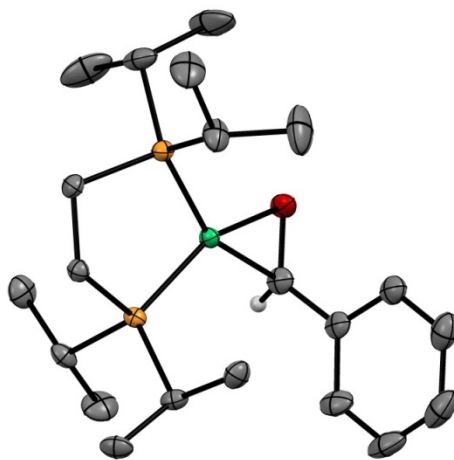
Existen varios métodos espectroscópicos para diagnosticar el modo de coordinación de los ligandos carbonílicos:<sup>18</sup>

- En la forma  $\kappa^1$  la banda de estiramiento del carbonilo ( $\nu_{C=O}$ ) en IR se recorre más  $100\text{ cm}^{-1}$  por debajo de la frecuencia normal. Sin embargo, en la forma  $\eta^2$  existe una considerable reducción del orden de enlace carbono-oxígeno, cuya frecuencia se desplaza 300 a  $500\text{ cm}^{-1}$  por debajo de la frecuencia normal.<sup>19-22</sup>
- En RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , los compuestos  $\kappa^1$  muestran la señal  $\delta_{C=O}$  en la región característica de los compuestos carbonílicos (200 – 190 ppm); en cambio la señal  $\delta_{C=O}$  en los compuestos  $\eta^2$  aparece a campo alto, entre 45 y 111 ppm. En RMN- $^1\text{H}$  el protón de los aldehídos coordinados  $\kappa^1$  aparece cerca de los 10 ppm, zona característica de los aldehídos libres.<sup>19,21</sup> Diferente es para los



compuestos coordinados  $\eta^2$ , en donde hay un importante desplazamiento de hasta 5 ppm a campo alto.<sup>18</sup>

- c) En rayos-X, el enlace C=O de los compuestos  $\eta^2$  aumenta significativamente. Para hacer un comparativo, la distancia de enlace carbono-oxígeno en el metanol y el benzaldehído<sup>23</sup> son 1.43 y 1.21 Å respectivamente. Cámpora y colaboradores<sup>24</sup> reportaron la estructura del compuesto [(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-benzaldehído)] (**figura 5**) en donde se aprecia que la distancia del enlace C=O es de 1.345(2) Å, esto significa que el orden de enlace carbono-oxígeno del  $\eta^2$ -benzaldehído se encuentra cercano a 1.



**Figura 5.** Representación ORTEP de [(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-benzaldehído)]<sup>24</sup> Se han omitido los átomos de hidrógeno, a excepción del protón del carbonilo, para mayor claridad.

A continuación se muestran algunos compuestos en donde se aprecia la coordinación lateral<sup>25-27</sup> (**figura 6**).

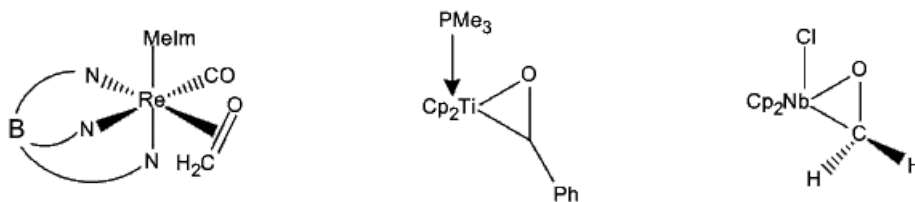
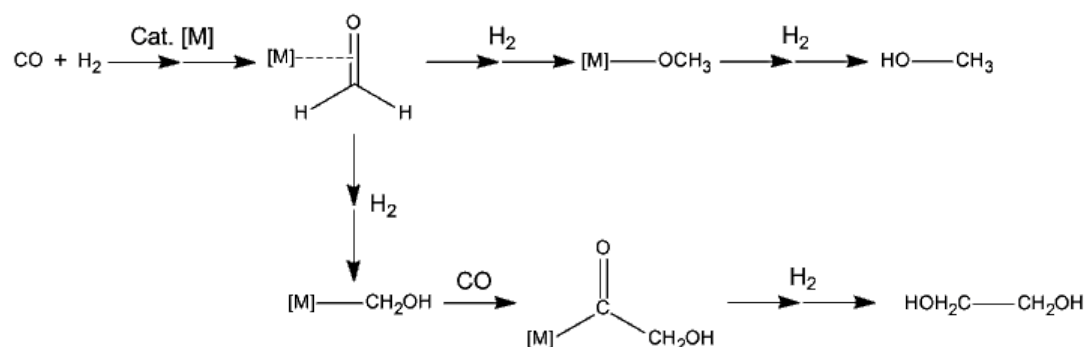


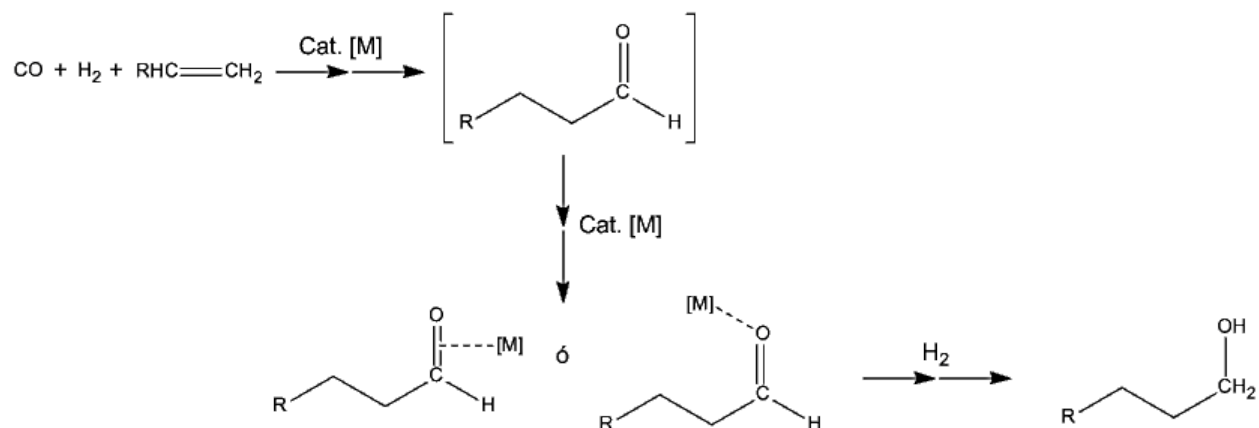
Figura 6. Ejemplos de compuestos con coordinación lateral.

En varias reacciones catalizadas por metales de transición y de relevancia industrial, se han propuesto intermediarios  $\eta^2$  o  $\kappa^1$  que participan de manera activa en los mecanismos de los ciclos catalíticos. Por nombrar solo dos ejemplos, una es la hidroformilación<sup>28</sup> y la segunda la hidrogenación catalítica del grupo CO.<sup>29</sup> El mecanismo de ambos procesos se muestra en el **esquema 2**.

### Hidrogenación catalítica de CO<sup>29</sup>



### Hidroformilación<sup>28</sup>



Esquema 2. Hidrogenación catalítica de CO e hidroformilación.

- *Decarbonilación*

La decarbonilación es el proceso de remoción del monóxido de carbono de carbonilos orgánicos. En síntesis su importancia reside en que es un paso ligado a otros procesos, como la formación de nuevos enlaces carbono-carbono.<sup>30</sup> Para un mejor estudio, las reacciones se pueden clasificar en:<sup>31</sup>

1. Decarbonilación electrofílica aromática
2. Decarbonilación catalizada por ácido o base
3. Decarbonilación iniciada por radicales
4. Decarbonilación térmica
5. Decarbonilación fotoquímica
6. Misceláneo

A continuación se describirán brevemente algunas reacciones con el objetivo de compararlos con las reacciones mediadas por metales de transición desde el punto de vista de su utilidad y aplicación.

Las *dipyrrens* son compuestos que contienen dos anillos de pirrol unidos a través de un grupo metino<sup>32</sup> (**figura 7**). Tradicionalmente se usaban como bloques de construcción para obtener porfirinas, pero hoy en día se usan como cromóforos y ligantes en diversos complejos.

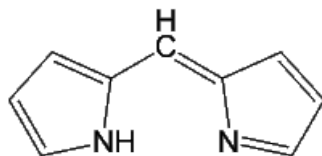
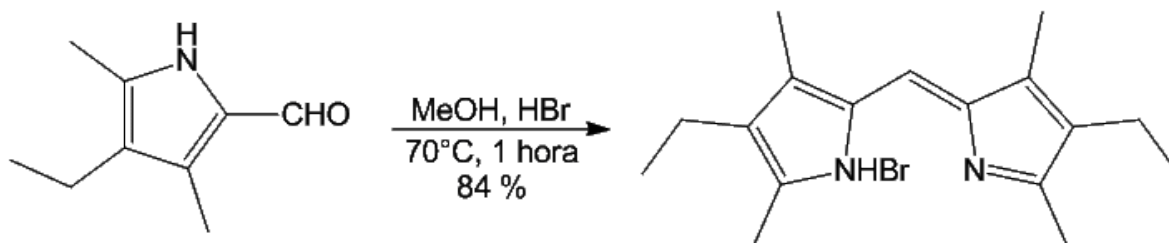


Figura 7. *Dipyrrens*.

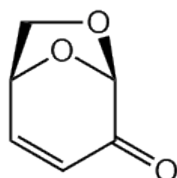
Thompson y Lund<sup>33</sup> reportaron la síntesis de *dipyrrins* simétricas a partir de 2-formilpirroles en medio alcohólico y ácido. Esta estrategia permite la obtención de compuestos simétricos donde el carbono- $\alpha$  del pirrol tiene algún sustituyente o no son accesibles por otras rutas (**esquema 3**).



**Esquema 3.** Obtención de *dipyrrins* simétricas a partir de 2-formilpirroles.

Los radicales acilo ( $RC\cdot O$ ) son resultado de una gran variedad de reacciones químicas, como la fotólisis de cetonas y dicetonas, ruptura homolítica en el enlace C-X de compuestos del tipo  $RC(O)X$  y procesos de decarboxilación y decarbonilación.<sup>34</sup>

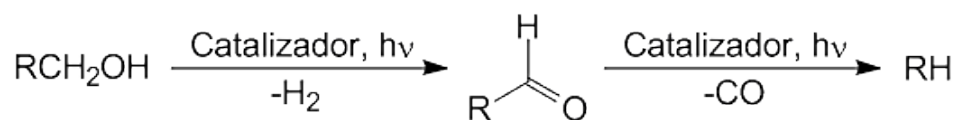
La descomposición pirolítica de materiales celulósicos es una metodología para producir compuestos de interés sintético y combustibles. Entre la gran variedad de compuestos orgánicos que pueden ser obtenidos de esta manera, destaca la levoglucosanona.<sup>35</sup> La importancia de este compuesto yace en su estructura funcionalizada y la pureza enantiomérica del biciclo enónico (**figura 8**).



**Figura 8.** Levoglucosanona.

El mecanismo de la transformación de la celulosa en levoglucosanona todavía no ha sido elucidado satisfactoriamente. Aunque aún no existe un consenso, se cree que el mecanismo más probable sea una deformilación pirolítica.<sup>35</sup>

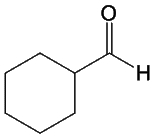

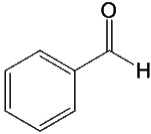

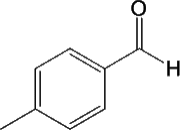
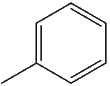
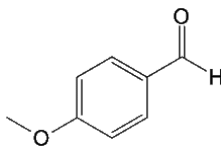
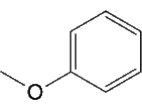
La decarbonilación fotoquímica ha sido estudiada en gran detalle. Este tipo de reacciones han vuelto a adquirir cierta relevancia como alternativa para aprovechar componentes de la biomasa. Sadow y colaboradores<sup>36</sup> han demostrado la factibilidad de la desoxigenación fotocatalítica a través de un proceso tándem (deshidrogenación – decarbonilación) sin agentes de sacrificio (**esquema 4**).



**Esquema 4. Proceso tándem de alcoholes primarios a alcanos.**

En una serie de ensayos, el equipo de Sadow comprobó que la decarbonilación de los aldehídos se puede llevar a cabo bajo las condiciones normales del sistema fotocatalítico. Sus resultados se concentran en la **tabla 1**.

Tabla 1 Decarbonilación fotocatalítica de aldehídos.<sup>[a]</sup>

Aldehído	Producto	Tiempo [h]	Rendimiento [%]
		6	89
		6	87
		6	92
		6	89

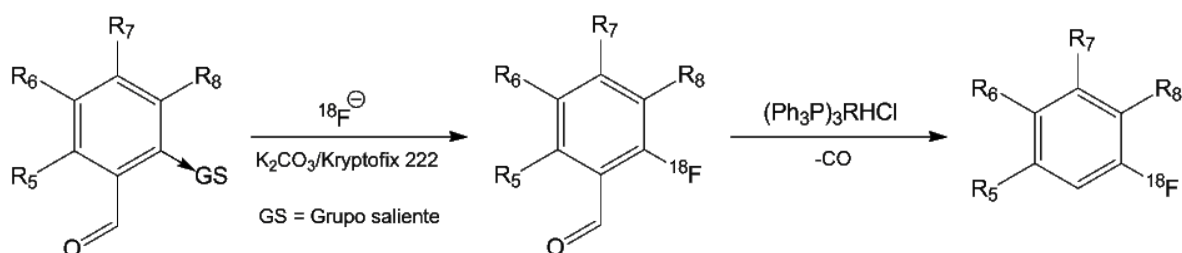
[a] Condiciones de reacción: aldehído (0.09 mmol), catalizador de rodio (0.0023 mmol), benceno (0.7 mL), temperatura ambiente, lámpara de Hg de 450 W y de presión media.

Los comienzos de la decarbonilación mediada por metales de transición se remonta a los primeros trabajos realizados en 1968 por Tsuji y Ohno.<sup>37</sup> Los primeros complejos metálicos en emplearse fueron el rodio, rutenio<sup>38</sup> e iridio; actualmente se emplean varios metales de la primera y segunda serie, como el níquel y el paladio por nombrar algunos.

Uno de los primeros compuestos organometálicos en ser usados fue el catalizador de Wilkinson.<sup>39</sup> Aunque este compuesto es asociado tradicionalmente a la hidrogenación catalítica de olefinas, también es capaz de promover la decarbonilación, aunque esta reacción generalmente es en proporción estequiométrica.

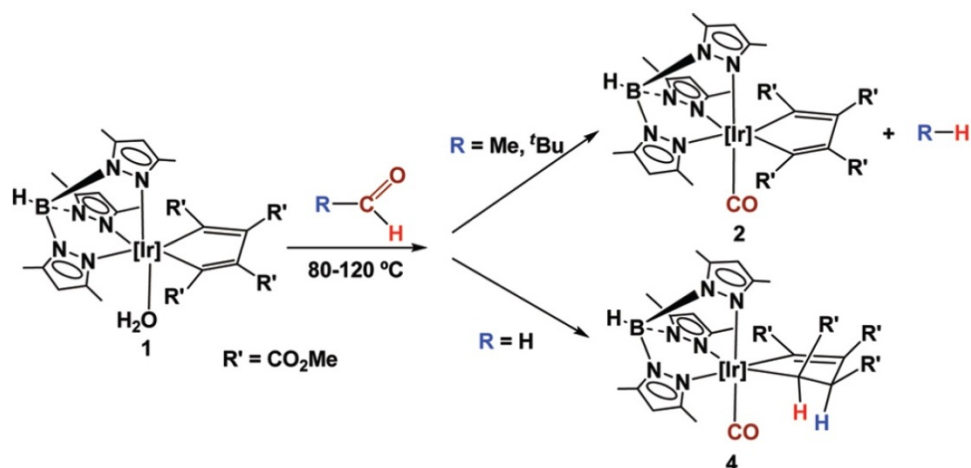
En busca de una posible ruta para obtener aminoácidos con marcaje isotópico, Zeller y su equipo<sup>40</sup> realizaron algunas pruebas con varios

benzaldehídos polisustituídos como reacciones modelo, y después extenderlo a los aminoácidos. Para optimizar el rendimiento de la reacción, el grupo aldehído debe ser removido de forma rápida y eficiente. Para ello emplearon el catalizador de Wilkinson sin que existieran reacciones paralelas o rearrreglos (proporción estequiométrica). Los rendimientos totales que reportaron van desde 79 – 86% (**esquema 5**).



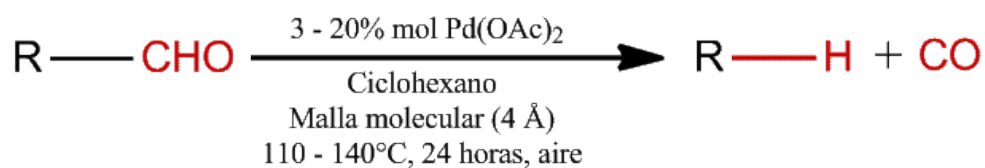
**Esquema 5.** Marcaje con  $^{18}\text{F}$  y decarbonilación de benzaldehídos polisustituídos.

También es posible que metales con números de oxidación más altos promuevan la decarbonilación. Paneque y colaboradores<sup>41</sup> reportaron la decarbonilación de aldehídos alifáticos mediada por un compuesto de iridio(III) (**Esquema 6**).



**Esquema 6.** Decarbonilación de aldehídos alifáticos con un compuesto de Ir(III).

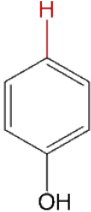
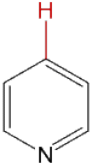
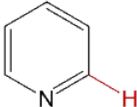
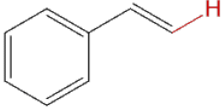
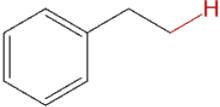
Una de las dificultades iniciales que presentaron los primeros compuestos usados en la decarbonilación es el envenenamiento por el monóxido de carbono. Para tratar de evitar este problema se han utilizado otros metales, por ejemplo el paladio. Maiti *et al*<sup>42</sup> reportaron un método para llevar a cabo la decarbonilación de varios tipos de aldehídos usando acetato de paladio como precursor catalítico.



Esquema 7 Decarbonilación mediada por paladio

Usando ciertas variables, como carga del catalizador y disolvente, llevaron a cabo la decarbonilación de aldehídos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos. Algunos resultados de interés para este trabajo se muestran en la **tabla 2**.

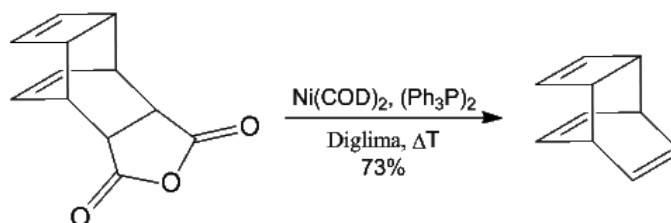
Tabla 2 Rendimientos de la decarbonilación de aldehídos mediada por paladio

Productos de decarbonilación				
				
64%	83%	72%	74%	62%

La fuerte interacción del monóxido de carbono y el níquel hacen de este último un buen candidato para la decarbonilación.<sup>43</sup> Los reportes más antiguos del uso de níquel en este tipo de reacciones datan desde los

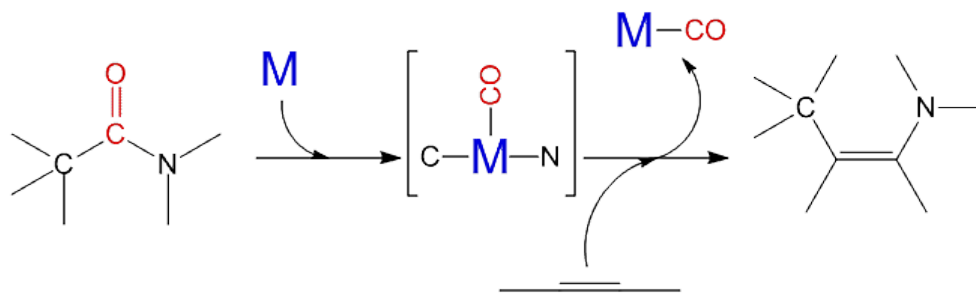


primeros intentos de obtener el compuesto de Nenitzescu<sup>44</sup> (**Esquema 8**).



**Esquema 8.** Último paso para obtener el barreleno (hidrocarburo de Nenitzescu).

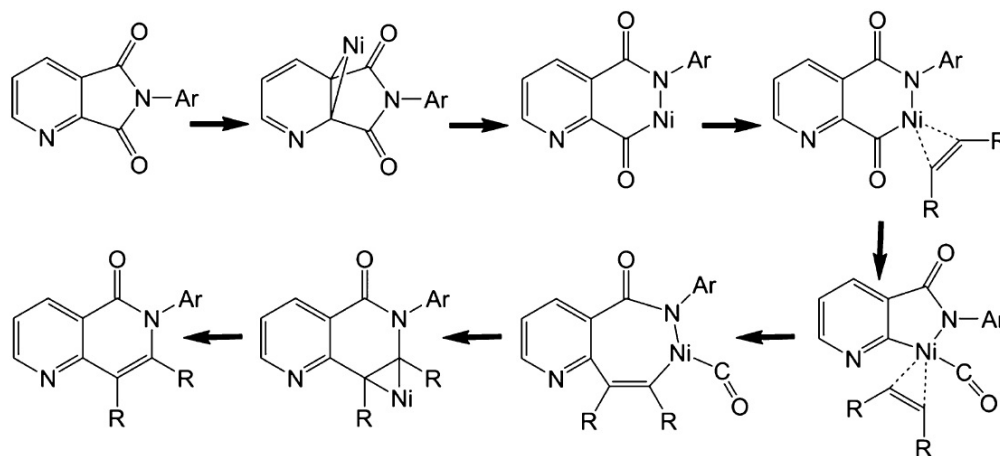
Los ejemplos de la activación de enlaces C-N por complejos metálicos son relativamente escasos en la literatura, debido a su baja reactividad. Por ello ejemplos de la adición de enlaces C-N, como la carboaminación de alquenos y alquinos (**Esquema 9**), es considerado un tópico importante en síntesis.<sup>45</sup>



**Esquema 9.** Carboaminación-decarbonylación de ftalimidas en alquinos.

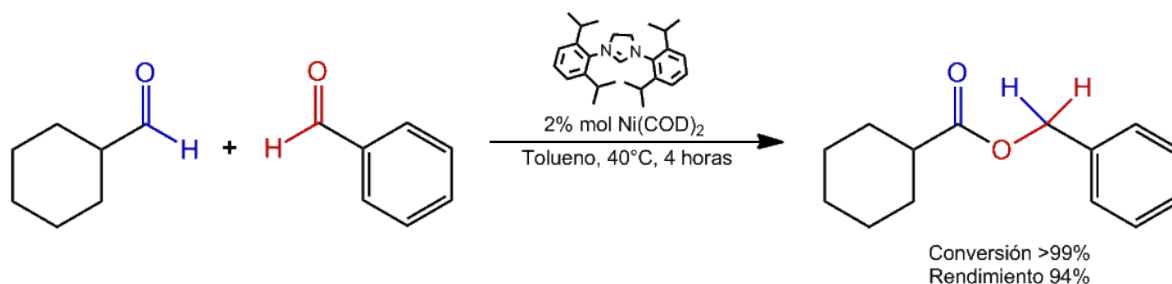
La adición decarbonilativa de ftalimidas en alquinos ha sido estudiada usando  $[\text{PtCl}_2]$  como catalizador, las especies de metales de transición tardía han probado su eficiencia con respecto a la activación de los alquinos. El intermediario C-M-N, que aparece en el segundo paso del **esquema 9**, puede llevar a cabo la carboaminación de un alquino y formar enlaces C-C y C-N simultáneamente. En este contexto, Kurahashi

*et al*<sup>46</sup> expandieron la reacción para toda una familia de ftalimidias y, empleando  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (10% mol) y  $\text{PMe}_3$  (40% mol) en tolueno a  $110^\circ\text{C}$  por 12 horas, obtuvieron isoquinolinas y diazanaftalenos en muy altos rendimientos (**esquema 10**).



**Esquema 10. Propuesta<sup>46</sup> mecanística de la adición decarbonilativa de ftalimidias en alquinos catalizada por níquel.**

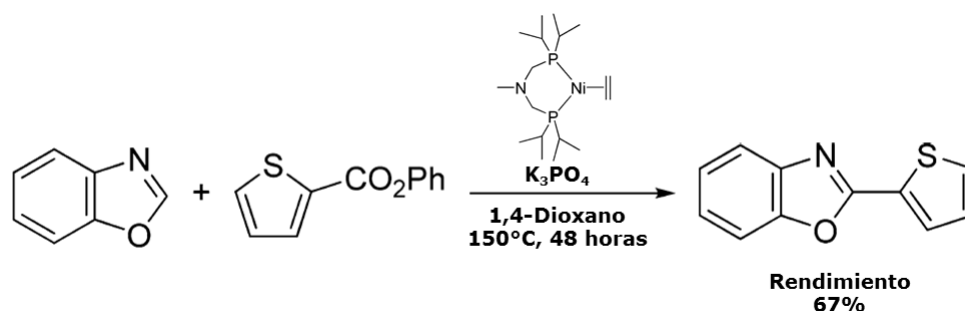
Los ésteres son materiales utilizados en la industria y en la academia diariamente y su demanda nunca se verá disminuida. En consecuencia es deseable diseñar un método verde para su síntesis. Un procedimiento de interés es la reacción de Tischenko, el cual es una conversión catalítica directa de aldehídos hacia ésteres. Desafortunadamente esta reacción no ha sido aceptada como un método común, debido a su baja selectividad. Ogoshi y su equipo<sup>47</sup> usaron exitosamente un catalizador de níquel(0) para aumentar la selectividad en reacciones de cruzamiento de aldehídos asimétricos (**esquema 11**).



**Esquema 11. Reacción cruzada de Tishchenko de un aldehído alifático con uno aromático catalizada por níquel.**

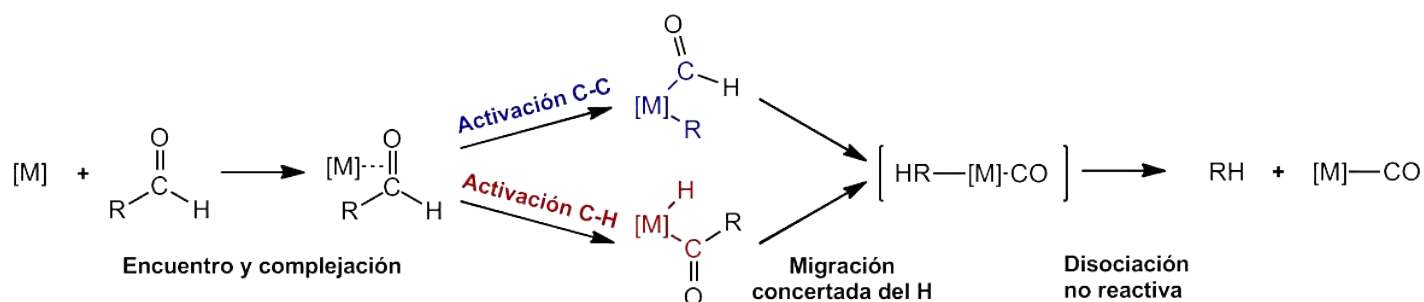
Las reacciones de acoplamiento cruzado representan uno de los métodos directos para la formación de enlaces C-C.<sup>48</sup> A pesar de su aparente simplicidad, las reacciones se encuentran limitadas por la tolerancia a ciertos grupos funcionales, distribución de productos y otros problemas asociados al proceso en particular.

La primera reacción de arilación C-H directa de azoles con haluros de arilo y triflatos (catalizador de  $\text{Ni(OAc)}_2$  o  $\text{NiBr}_2$ ; ligantes tipo fosfina o base de nitrógeno) fue reportado en 2009 por los grupos de investigación de Miura e Itami.<sup>49</sup> Gade, Wadepohl y Kruckenberg<sup>50</sup> demostraron que el complejo  $[(\text{MeDIP})\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$  es catalíticamente activo en la arilación decarbonilativa del enlace C-H del benzoxazol y se pueden obtener complejos interesantes para modelar estudios mecanísticos que involucran cambios de oxidación  $\text{Ni(0)/Ni(II)}$  (esquema 12).



**Esquema 12.** Arilación decarbonilativa de Benzoxazol con fenil-tiofeno-2-carboxilato.

Se han realizado varios estudios para elucidar el mecanismo de decarbonilación mediada por la primera serie de metales de transición. En trabajos previos, Guo y Zhao<sup>51,52</sup> realizaron un estudio teórico para elucidar si el mecanismo de decarbonilación mediada por cationes de la primera serie de transición ocurre inicialmente vía activación del enlace C-C ó C-H (**esquema 13**).



**Esquema 13.** Activación C-C ó C-H.<sup>51,52</sup>

Los resultados muestran que el mecanismo para la mayoría de los cationes de la primera serie de transición procede a través de la activación del enlace C-C en cuatro etapas: encuentro y complejación, activación C-C, migración concertada del H, y disociación no reactiva. Con base en lo anterior, decidieron extender sus investigaciones para incluir la reactividad del Ni<sup>+</sup> con acetaldehído.<sup>53</sup> La reacción anterior ha

sido monitoreada con un aparato de haz de iones y solo se detectan los productos de decarbonilación ( $\text{CH}_4 + \text{Ni}^+(\text{CO})$ ).<sup>54</sup>

Para el sistema  $\text{Ni}^+/\text{CH}_3\text{CHO}$  ambas activaciones conducen a un intermediario tipo hidruro, pero la energía requerida para la inserción del metal en el enlace C-H es menor que la requerida para la inserción en el enlace C-C (**Diagrama 1**). Una vez que el intermediario tipo hidruro es alcanzado, la reacción avanza y da origen al precursor de los productos de decarbonilación. Por último, la disociación no reactiva de la especie  $(\text{CH}_4)\text{-Ni}^+(\text{CO})$  da origen a los productos exotérmicos  $\text{CH}_4$  y  $\text{Ni}^+\text{CO}$ . Los datos teóricos concuerdan con los resultados experimentales.

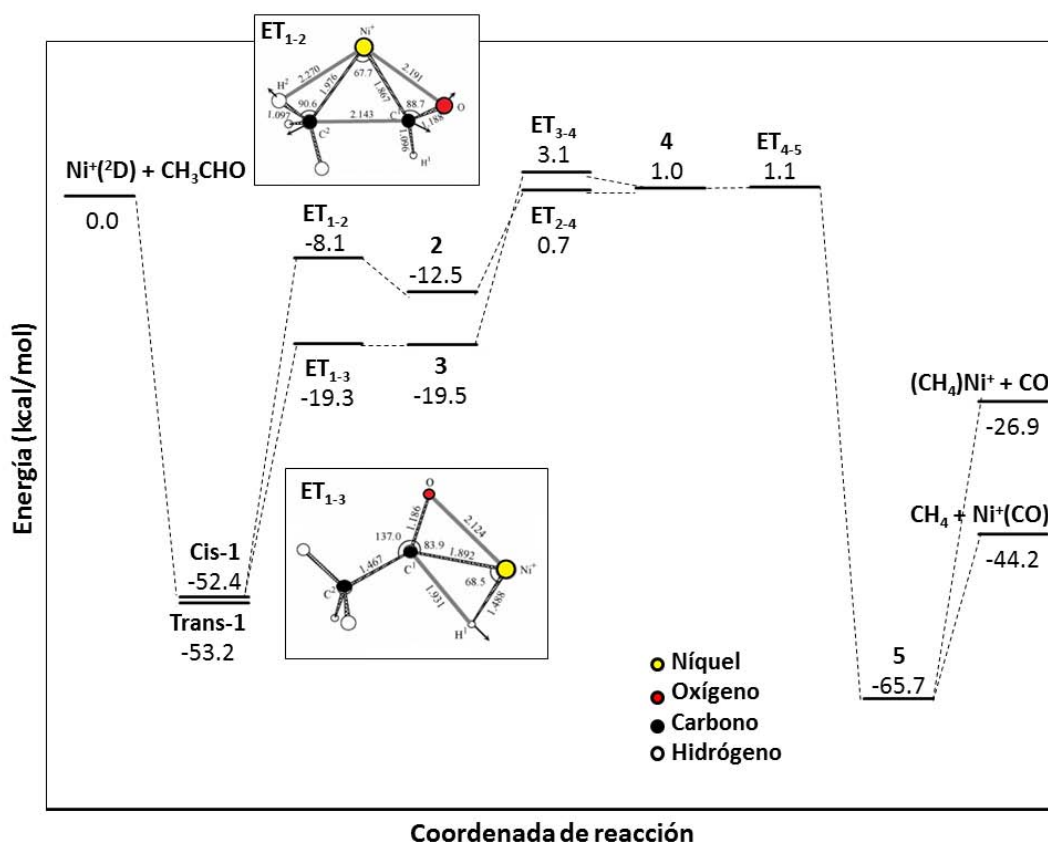


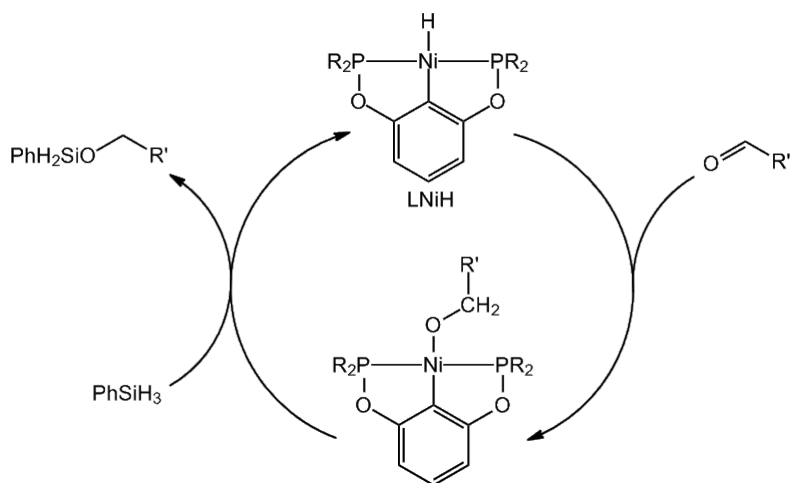
Diagrama 1. Cálculos de las ramas de reacción para  $(\text{Ni}, \text{O}, \text{C}_2, \text{H}_4)^+$  PES nivel de teoría B3LYP/6-311+G(2df, 2pd)

- *Reacciones de hidrogenación de carbonilos con níquel*

Los complejos tipo hidruro de níquel son de gran importancia en las áreas de catálisis homogénea, química de coordinación y en la elucidación de mecanismos enzimáticos.

Suelen ser postulados como intermediarios clave en una gran variedad de transformaciones orgánicas.<sup>43</sup> Desafortunadamente la mayoría de ellos no se han podido caracterizar debido a la reactividad que presentan y su existencia recae en cálculos teóricos. Solo un pequeño número de ellos ha sido caracterizado.

Guan y colaboradores<sup>55</sup> han dirigido sus esfuerzos en estudiar las reacciones catalizadas por hidruros de níquel soportados por ligantes tipo pinza. En 2008 reportaron sus resultados en la hidrosililación selectiva del enlace C=O de aldehídos y cetonas en presencia de otros grupos funcionales. El mecanismo involucra la inserción del CO en un enlace Ni-H, seguido de la ruptura del nuevo enlace Ni-O (**esquema 14**). Algunos resultados representativos se muestran en la **tabla 3**.



Esquema 14. Ciclo catalítico de la hidrosililación de aldehídos.<sup>55</sup>

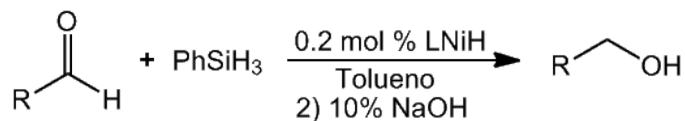
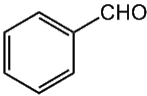
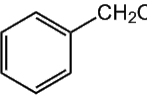
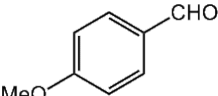
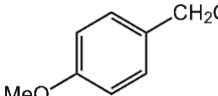
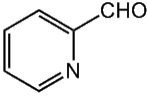
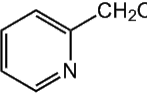
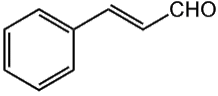
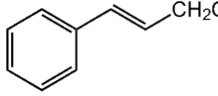
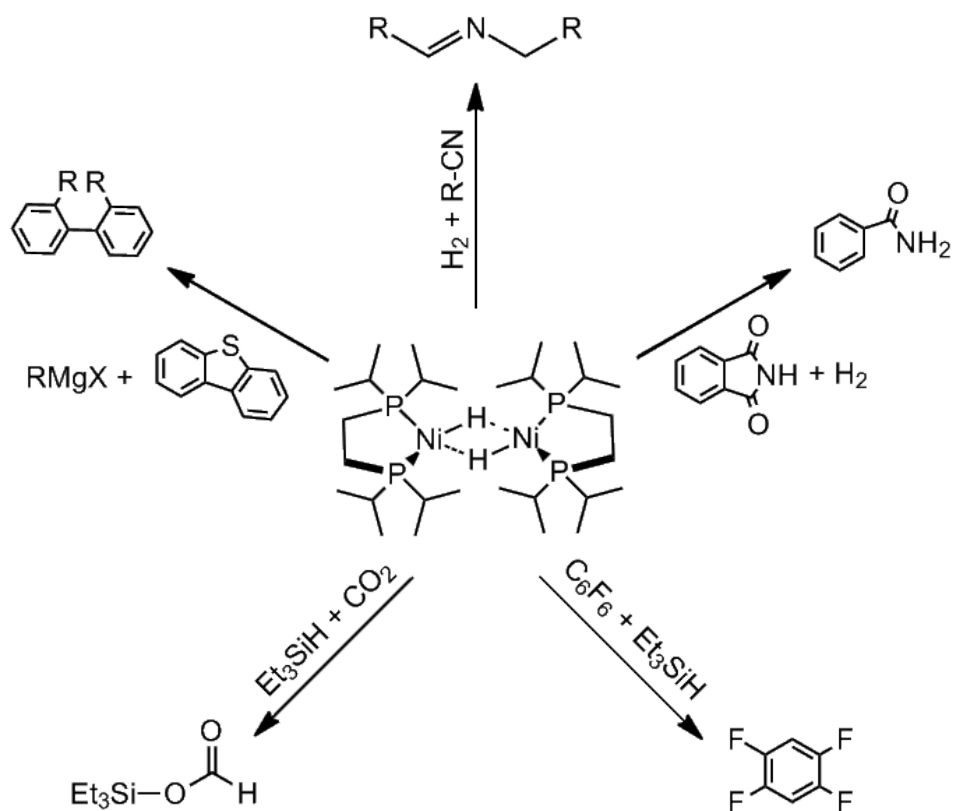


Tabla 3. Hidrosililación de algunos aldehídos catalizada por un hidruro pinza de níquel.

Aldehído	Producto	Temp.	Tiempo	Rendimiento
		25°C	2 h	79%
		25°C	24 h	77%
		25°C	2 h	67%
		60°C	24 h	71%

- *Reactividad del compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub>*

El compuesto [(dippe)Ni(μ-H)]<sub>2</sub> es un precursor catalítico que se ha usado con éxito en una gran variedad de transformaciones orgánicas. Nuestro grupo de investigación ha utilizado este compuesto en reacciones de hidrosulfuración,<sup>56,57</sup> hidrosililación de CO<sub>2</sub>,<sup>58</sup> reducción selectiva del enlace C=O,<sup>59</sup> hidrogenación de nitrilos<sup>60</sup> y en reacciones de hidrodefluoración (HDF)<sup>61</sup> (**esquema 15**).



Esquema 15. Reactividad general del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$

Con respecto a la última transformación orgánica, nuestro grupo de trabajo reportó en 2014,<sup>62</sup> no sólo que la reacción pueda ser mediada por la fosfina, sino también la posibilidad de llevar a cabo la HDF libre de catalizadores metálicos y aditivos.



# III. Objetivos

### III. Objetivos

- 1) Explorar la reactividad del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  frente a la decarbonilación de benzaldehídos aromáticos con diferentes sustituyentes y en diferentes posiciones en el anillo.
- 2) Evaluar el impacto que poseen la naturaleza electrónica de los sustituyentes (electrodonadores o electroattractores) y la posición de sustitución en las reacciones de decarbonilación y reducción.
- 3) Caracterizar los compuestos obtenidos por técnicas analíticas modernas.

# IV. Hipótesis

## IV. Hipótesis

De acuerdo a lo reportado en la literatura, se espera que los compuestos obtenidos en la reacción de los aldehídos aromáticos y el fragmento de níquel (0) presenten una coordinación lateral ( $\eta^2$ ).

Al realizar un seguimiento térmico de cada compuesto se espera que ocurra alguno de los siguientes escenarios:

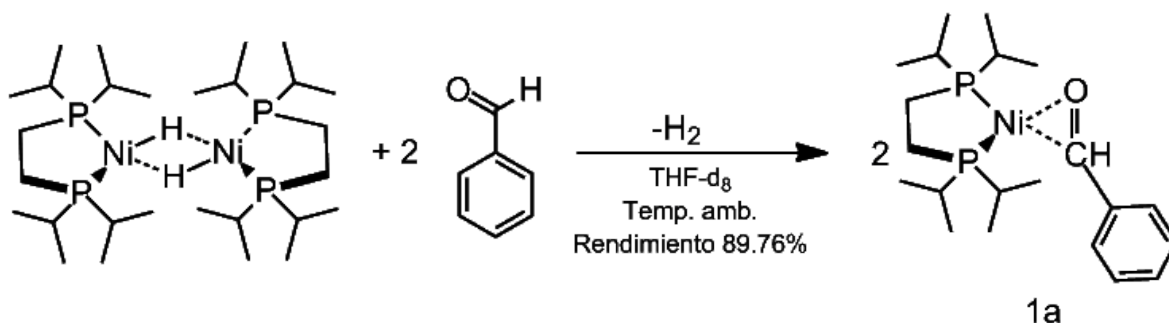
- a) Que el compuesto sufra una descomposición sin alterar el sustrato orgánico.
- b) Ocurra una adición oxidativa en el centro metálico y se promueva la decarbonilación.
- c) Ocurra la adición oxidativa del enlace C-H en el centro metálico y la reacción continúe hacia la reducción del sustrato orgánico libre del carbonilo.

# V. Resultados y discusión

## V. Resultados y discusión

### Formación y termólisis del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-benzaldehído)]

Para obtener el compuesto **1a**, se hizo reaccionar un equivalente de [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> con 2 equivalentes de benzaldehído (**Reacción 1**).

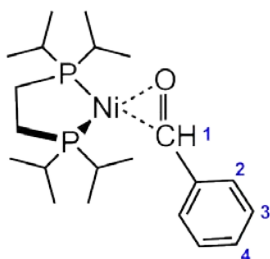


Reacción 1. [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> y benzaldehído.

Al agregar el benzaldehído, la disolución cambió de rojo vino a verde oscuro, acompañado de un ligero burbujeo. Después de dos minutos la disolución adquirió un color amarillo olivo oscuro y se transfirió a un tubo de RMN para su estudio.

Para calcular el rendimiento de la reacción, se integraron las áreas de las señales en RMN-<sup>1</sup>H del benzaldehído libre y del benzaldehído coordinado. La señal en 5.5 ppm se asignó al protón del aldehído de **1a** (**Figura 9**), se basa en los datos ya reportados por Cámpora y colaboradores.<sup>24</sup> En THF-d<sub>8</sub> la multiplicidad que presenta el aldehído coordinado es un doble de dobles a razón de los acoplamientos con ambos fósforos. Las constantes <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> difieren porque los fósforos no son equivalentes, uno se encuentra formalmente *trans*- al oxígeno (<sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 3.4 Hz) y el segundo al carbono (<sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 5.8 Hz).

RMN-1H 300 MHz  
THFd8, JP-016  
Dímero + benzaldehído  
Temp. amb.



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.51$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{P-H} = 5.8$  Hz,  $^3J_{P-H} = 3.4$  Hz)  $\delta_2 = 7.30$  ppm (d, 2H,  $J_{H-H_0} = 7.8$  Hz)  $\delta_3 = 7.00$  ppm (t, 2H,  $J_{H-H_0} = 7.5$  Hz)  $\delta_4 = 6.88$  ppm (t, 1H,  $J_{H-H_0} = 6.4$  Hz)

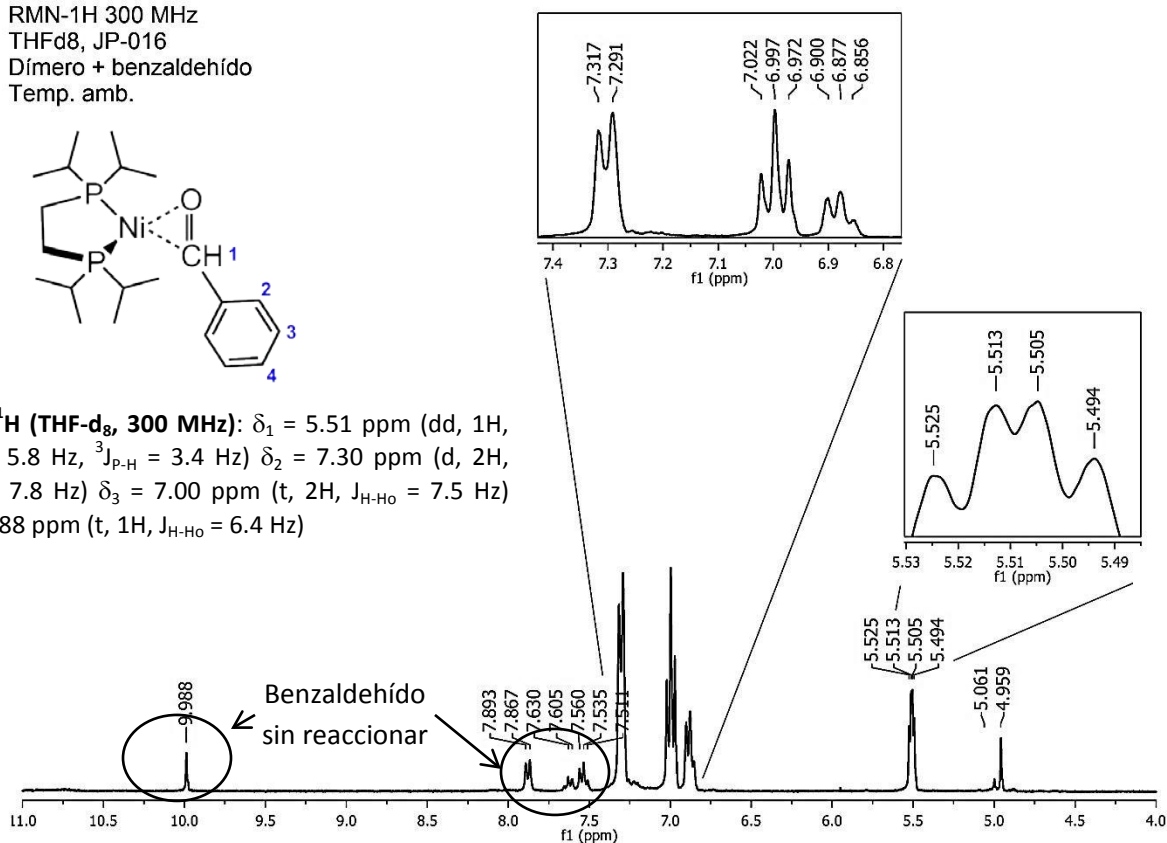
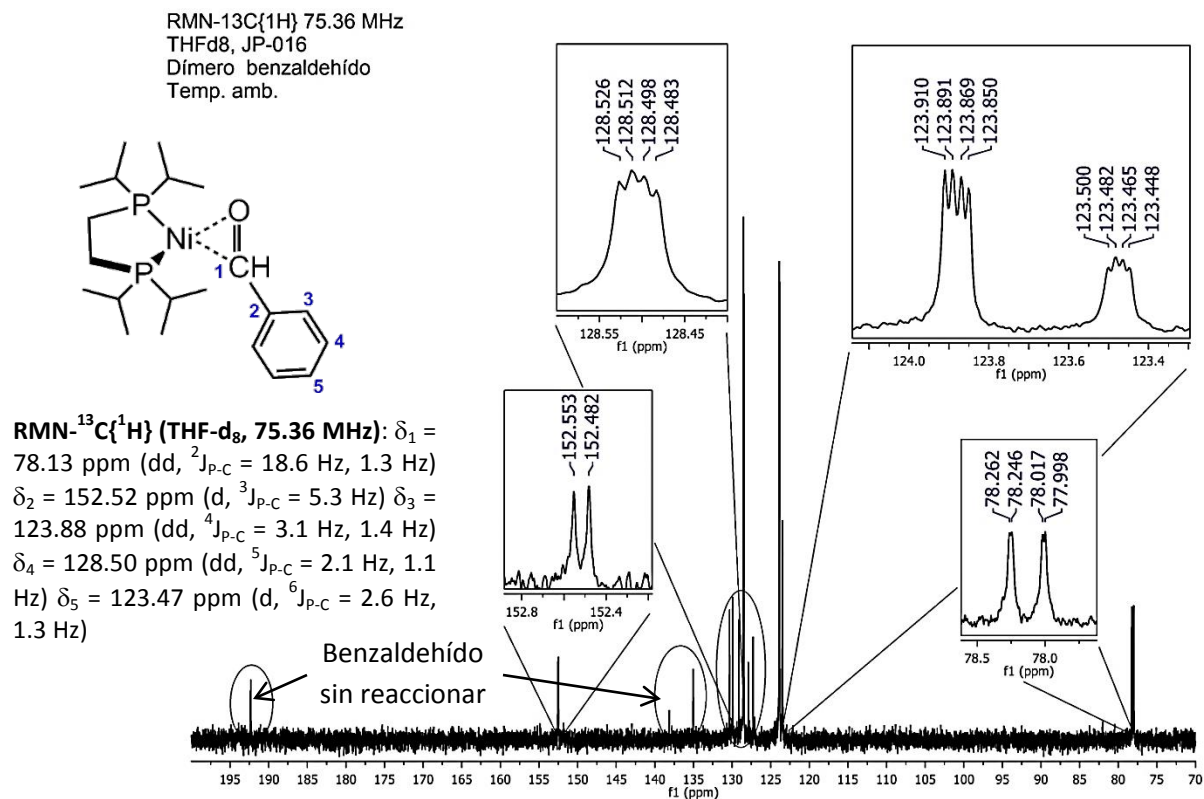
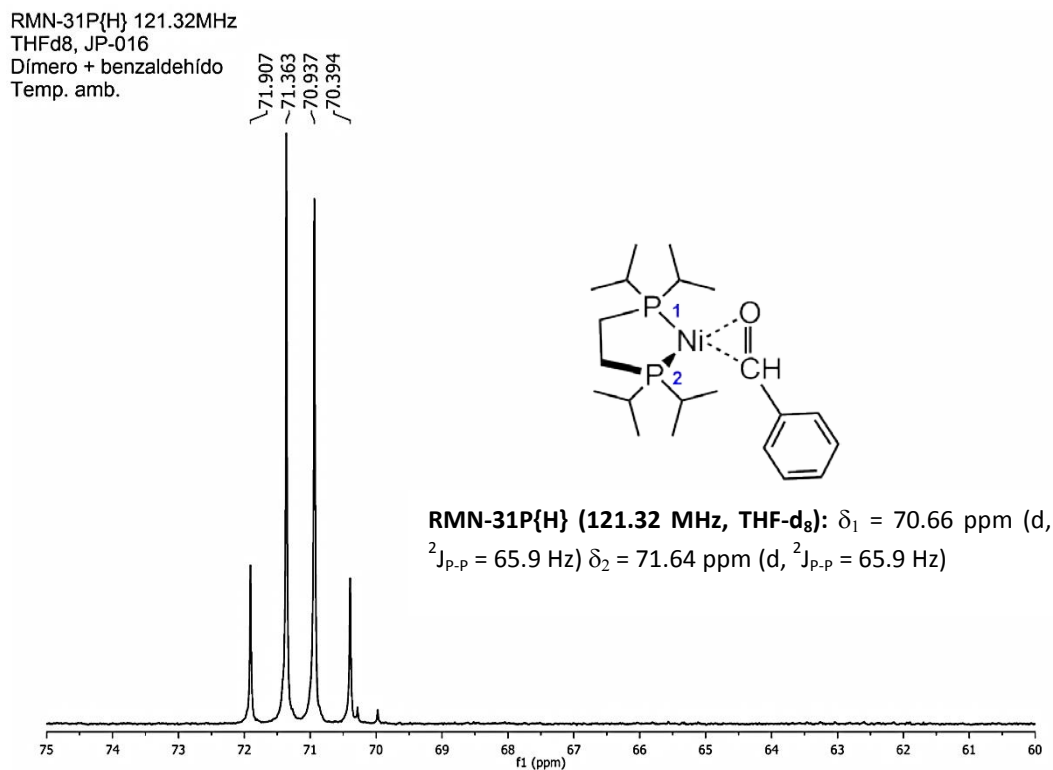


Figura 9. RMN-<sup>1</sup>H del complejo 1a en THF-d<sub>8</sub>.

En RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} la señal correspondiente al carbonilo se desplazó a campo alto (78.1 ppm) con multiplicidad de doble de dobles por el acoplamiento carbono-fósforo ( $^2J_{P-C} = 18.6$  Hz, 1.3 Hz). Incluso es posible observar en las señales correspondientes al anillo un acoplamiento significativo, ya que presentan al menos un doblete (**Figura 10**).

En RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (**Figura 11**) se observan un par de dobletes ( $\delta_1 = 71.6$  ppm y  $\delta_2 = 70.7$  ppm) con  $^2J_{P-P} = 66$  Hz. La constante de acoplamiento es del valor característico para compuestos de níquel(0).<sup>63</sup>

Los espectros de carbono y fósforo del compuesto **1a** se muestran a continuación.

Figura 10. RMN- $^{13}\text{C}$  del complejo 1a en THF-d<sub>8</sub>.Figura 11. RMN- $^{31}\text{P}$  del complejo 1a en THF-d<sub>8</sub>.



Posteriormente se realizaron pruebas de estabilidad térmica a 100°C en intervalos de 4 horas y se realizó el seguimiento por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Durante las primeras 12 horas, los dos dobletes de **1a** no cambian en intensidad ni se observan nuevas señales.

A partir de las 36 horas de calentamiento, se observan 5 nuevas señales (**Figura 12**). La primera de ellas es un singulete en 74.0 ppm que se asigna a la especie  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})_2]^{64}$  (**2**) y las señales restantes se han asignado a los posibles isómeros de  $\{[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CO})]_2(\mu\text{-dippe})\}^{64}$  (**3a y 3b**)

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  121.32 MHz  
THFd8, JP-020  
Dímero + benzaldehído  
36 horas @ 100°C

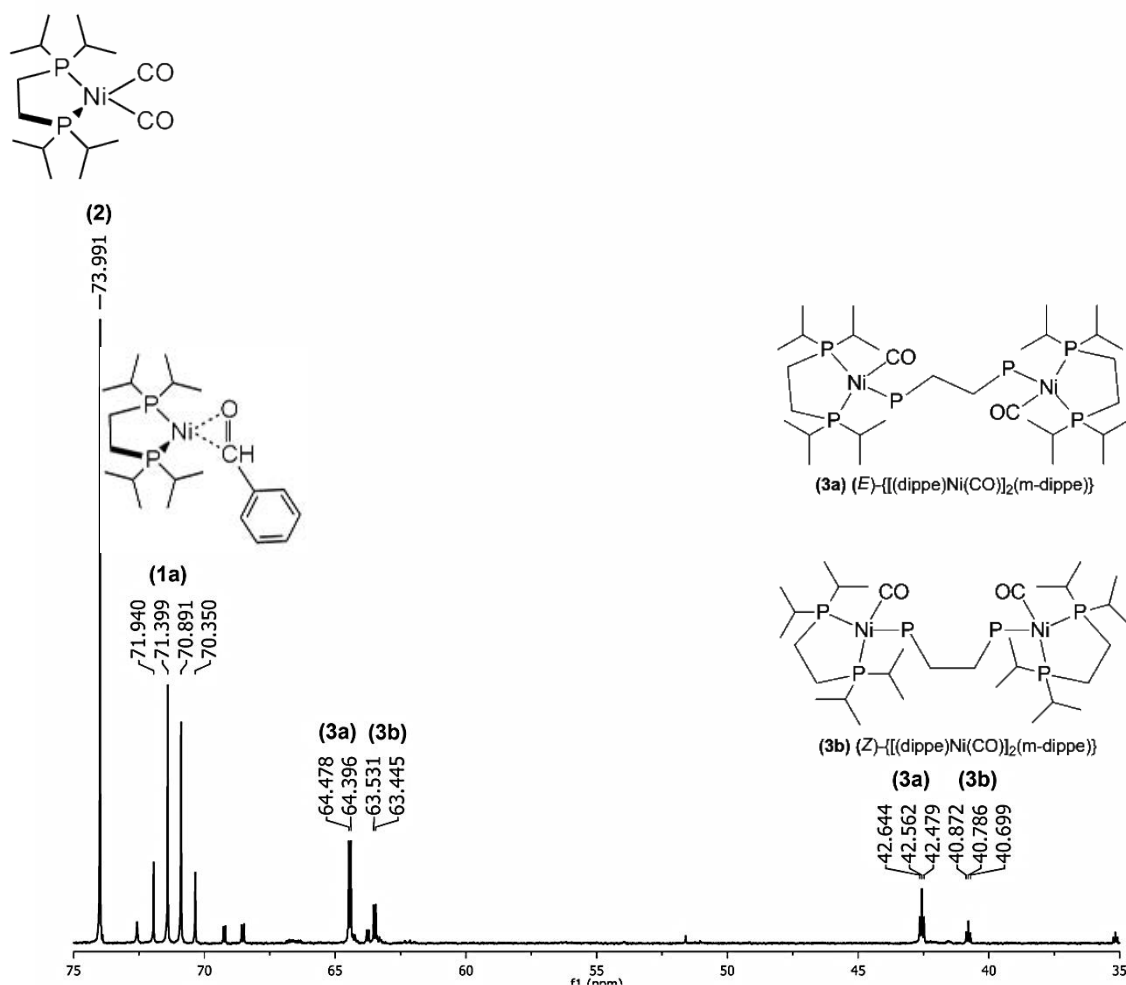
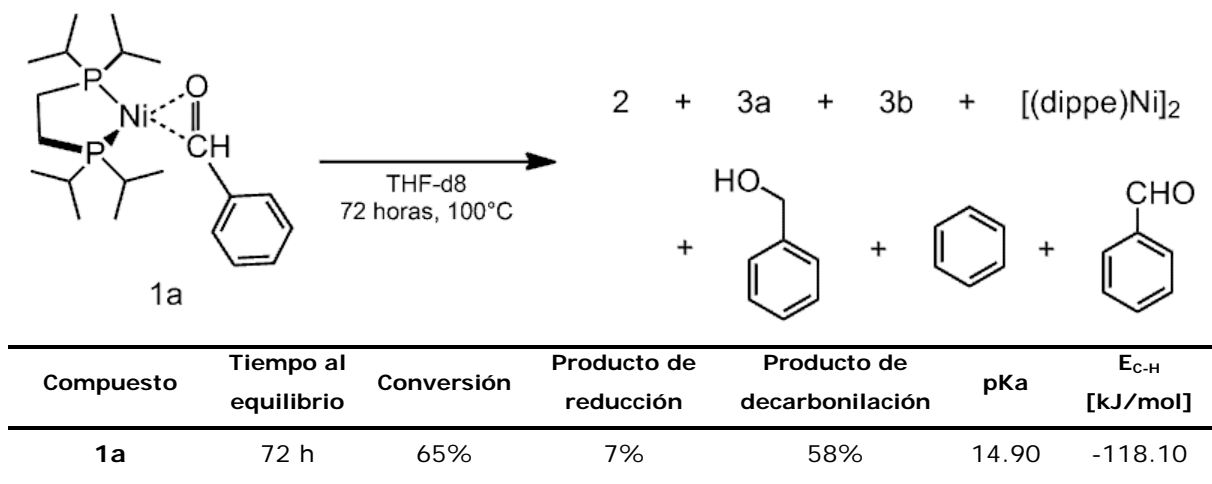


Figura 12. RMN- $^{31}\text{P}$  de la prueba de estabilidad térmica del compuesto 1a después de 36 horas.

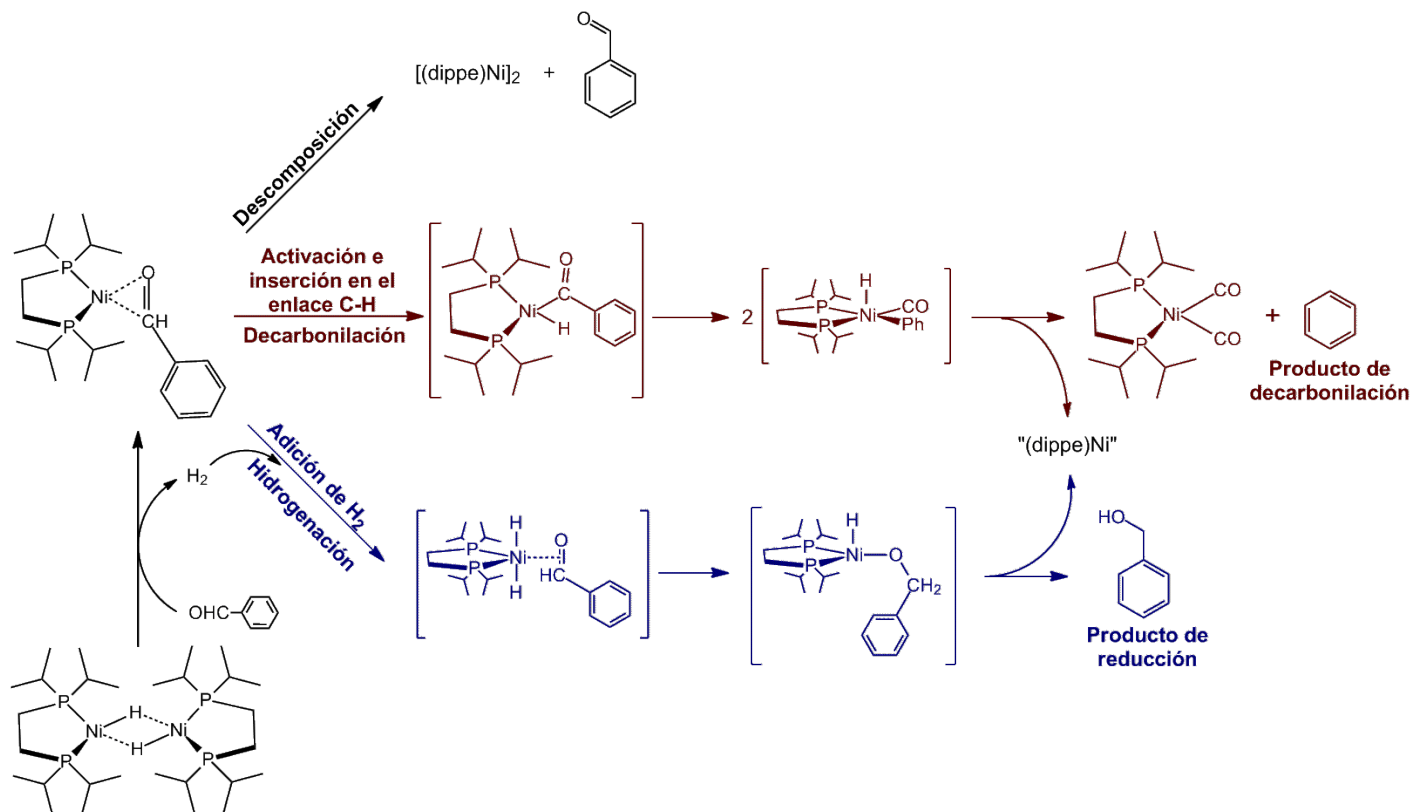
Después de 72 horas se obtuvo el espectro de fósforo de la mezcla de reacción y las señales correspondientes a **1a** prácticamente han desaparecido, finalizando la termólisis. Se inyectó una alícuota en el CGM y se encontraron los siguientes productos (**Tabla 4**).

Tabla 4 Distribución de los productos de la mezcla de reacción



Al integrar las áreas en RMN- $^{31}P\{^1H\}$  se puede aproximar la distribución de los productos que contengan fósforo. Los productos **2**, **3a** y **3b** representan el 71.6% y correlaciona con la conversión del benzaldehído (65.3% determinado por GCM)

Con base en los resultados experimentales y lo que se ha reportado en la literatura,<sup>53,65</sup> se propone el siguiente mecanismo para la reacción anterior (**Esquema 16**).



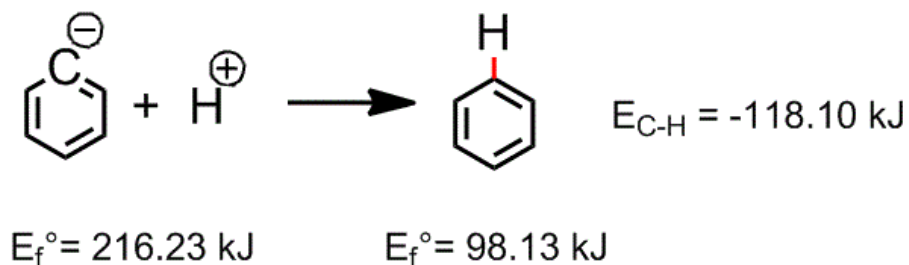
Esquema 16. Mecanismo propuesto para la reacción de termólisis de 1a.

En el **esquema 16** se propone que para obtener el alcohol correspondiente se debe formar un intermediario hidruro, seguido de una adición 1,2 sobre el carbonilo y por último una eliminación reductiva. Es importante mencionar que en los espectros del seguimiento que se realizaron no se detectaron señales de tal especie en campo alto.

Por otro lado, se ha reportado<sup>66</sup> que la señal de H<sub>2</sub> en RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>) es un singlete en 4.5 ppm; y en el espectro de protón (temperatura ambiente) de **1a** se aprecia una señal un poco recorrida a campo bajo (5.0 ppm); la cual fue asignada al hidrógeno presente en la disolución.

Para el primer intermediario en la ruta de decarbonilación, la escisión del enlace C-H y la adición del H<sub>aldehído</sub> en el centro metálico se encuentra limitada por la constante de disociación (pka = 14.9).<sup>67</sup> Por lo tanto, los factores que dirigen la reacción deben ser de carácter

termodinámico. En la literatura<sup>53,54</sup> se ha reportado que la activación del enlace C-H mediada por níquel es favorable en energía, aunado a la energía de formación del nuevo enlace (**Esquema 17**) después de la remoción del grupo CO del sustrato, contribuyen a que el principal producto de la reacción por esta vía sea el benceno.



Esquema 17. Energía de enlace C-H en el benceno (cálculo realizado en Spartan® modelo semi-empírico PM3).

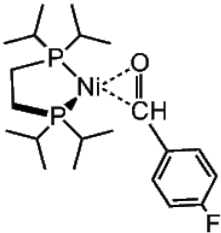
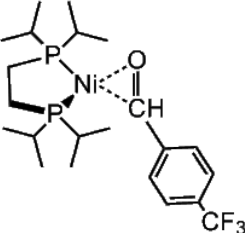
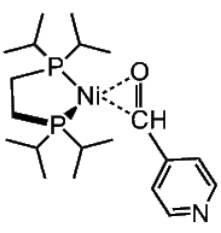
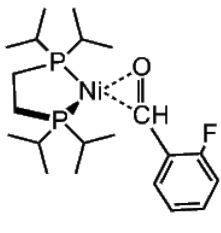
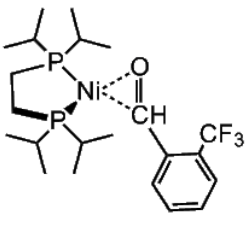
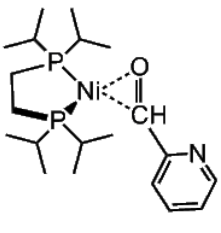
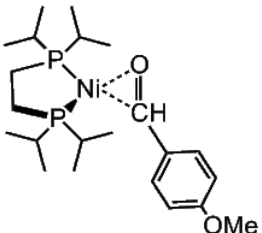
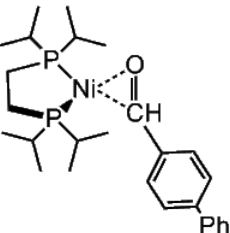
El benzaldehído detectado al final de la termólisis tiene su origen en la descomposición de **1a** y en posibles reacciones paralelas; ya que dentro del mecanismo propuesto, el fragmento “(dippe)Ni” es un subproducto en las rutas de reducción y decarbonilación, el cual da origen a los compuestos **3a** y **3b**.

Este estudio se extendió al empleo de diversos aldehídos aromáticos con sustituyentes electroattractores y electrodonadores, y en posiciones *-orto*, *-meta* y *-para* al carbonilo.

- *Complejos con un sustituyente en posición -orto ó -para en el anillo aromático*

Los siguientes compuestos (**tabla 5**) fueron preparados siguiendo la misma metodología descrita en la sección anterior para la obtención del compuesto **1a**.

Tabla 5. Compuestos con un sustituyente en posición *-orto* ó *-para* en el anillo aromático.

Compuestos		
		
<b>4-F</b> pKa = 14.16*	<b>4-CF<sub>3</sub></b> pKa = 13.40*	<b>4-Py</b> pKa = 12.68
		
<b>2-F</b> pKa = 14.20*	<b>2-CF<sub>3</sub></b> pKa = 13.98*	<b>2-Py</b> pKa = 12.05
		
<b>4-OMe</b> pKa = 15.96*	<b>4-Ph</b> pKa = 14.77*	

\*Datos no reportados en la literatura. Calculados a partir de la correlación entre el potencial electrostático (Spartan®) y el pKa.<sup>68</sup>

En los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos de la **tabla 5** se aprecian las señales de los protones del anillo desplazados a campo alto, la señal del protón del aldehído en la región de 6.0 – 5.5 ppm e hidrógeno molecular en 5.0 ppm. En los espectros de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se observan un par de dobletes, cuyas constantes de acoplamiento fósforo-fósforo están comprendidas entre 70 – 50 Hz. Además una característica de los compuestos con sustituyentes fluorados es que presentan acoplamientos adicionales. Por ejemplo, en **4-F** se observa el siguiente espectro (**Figura 13**).

RMN-31P{1H} 121.32 MHz  
THFd8, JP-005  
Dímero + 4-Fluorobenzaldehído  
Temp. amb.

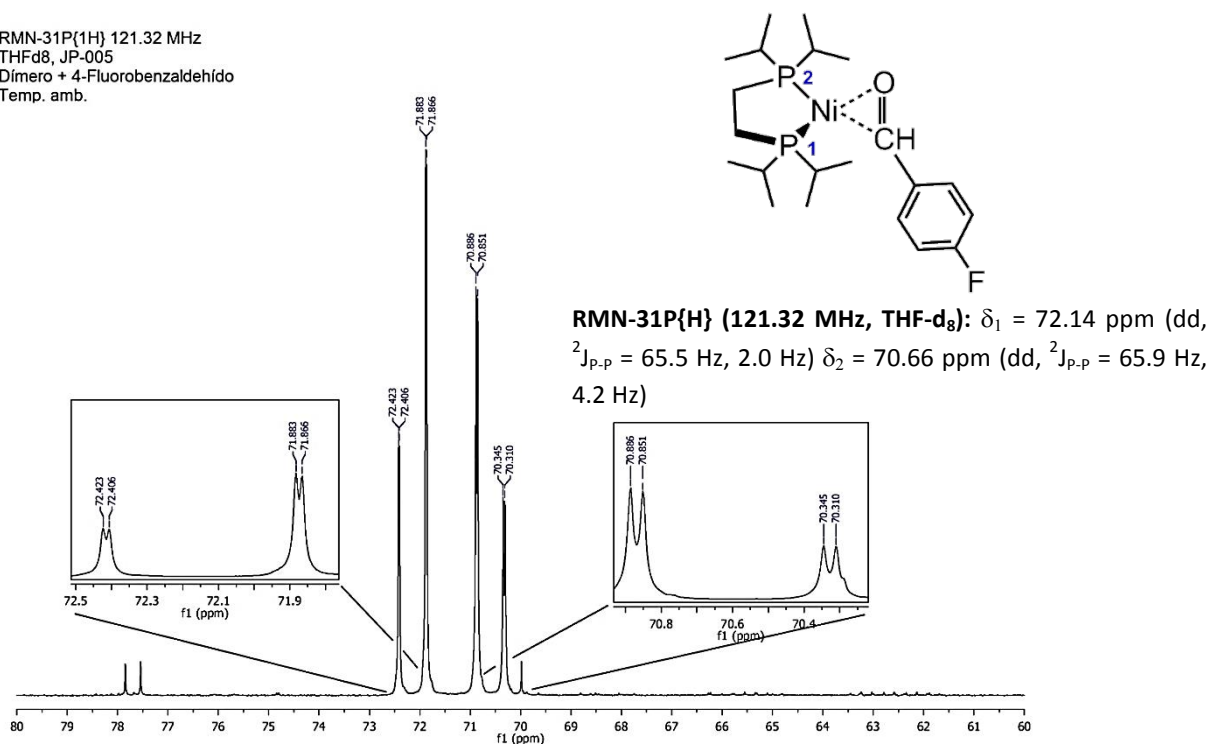


Figura 13. RMN-<sup>31</sup>P del compuesto 4-F.

Algunos espectros de estos compuestos se muestran en la sección VIII de este trabajo. Lo anterior puede deberse a un acoplamiento spin-spin entre uno de los fósforos y el flúor. Los acoplamientos <sup>31</sup>P-<sup>19</sup>F han sido observados principalmente en 2-(trifluorometil)fenilfosfanos.<sup>69,70</sup> Por tal motivo se realizó una simulación de equilibrio de geometría en Spartan<sup>®</sup>, y así obtener más información al respecto.

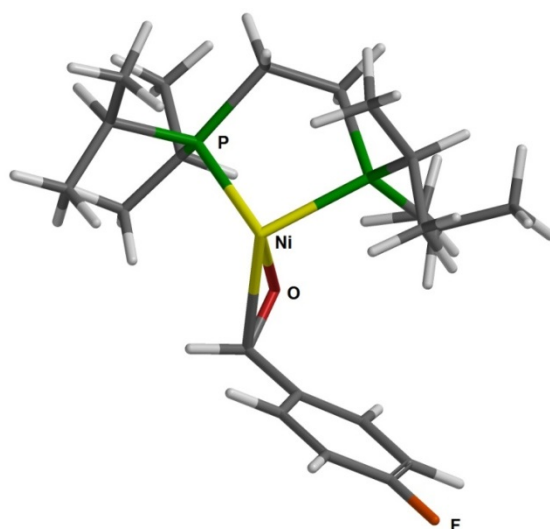


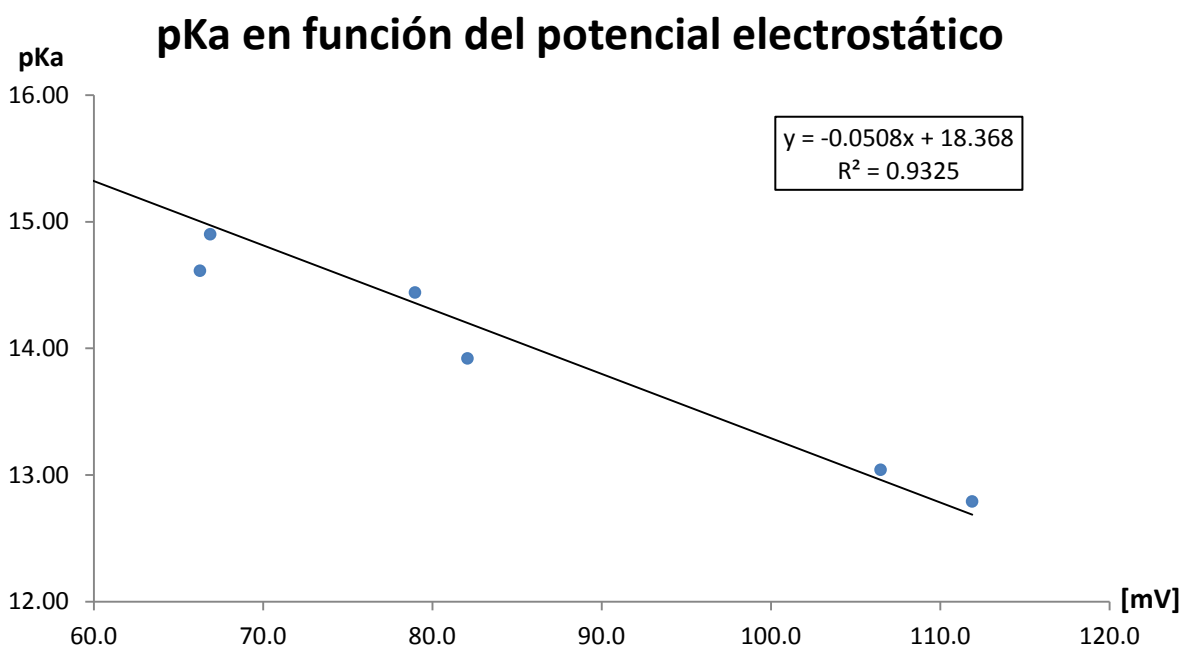
Figura 14. Simulación del compuesto 4-F en Spartan<sup>®</sup> (método MM).

Bonnafox<sup>70</sup> describe que para que exista un acoplamiento P-F, se debe cumplir dos requisitos: (i) Dos orbitales atómicos con un par de electrones desapareados y (ii) Deben estar cerca como para que exista un traslape. En la **figura 14** se observa al fragmento metálico de manera casi perpendicular al plano del aldehído, de tal manera que uno de los fósforos se encuentra próximo al flúor.

Por otro lado las constantes de disociación no disponibles fueron calculadas con Spartan<sup>®</sup>, correlacionando los pKa reportados en la literatura<sup>67</sup> con el potencial electrostático del protón del aldehído.<sup>68</sup>

Tabla 6. Potencial electrostático y pKa de algunos aldehídos.

Aldehído	Potencial electrostático [mV]	pKa <sup>67</sup>
Benzaldehído	66.9	14.90
3-Clorobenzaldehído	82.1	13.92
4-Clorobenzaldehído	79.0	14.44
3-Metoxibenzaldehído	66.3	14.61
4-Metoxibenzaldehído	56.8	15.96
3-Nitrobenzaldehído	106.5	13.04
4-Nitrobenzaldehído	111.9	12.79



Se realizó un seguimiento por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las pruebas de estabilidad térmica de cada uno de los compuestos. Se consideró que las pruebas finalizaron cuando las reacciones alcanzaron el equilibrio. En la **tabla 7** se muestra la distribución de los productos y otros datos relevantes.

Tabla 7. Distribución de los productos al equilibrio.

Entrada	Compuesto	Tiempo al equilibrio	Conversión	Producto de decarbonilación	Producto de reducción	pKa	$E_{\text{C-H}}$ [kJ/mol]
1	4-Py	8 h	99%	99%	-	12.68	-76.94
2	4-F	84 h	88%	88%	-	14.16	-91.71
3	4-OMe	160 h	84%	84%	-	15.96	-113.98
4	4-Ph	52 h	74%	74%	-	14.77	-93.46
5	4-CF <sub>3</sub>	80 h	73%	73%	-	13.40	-60.08
6	2-Py	16 h	99%	78%	21%	12.05	-34.90
7	2-F	18 h	99%	71%	28%	14.20	-94.18
8	2-CF <sub>3</sub>	52 h	77%	29%	48%	13.98	-95.97

En el grupo de los compuestos con un sustituyente en posición *-para* (entradas 1 – 5) se observa que todas las reacciones son selectivas a la decarbonilación. En el mecanismo propuesto (ver **esquema 16**, página 36), la decarbonilación consta de dos pasos, donde la activación C-H depende de la constante de disociación. La entrada 1 de la tabla, el compuesto **4-Py** posee el pKa más bajo del grupo, favoreciendo el primer paso para dar el producto de decarbonilación. Para el resto del grupo las constantes son menos ácidas, pero una vez que alcanzan el segundo paso, la energía de formación  $E_{\text{C-H}}$  de los productos contribuye favorablemente al proceso global, mostrando buenos rendimientos al equilibrio.



Para el grupo de los compuestos con un sustituyente en posición *-orto* (entradas 6 - 8) se observa que la reducción entra en competencia con la decarbonilación. En el mecanismo antes referido (**esquema 16**), la reducción también consta de dos pasos en donde se requiere la formación de intermediarios del tipo hidruro metálico para llevarse a cabo. Sin embargo, previo a la formación del hidruro correspondiente en la ruta de decarbonilación o de hidrogenación puede ocurrir la formación de especies tipo quelato, ilustrados en la **figura 15**, los cuales podrían favorecer la reducción del grupo carbonilo por estabilización del fragmento  $\eta^2$ -CO.

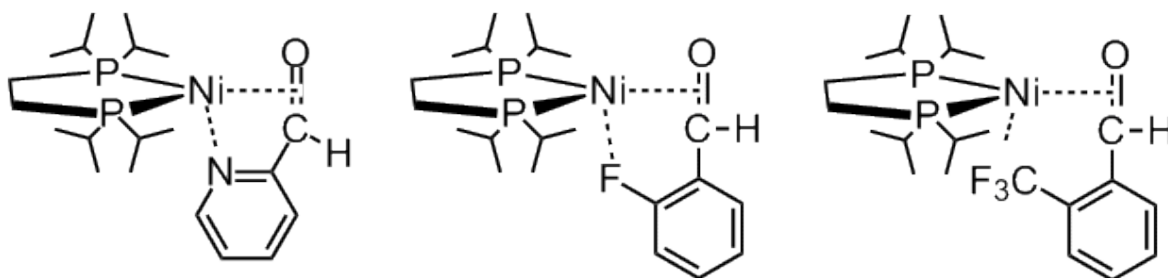


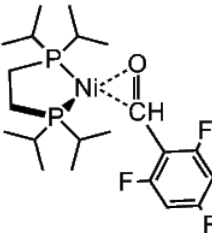
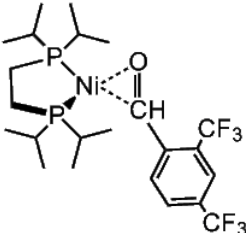
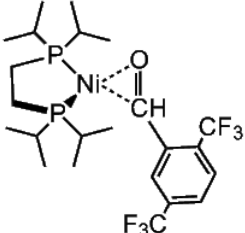
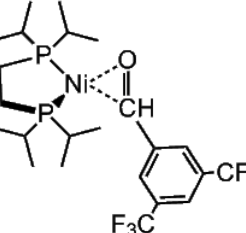
Figura 15. Interacciones entre el centro metálico y el sustituyente -orto en el anillo

Inclusive en el caso de **2-Py** existe la posibilidad de formar un quelato con el par electrónico del nitrógeno adyacente, lo cual explicaría porque toma más tiempo de reacción en alcanzar el equilibrio si se compara con **4-Py**.

- *Complejos con más de un sustituyente fluorado en el anillo aromático*

Los compuestos que se muestran a continuación (**Tabla 8**) fueron preparados siguiendo la misma metodología descrita anteriormente para el compuesto **1a**.

Tabla 8. Complejos con más de un sustituyente fluorado en el anillo aromático.

Compuestos			
			
<b>2,4,6-F</b> pKa = 14.37*	<b>2,4-Bis(CF<sub>3</sub>)</b> pKa = 12.52*	<b>2,5-Bis(CF<sub>3</sub>)</b> pKa = 12.55*	<b>3,5-Bis(CF<sub>3</sub>)</b> pKa = 10.11*

\*Datos no reportados en la literatura. Calculados a partir de la correlación entre el potencial electrostático (Spartan®) y el pKa.<sup>68</sup>

Los compuestos de la tabla anterior fueron caracterizados por RMN multinuclear. Los datos espectroscópicos se incluyen en la sección VIII de este trabajo.

Se realizaron pruebas de estabilidad térmica y se realizó un seguimiento por RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} cada cuatro horas hasta llegar al equilibrio. Los resultados se concentran en la **tabla 11**.

Tabla 9. Recopilación de resultados y conversiones.

Entrada	Compuesto	Tiempo al equilibrio	Conversión	Producto de decarbonilación	Producto de reducción	pKa	E <sub>C-H</sub> [kJ/mol]
1	2,4,6-F	4 h	84%	‡81%	‡3%	14.37	-50.11
2	2,4-Bis(CF <sub>3</sub> )	>400 h	99%	61%	38%	12.52	5.2
3	2,5-Bis(CF <sub>3</sub> )	>400 h	98%	71%	27%	12.55	-2.78
4	3,5-Bis(CF <sub>3</sub> )	4 h	85%	85%	-	10.11	-10.44

‡En esta reacción ocurre una defluoración en la posición 4.

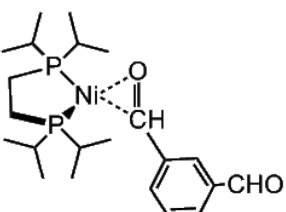
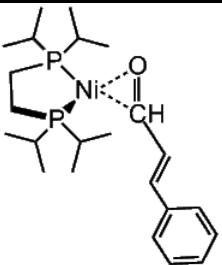
Nuevamente se puede observar un comportamiento similar al anteriormente observado en compuestos con sustituyentes en posiciones 1 – 3 de la tabla 5. Esto es la presencia de un sustituyente en posición *-orto* favorece en alguna medida la producción del producto de reducción, en forma competitiva a la decarbonilación.

En cambio el compuesto **3,5-Bis(CF<sub>3</sub>)** (entrada 4) solo se observa el producto de decarbonilación, y la única diferencia entre este compuesto y los anteriores es la ausencia de sustituyentes en posición *-orto*. Lo cual es consistente con las observaciones de la sección anterior.

- *Complejos con dos carbonilos en el anillo aromático, y un aldehído no aromático*

Los siguientes compuestos fueron preparados con la metodología utilizada para obtener el compuesto **1a**.

Tabla 10. Complejos con un sustituyente en posición *-para* ó *-meta* en el anillo aromático, y con un aldehído no aromático.

Compuestos	
	
<p><b>1,3-CHO</b> pKa = 14.44*</p>	<p><b>1-Trans</b> pKa = 13.42*</p>

\*Datos no reportados en la literatura. Calculados a partir de la correlación entre el potencial electrostático (Spartan®) y el pKa.<sup>68</sup>

Los espectros de protón y fósforo de los compuestos **1,3-CHO** y **1-Trans** son diferentes en comparación con el resto de los compuestos ya estudiados. En RMN-<sup>1</sup>H no fue posible asignar todas las señales, en especial la correspondiente al protón del aldehído del complejo. En RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de **1,3-CHO** solo se observa un singulete, en cambio en el espectro de **1-Trans** se observa una señal ancha.

El complejo **1-Trans** se logró cristalizar y la estructura de rayos-X muestra que el níquel se coordina al enlace C=C en estado sólido.

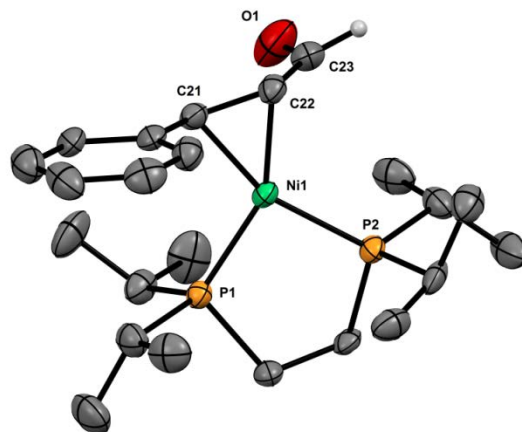


Figura 16. Representación ORTEP del compuesto 1-Trans, elipsoides al 50% de probabilidad. Se han omitido los hidrógenos, con excepción del aldehído, para mayor claridad. Distancias representativas (Å): C(21)-C(22) = 1.436(9), C(22)-Ni(1) = 1.990(6), C(22)-Ni(1) = 1.987(6), Ni(1)-P(1) = 2.1492(15), Ni(1)-P(2) = 2.1584(16), C(23)-O(1) = 1.213(8), C(23)-C(22) = 1.411(9). Ángulos representativos (°): C(21)-Ni(1)-C(22) = 42.3(3), C(22)-Ni(1)-P(2) = 117.01(18), C(21)-Ni(1)-P(1) = 108.9(2), P(1)-Ni(1)-P(2) = 91.70(6), O(1)-C(23)-C(22) = 125.5(7).

Es probable que el centro metálico se coordine vía C=O, migre al enlace C=C y viceversa, por lo tanto la banda ancha en el espectro de fósforo sería en realidad un promedio del proceso dinámico.

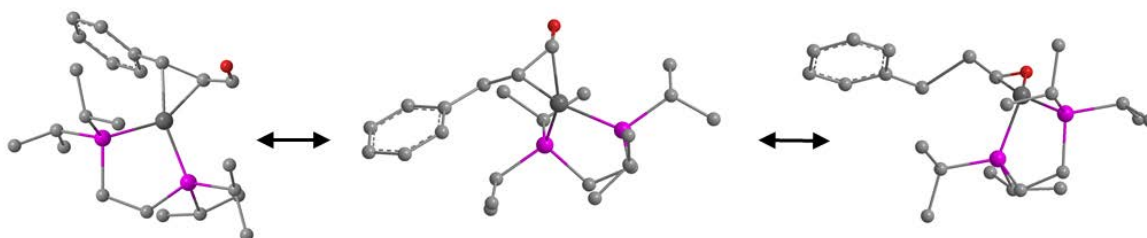


Figura 17. Migración del centro metálico del enlace C=O al enlace C=C y viceversa.

En el caso de **1,3-CHO** es probable que ocurra la formación de un complejo quelato, como se ilustra a continuación (**Figura 18**).

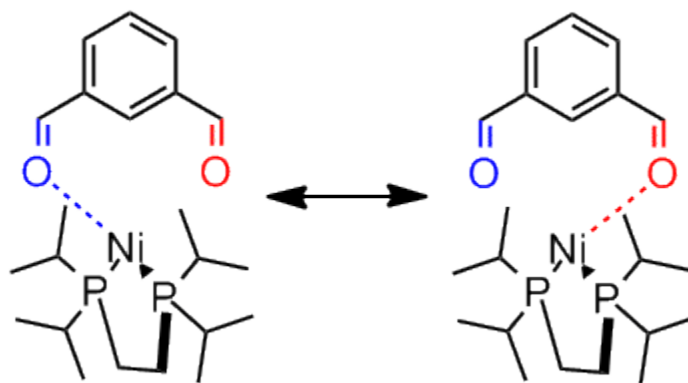


Figura 18. Migración del níquel de un carbonilo a otro.

Los compuestos de la tabla anterior fueron sometidos a pruebas de termólisis y se realizó el seguimiento por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Los resultados experimentales y datos relevantes se muestran a continuación.

Tabla 11. Recopilación de resultados y datos relevantes.

Compuesto	Tiempo al equilibrio	Conversión	Producto de decarbonilación	Producto de reducción	pKa	$E_{\text{C-H}}$ [kJ/mol]
<b>1,3-CHO</b>	52 h	99%	99%	-	14.44	-101.46
<b>1-Trans</b>	100 h	91%	70%	21%	13.42	-

Para el compuesto **1,3-CHO** solo se observa el producto de decarbonilación, lo cual concuerda con los resultados de los compuestos con sustituyentes en posición *-para* y *-meta* estudiados anteriormente. Además en esta reacción sucede una segunda decarbonilación, al equilibrio existe un 60% de benceno y un 39% de benzaldehído.

En la reacción de **1-Trans** se observa ambos productos. La conjugación de los dobles enlaces, y es probable que también con el anillo aromático, favorecen ambos procesos.

# VI. Conclusiones

## VI. Conclusiones

En el presente trabajo se estableció una metodología para decarbonilar y reducir diversos aldehídos aromáticos, usando el complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  en cantidades estequiométricas.

Con base en los resultados experimentales y los datos reportados en la literatura, se propuso un mecanismo que explica los procesos que tienen lugar en las reacciones estudiadas.

Se puede establecer dos tipos de reactividad en este trabajo:

- Los aldehídos que poseen sustituyentes en posiciones *-para* ó *-meta* en el anillo son selectivos a la decarbonilación.
- La reducción es competitiva en aquellos aldehídos que poseen sustituyentes en posición *-orto* en el anillo.
- En el caso de que exista más de un sustituyente en el anillo, si los sustituyentes se encuentran en posiciones *-meta* o *-para* la reacción es selectiva a la decarbonilación. Si existe al menos un sustituyente en posición *-orto* la reducción comienza a competir con la decarbonilación.

# VII. Sección experimental



## VII. Sección experimental

Todas las reacciones se realizaron dentro de una caja de guantes MBraun<sup>®</sup>, bajo atmósfera inerte de argón (Praxair<sup>®</sup>, 99.99%) y condiciones de humedad y oxígeno controlados (<1 ppm) Los aldehídos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich<sup>®</sup> y antes de ser utilizados fueron burbujeados con argón por al menos 15 minutos, después fueron introducidos a la caja. Una vez adentro se les agregó malla molecular de 4 Å y se dejaron reposar al menos 24 horas antes de su uso.

El THF-d<sub>8</sub> fue adquirido de Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, las ampollas fueron introducidas a la caja de guantes, se almacenaron en un matraz Schlenk con válvula tipo Young y se dejaron reposar al menos una noche antes de su uso y sobre malla molecular.

El dímero de níquel fue elaborado de acuerdo a lo reportado en la literatura y almacenado en un matraz Schlenk con rosca para su uso posterior. Para preparar los compuestos, se pesó 30 mg (0.0466 mmol) del dímero en un vial nuevo, el cual se disolvió con unas gotas de THF-d<sub>8</sub> y la disolución adquirió un color rojo vino y se agregó dos equivalentes estequiométricos de aldehído. Se observó un breve burbujeo y el color cambió a un verde oscuro en la mayoría de los casos. Después de unos minutos la disolución presentó una coloración amarillo-ámbar oscuro (en la mayoría de los compuestos) y la disolución fue transferida a un tubo de RMN con válvula tipo Young.

Para los ensayos térmicos las muestras fueron colocadas en un baño de aceite, estabilizado a 100°C, por intervalos de 4 horas. La evolución de las muestras fue monitoreada por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>-31</sup>P{<sup>1</sup>H}. También se realizó un seguimiento por RMN-<sup>19</sup>F para las muestras con algún

sustituyente fluorado. Los espectros de protón y carbono se referenciaron con las señales residuales del disolvente correspondiente, mientras que los espectros de fósforo y flúor se referenciaron con estándares externos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  y fluorobenceno). Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) fueron adquiridos con un espectrómetro de RMN Varian<sup>®</sup> INNOVA 300, localizado en las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la facultad de química de la UNAM. Para obtener los cromatogramas, las muestras fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases acoplado a masas (GCM) de la marca Agilent<sup>®</sup>.

Para calcular las constantes de disociación no disponibles, se realizó una correlación entre el potencial electrostático y el pKa de benzaldehídos semejantes reportados en la literatura. Para calcular el potencial electrostático se utilizó el programa Spartan<sup>®</sup>, optimizando la geometría de los compuestos y posteriormente se calculó la energía del sistema (Método semi-empírico PM3).

Para calcular la energía del enlace formado en los productos de decarbonilación, se utilizó el mismo programa antes mencionado, optimizando la geometría y posteriormente se calculó la energía de los estados de transición  $E_{\text{T}}^1$  y  $E_{\text{T}}^2$ . La energía de enlace corresponde a la diferencia entre estos dos estados.

Tabla 14. Correlación entre el potencial electrostático y el pKa.

Compuesto	Potencial electrostático [mV]	Constante de disociación (pKa)
Benzaldehído	66.9	14.90
2-Fluorobenzaldehído	82.0	14.20
4-Fluorobenzaldehído	82.7	14.16
2-(CF <sub>3</sub> )Benzaldehído	86.3	13.98
4-(CF <sub>3</sub> )Benzaldehído	96.6	13.40
2-Piridina carbaldehído	-	12.68
4-Piridina carbaldehído	-	12.05
4-Metoxibenzaldehído	56.8	15.96
4-Fenilbenzaldehído	70.8	14.16
2,4-Bis(CF <sub>3</sub> )benzaldehído	115.2	12.52
2,5-Bis(CF <sub>3</sub> )benzaldehído	114.6	12.55
3,5-Bis(CF <sub>3</sub> )benzaldehído	162.5	10.11
2,4,6-Tri(F)benzaldehído	78.7	14.37
<i>Trans</i> cinamaldehído	97.4	13.42
Isoftalaldehído	88.4	14.44

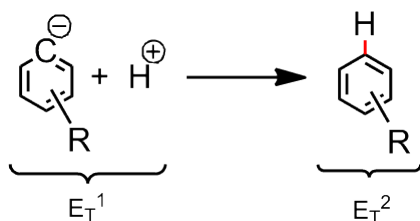


Tabla 15. Energías de enlace.

Producto	$E_T^1$ [kJ/mol]	$E_T^2$ [kJ/mol]	$E_{C-H} (\Delta E_T)$ [kJ/mol]
Benceno	216.23	98.13	-118.10
Benzaldehído	58.93	-42.53	-101.46
Fluorobenceno <sup>1</sup>	7.06	-84.65	-91.71
Fluorobenceno <sup>2</sup>	9.53	-84.65	-94.18
(CF <sub>3</sub> )benceno <sup>1</sup>	-504.57	-564.65	-60.08
(CF <sub>3</sub> )benceno <sup>2</sup>	-468.68	-564.65	-95.97
Piridina <sup>1</sup>	202.06	125.12	-76.94
Piridina <sup>2</sup>	160.02	125.12	-34.90
Metoxibenceno	53.14	-60.84	-113.98
Bifenilo	292.53	199.07	-93.46
1,3-(F)benceno	-199.48	-249.59	-50.11
1,3-Bis(CF <sub>3</sub> )benceno <sup>3</sup>	-1209.20	-1219.69	-10.44
1,3-Bis(CF <sub>3</sub> )benceno <sup>2</sup>	-1224.89	-1219.69	5.20
1,4-Bis(CF <sub>3</sub> )benceno	-1216.10	-1218.88	-2.78
Estireno	-	272.15	-

<sup>1</sup>El carbanión se encuentra en posición *para* a uno de los sustituyentes.<sup>2</sup>El carbanión se encuentra en posición *orto* a uno de los sustituyentes.<sup>3</sup>El carbanión se encuentra en posición *meta* a uno de los sustituyentes.

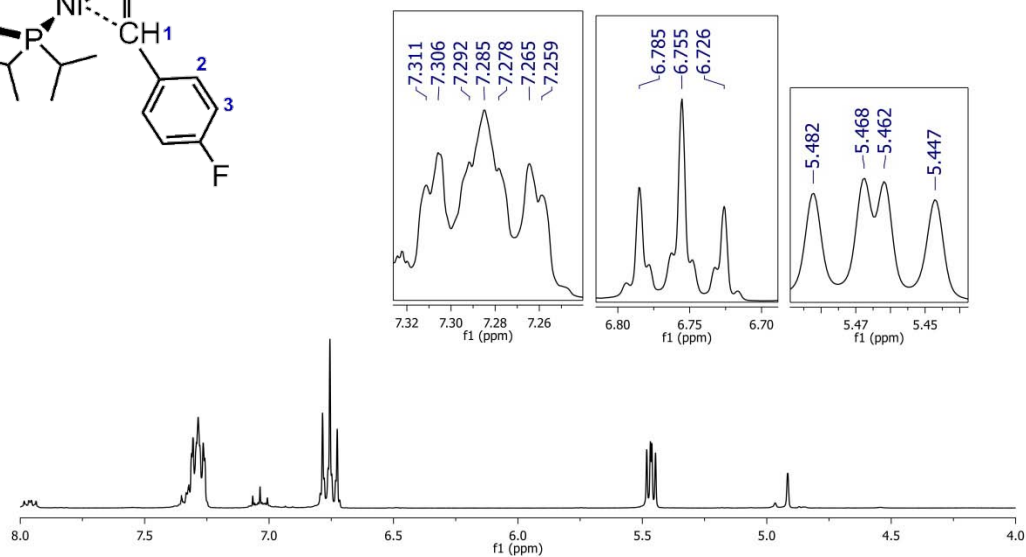
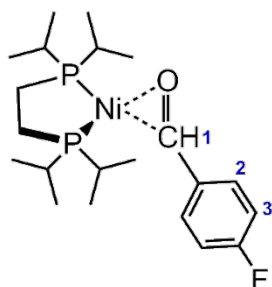


# VIII. Anexo

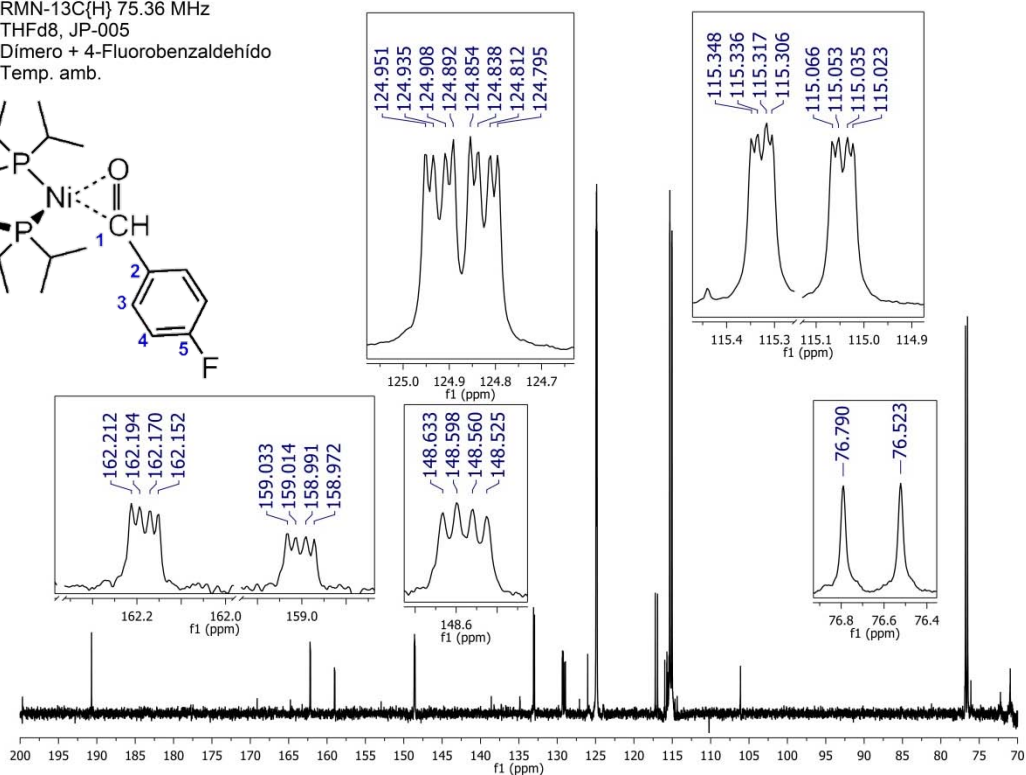
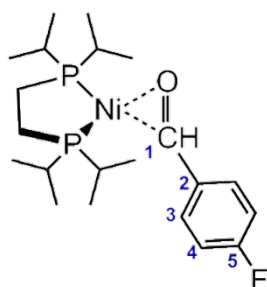
## VIII. Anexo

## Espectros de algunos compuestos fluorados

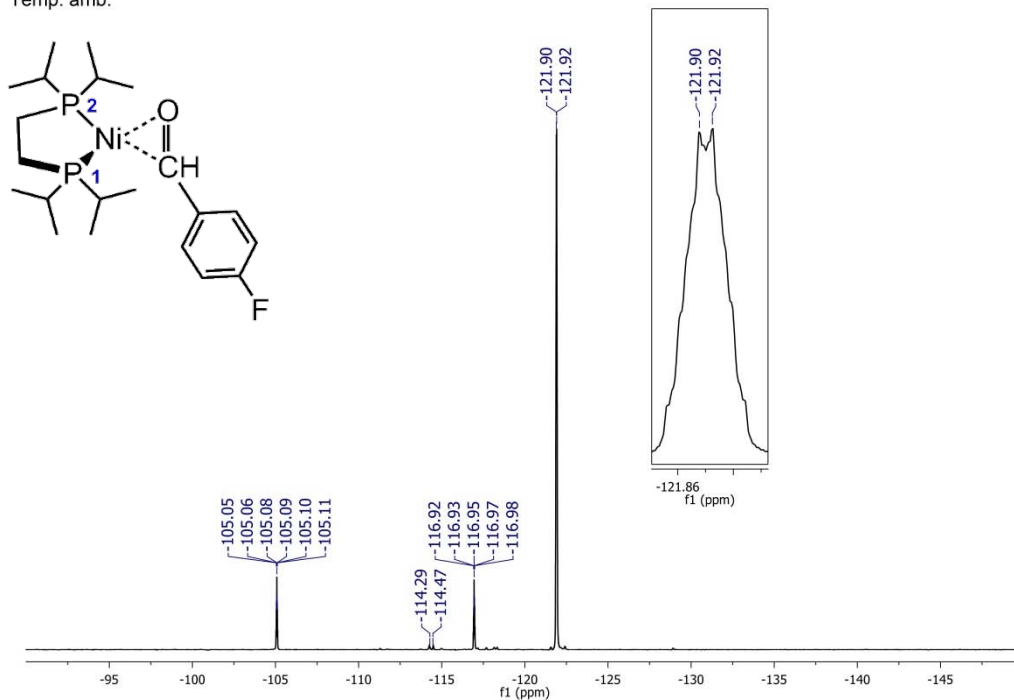
RMN-1H 300 MHz  
THFd8, JP-005  
Dímero + 4-Fluorobenzaldehído  
Temp. amb.



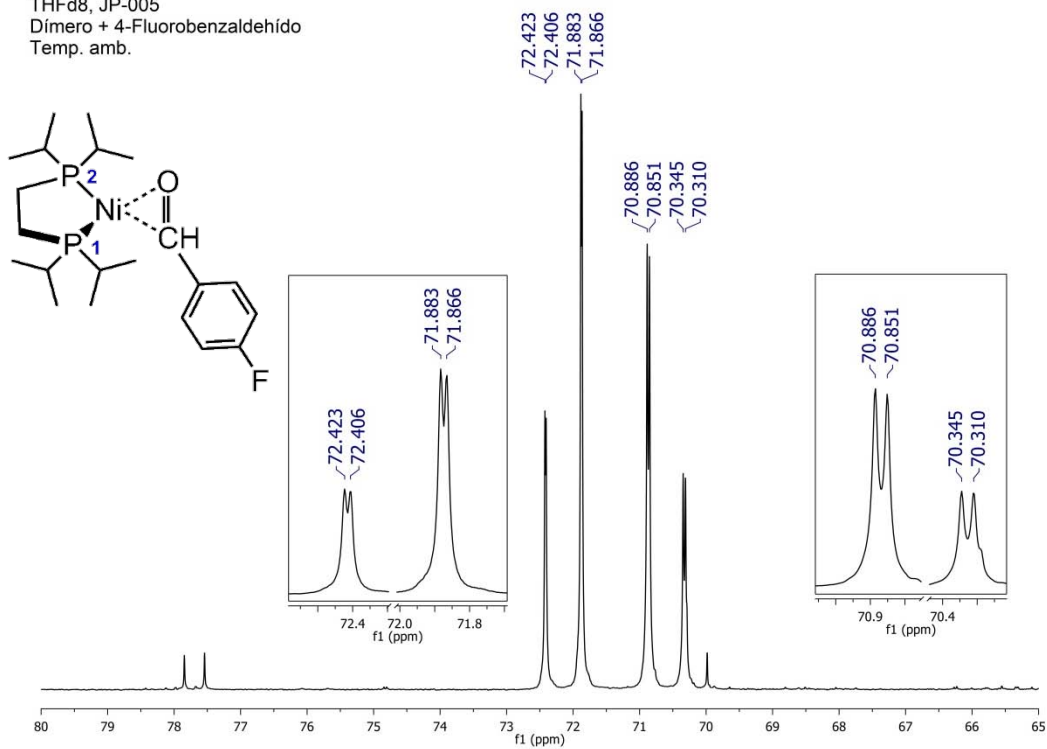
RMN-13C{H} 75.36 MHz  
THFd8, JP-005  
Dímero + 4-Fluorobenzaldehído  
Temp. amb.



RMN-19F  
 THFd8, JP-005  
 Dímero + 4-Fluorobenzaldehído  
 Temp. amb.

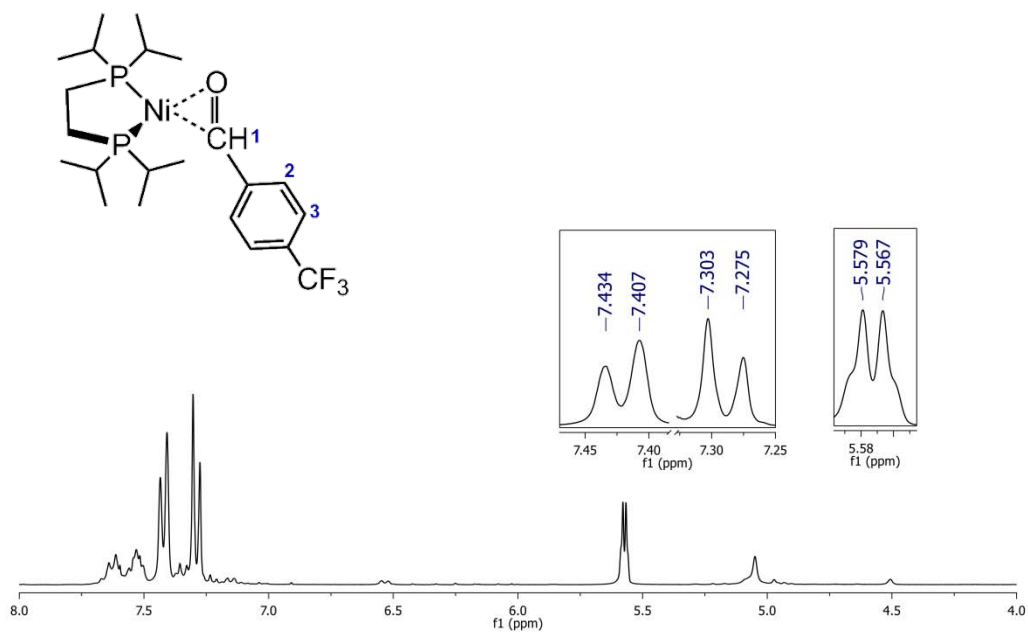


RMN-31P{H} 121.32 MHz  
 THFd8, JP-005  
 Dímero + 4-Fluorobenzaldehído  
 Temp. amb.

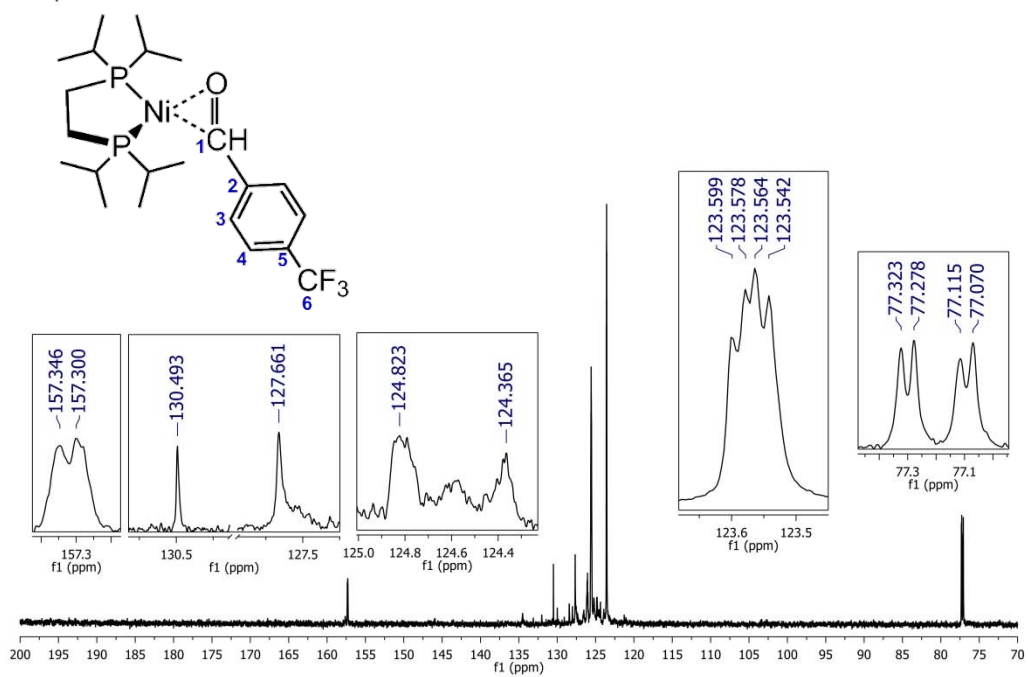




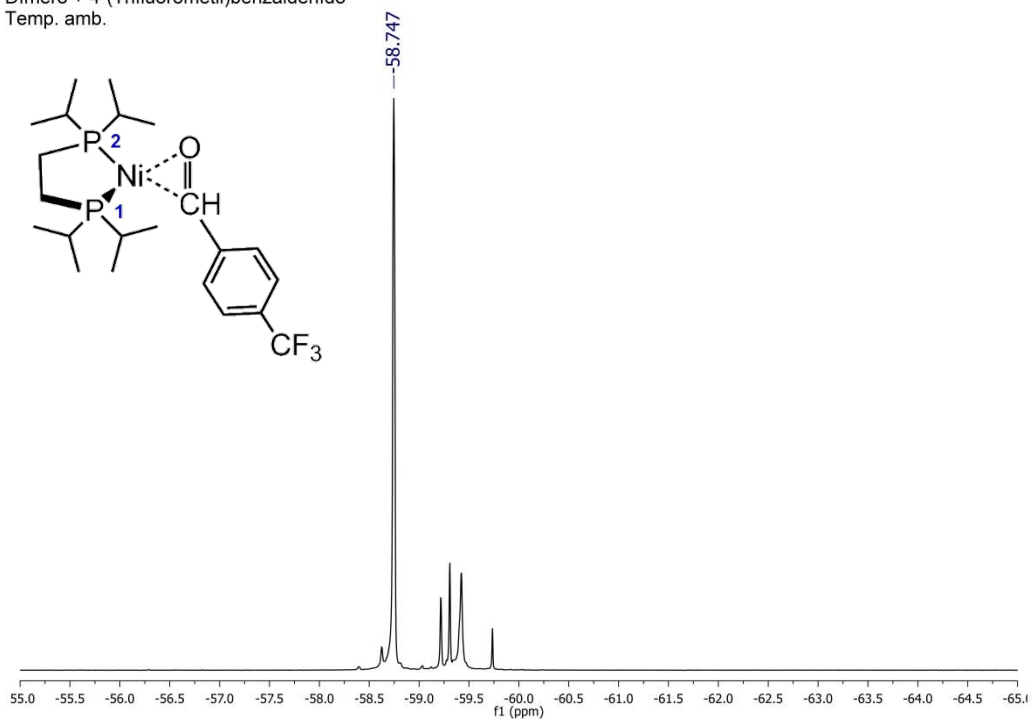
RMN-1H 300 MHz  
 THFd8, JP-105  
 Dímero + 4-(Trifluorometil)benzaldehído  
 Temp. amb.



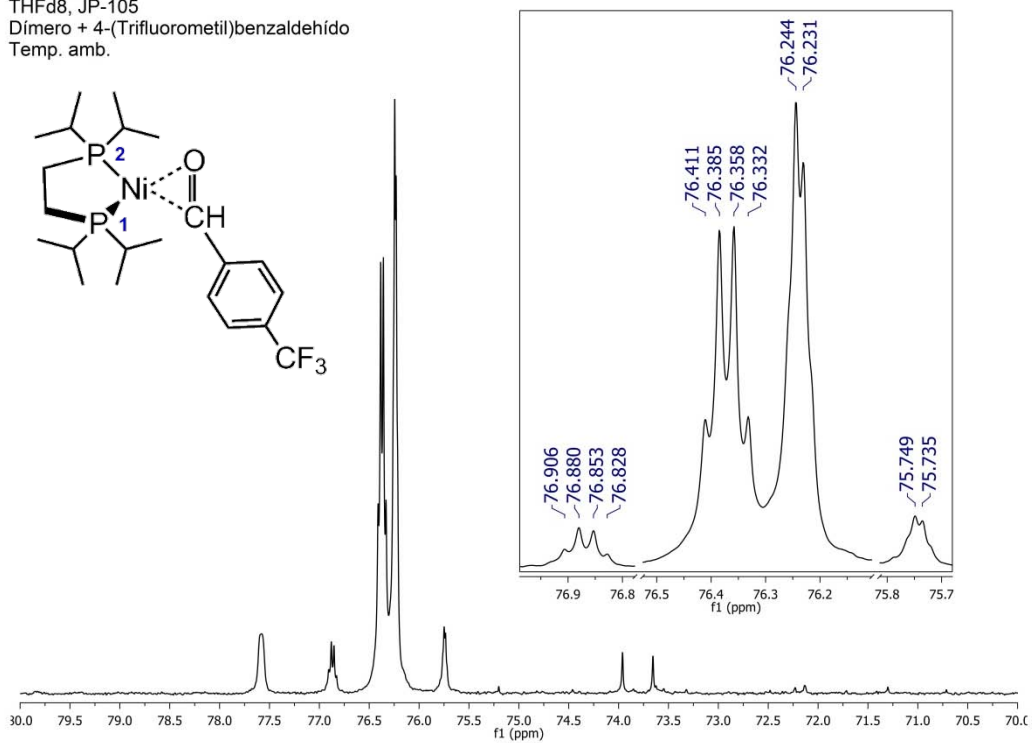
RMN-13C{H} 75.36 MHz  
 THFd8, JP-105  
 Dímero + 4-(Trifluorometil)benzaldehído  
 Temp. amb.



RMN-19F  
THFd8, JP-105  
Dímero + 4-(Trifluorometil)benzaldehído  
Temp. amb.

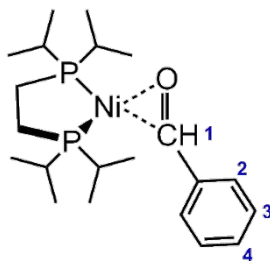


RMN-31P{H} 121.32 MHz  
THFd8, JP-105  
Dímero + 4-(Trifluorometil)benzaldehído  
Temp. amb.

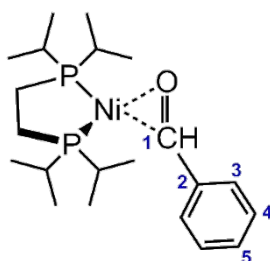


## Datos espectroscópicos

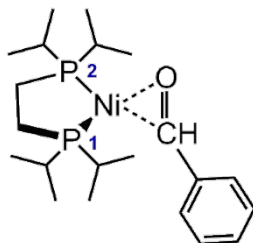
### [(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-benzaldehído)]



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.51$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{P-H} = 5.8$  Hz, 3.4 Hz)  $\delta_2 = 7.30$  ppm (d, 2H,  $J_{H-H_0} = 7.8$  Hz)  $\delta_3 = 7.00$  ppm (t, 2H,  $J_{H-H_0} = 7.5$  Hz)  $\delta_4 = 6.88$  ppm (t, 1H,  $J_{H-H_0} = 6.4$  Hz)

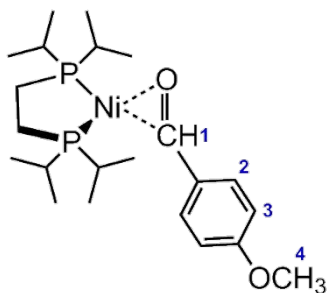


**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 78.13$  ppm (dd,  $^2J_{P-C} = 18.6$  Hz, 1.3 Hz)  $\delta_2 = 152.52$  ppm (d,  $^3J_{P-C} = 5.3$  Hz)  $\delta_3 = 123.88$  ppm (dd,  $^4J_{P-C} = 3.1$  Hz, 1.4 Hz)  $\delta_4 = 128.50$  ppm (dd,  $^5J_{P-C} = 2.1$  Hz, 1.1 Hz)  $\delta_5 = 123.47$  ppm (d,  $^6J_{P-C} = 2.6$  Hz, 1.3 Hz)

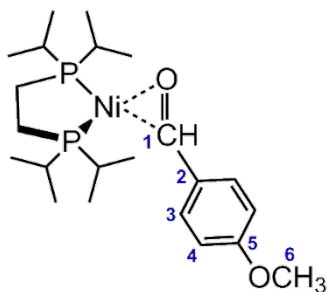


**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 71.64$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 65.9$  Hz)  $\delta_2 = 70.66$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 65.9$  Hz)

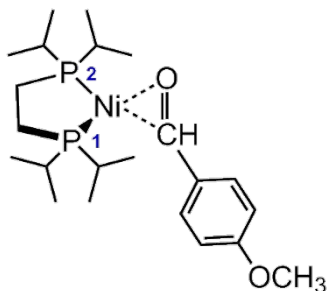
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-*p*-anisaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-*d*<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.47$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{P-H} = 5.8$  Hz, 4.9 Hz)  $\delta_2 = 6.62$  ppm (d, 2H,  $J_{H-H_0} = 8.7$  Hz)  $\delta_3 = 7.23$  ppm (d, 2H,  $J_{H-H_0} = 8.5$  Hz)  $\delta_4 = 3.66$  ppm (s, 3H)

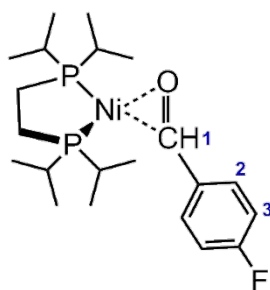


**RMN-<sup>13</sup>C (THF-*d*<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 77.68$  ppm (d,  $J_{P-C} = 20.1$  Hz)  $\delta_2 = 144.84$  ppm (d,  $^3J_{P-C} = 5.6$  Hz)  $\delta_3 = 124.70$  ppm (d,  $^4J_{P-C} = 3.2$  Hz)  $\delta_4 = 124.23$  ppm (d,  $^5J_{P-C} = 2.3$  Hz)  $\delta_5 = 157.46$  ppm (s)  $\delta_6 = 55.44$  ppm (s)

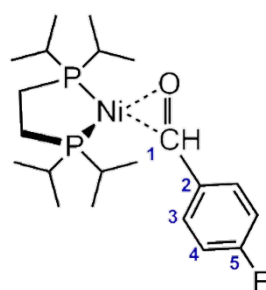


**RMN-<sup>31</sup>P (THF-*d*<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 75.10$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 69.1$  Hz)  $\delta_2 = 73.17$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 69.1$  Hz)

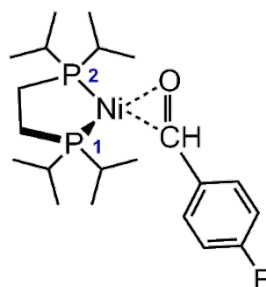
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-*p*-fluorobenzaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.46$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{P-H} = 6.3$  Hz, 4.3 Hz)  $\delta_2 = 7.28$  ppm (ddd, 2H,  $J_{H-H_o} = 8.1$  Hz, 5.8 Hz, 1.8 Hz)  $\delta_3 = 6.75$  ppm (dd, 2H,  $J_{F-H_o} = 9.0$  Hz, 8.7 Hz)



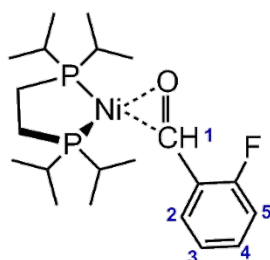
**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 76.65$  ppm (d,  $J_{P-C} = 20.1$  Hz)  $\delta_2 = 148.57$  ppm (dd,  $^3J_{P-C} = 5.5$  Hz, 2.6 Hz)  $\delta_3 = 124.87$  ppm (dd,  $J_{F-C_3} = 7.3$  Hz, 3.1 Hz)  $\delta_4 = 115.18$  ppm (dd,  $J_{F-C_2} = 21.2$  Hz, 2.2 Hz)  $\delta_5 = 160.59$  ppm (dd,  $J_{F-C_1} = 239.6$  Hz, 2.6 Hz)



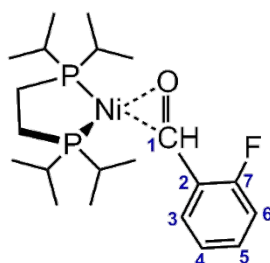
**RMN-<sup>19</sup>F (THF-d<sub>8</sub>, 282 MHz):**  $\delta = -121.90$  ppm (d,  $J_{P-F} = 5.9$  Hz)

**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 72.14$  ppm (dd,  $^2J_{P-P} = 65.5$  Hz, 2.0 Hz)  $\delta_2 = 70.66$  ppm (dd,  $^2J_{P-P} = 65.9$  Hz, 4.2 Hz)

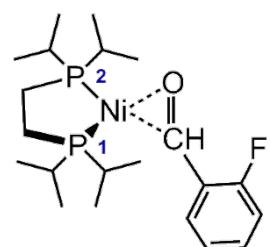
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-*o*-fluorobenzaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.58$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{P-H} = 7.5$  Hz, 4.0 Hz)  $\delta_2 = 6.88$  ppm (dd, 1H,  $J_{H-H_o} = 7.5$  Hz, 5.5 Hz)  $\delta_3 = 7.43$  ppm (t, 1H,  $J_{H-H_o} = 7.5$  Hz)  $\delta_4 = 6.82$  ppm (dd, 1H,  $J_{H-H_o} = 7.5$  Hz, 7.2 Hz)  $\delta_5 = 6.71$  ppm (dd, 1H,  $J_{F-H_o} = 11.4$  Hz, 7.6 Hz)

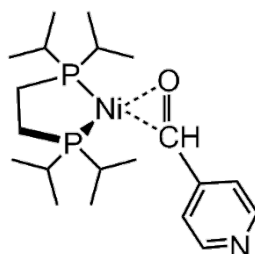


**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 70.03$  ppm (dd,  $J_{P-C} = 20.1$  Hz, 5.6 Hz)  $\delta_2 = 139.76$  ppm (dd,  $J_{F-C_2} = 11.6$  Hz, 5.7 Hz)  $\delta_3 = 125.57$  ppm (ddd,  $J_{F-C_3} = 5.5$  Hz, 3.4 Hz, 1.1 Hz)  $\delta_4 = 124.50$  ppm (s)  $\delta_5 = 123.94$  ppm (ddd,  $J_{F-C_3} = 7.6$  Hz, 2.8 Hz, 1.1 Hz)  $\delta_6 = 114.86$  ppm (d,  $J = 21.0$  Hz)  $\delta_7 = 159.26$  ppm (ddd,  $J_{F-C_1} = 242.5$  Hz, 3.3 Hz, 1.1 Hz)

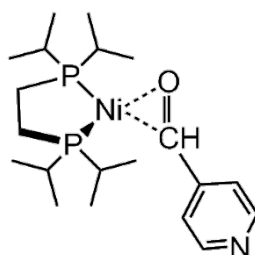


**RMN-<sup>19</sup>F (THF-d<sub>8</sub>, 282 MHz):**  $\delta = -124.06$  ppm (s)

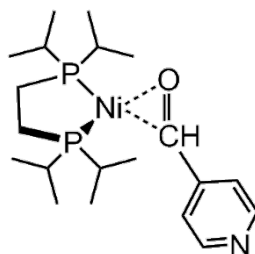
**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 73.27$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 62.1$  Hz)  $\delta_2 = 71.59$  ppm (dd,  $^2J_{P-P} = 61.9$  Hz, 1.8 Hz)

**[(dippe)Ni(4-piridina carbaldehído)]**

**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta = 5.41$  (d, 1H,  $J = 4.2$  Hz)  $\delta = 7.12$  ppm (d, 2H,  $J_{H-H_0} = 4.8$  Hz)  $\delta = 8.10$  ppm (d, 2H,  $J_{H-H_0} = 4.8$  Hz)

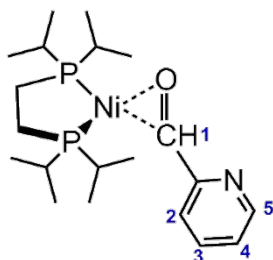


**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta = 76.70 - 76.30$  ppm (m)  $\delta = 146.27$  ppm (s)  $\delta = 118.36$  ppm (s)  $\delta = 149.79$  ppm (s)

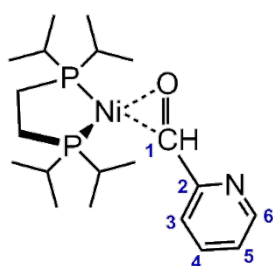


**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta = 73.29$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 5.3$  Hz)

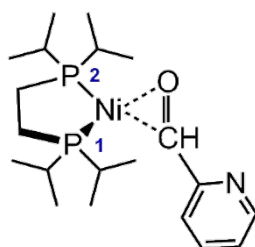
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-2-piridina carbaldehído)]**



**RMN- $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ , 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.64$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{\text{P-H}} = 7.5$  Hz, 3.6 Hz)  $\delta_2 = 7.30 - 7.21$  ppm (m)  $\delta_3 = 6.75$  ppm (t, 1H,  $J_{\text{H-H}_0} = 5.8$  Hz)  $\delta_4 = 7.30 - 7.21$  ppm (m)  $\delta_5 = 8.15$  ppm (d, 1H,  $J_{\text{H-H}_0} = 4.5$  Hz)



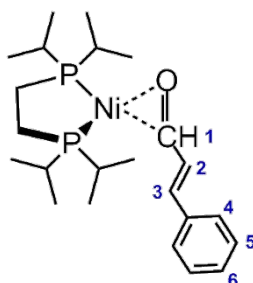
**RMN- $^{13}\text{C}$  (THF- $d_8$ , 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 80.29$  ppm (d,  $J_{\text{P-C}} = 18.6$  Hz)  $\delta_2 = 170.88$  ppm (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.7$  Hz)  $\delta_3 = 149.38$  ppm (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2.5$  Hz)  $\delta_4 = 118.12$  ppm (s)  $\delta_5 = 118.12$  ppm (s)  $\delta_6 = 135.39$  ppm (d,  $^5J_{\text{P-C}} = 1.9$  Hz)



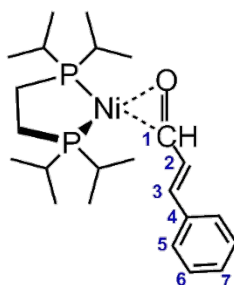
**RMN- $^{31}\text{P}$  (THF- $d_8$ , 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 73.71$  ppm (d,  $^2J_{\text{P-P}} = 61.5$  Hz)  $\delta_2 = 71.35$  ppm (d,  $^2J_{\text{P-P}} = 61.5$  Hz)



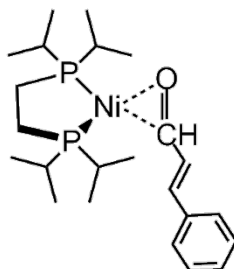
**[(dippe)Ni(*trans*-cinamaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_4 = 7.11$  ppm (d, 2H,  $J_{H-H_0} = 8.4$  Hz)  
 $\delta_5 = 7.01$  ppm (t, 2H,  $J_{H-H_0} = 7.5$  Hz)  $\delta_6 = 6.85$  ppm (t, 1H,  
 $J_{H-H_0} = 7.2$  Hz)

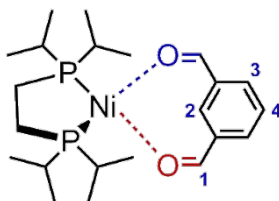


**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_4 = 148.03$  ppm (d,  $J = 5.1$  Hz)  
 $\delta_5 = 128.98$  ppm (s)  $\delta_6 = 126.15$  ppm (s)  $\delta_7 = 123.13$  ppm (s)

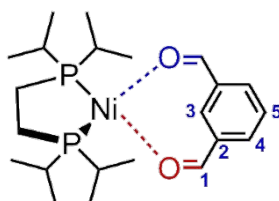


**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):** No fue posible resolver el espectro.

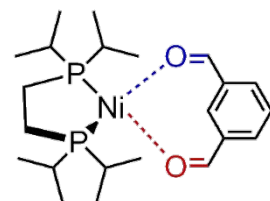
**[(dippe)Ni(isoftalaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_2 = 7.82$  ppm (s, 1H)  $\delta_3 = 7.49$  ppm (s, 2H)  $\delta_4 = 7.19$  ppm (t, 1H,  $J_{H-H_0} = 7.5$  Hz)

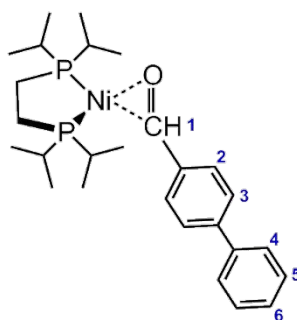


**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_3 = 125.26$  ppm (t,  $J = 2.1$  Hz)  $\delta_5 = 129.18$  ppm (t,  $J = 1.7$  Hz)

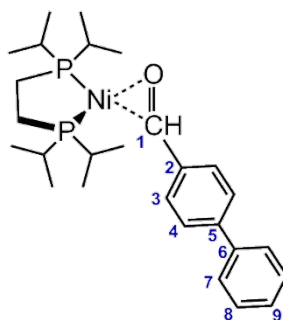


**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta = 72.04$  ppm (s)

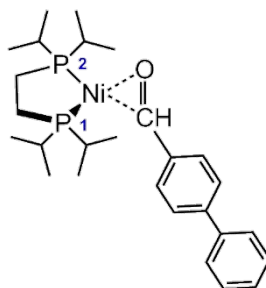
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-4-fenilbenzaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.59$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{P-H} = 6.3$  Hz, 3.4 Hz)  $\delta_2 = 7.62 - 7.54$  ppm (m)  $\delta_3 = 7.42 - 7.28$  ppm (m)  $\delta_4 = 7.42 - 7.28$  ppm (m)  $\delta_5 = 7.42 - 7.28$  ppm (m)  $\delta_6 = 7.19$  ppm (tt,  $J = 7.2$  Hz, 1.6 Hz)

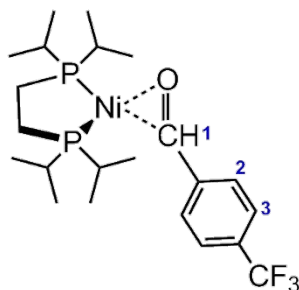


**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 77.97$  ppm (dd,  $^2J_{P-C} = 18.4$  Hz, 1.4 Hz)  $\delta_2 = 151.88$  ppm (d,  $^3J_{P-C} = 5.5$  Hz)  $\delta_3 = 124.24$  ppm (dd,  $^4J_{P-C} = 5.5$  Hz, 1.4 Hz)  $\delta_4 = 127.16$  ppm (dd,  $J_{P-C} = 2.4$  Hz, 1.1 Hz)  $\delta_5 = 136.23$  ppm (dd,  $J = 3.1$  Hz, 1.6 Hz)  $\delta_6 = 140.45$  ppm (s)  $\delta_7 = 127.77$  ppm (d,  $J = 2.4$  Hz)  $\delta_8 = 129.49$  ppm (s)  $\delta_9 = 129.67$  ppm (s)

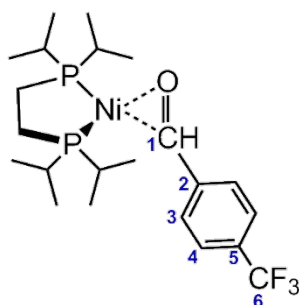


**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 72.05$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 65.0$  Hz)  $\delta_2 = 70.52$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 65.0$  Hz)

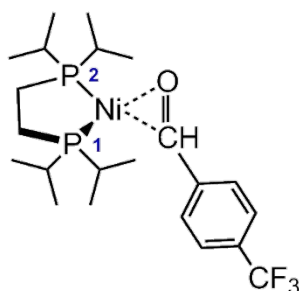
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-4-(trifluorometil)benzaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.57$  ppm (d, 1H,  $^3J_{P-H} = 5.8$  Hz)  
 $\delta_2 = 7.42$  ppm (d, 2H,  $J_{H-H_0} = 8.1$  Hz)  $\delta_3 = 7.28$  ppm (d, 2H,  
 $J_{H-H_0} = 8.4$  Hz)



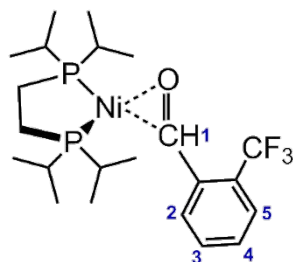
**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 77.19$  ppm (dd,  $J_{P-C} = 15.6$  Hz,  
 3.3 Hz)  $\delta_2 = 157.32$  ppm (d,  $^3J_{P-C} = 3.5$  Hz)  $\delta_3 = 125.57$  ppm (s)  
 $\delta_4 = 123.27$  ppm (dd,  $^5J_{P-C} = 2.6$  Hz, 1.5 Hz)  $\delta_5 = 124.57$  ppm (d,  
 $J_{F-C2} = 32.1$  Hz)  $\delta_6 = 129.07$  ppm (d,  $J_{F-C1} = 213.4$  Hz)



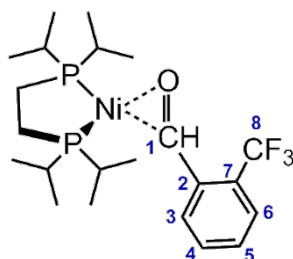
**RMN-<sup>19</sup>F (THF-d<sub>8</sub>, 282 MHz):**  $\delta = -58.74$  ppm (s)

**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 72.94$  ppm (ddd,  $^2J_{P-P} = 60.2$   
 Hz, 6.3 Hz, 3.1 Hz)  $\delta_2 = 72.32$  ppm (dd,  $^2J_{P-P} = 60.1$  Hz, 1.6 Hz)

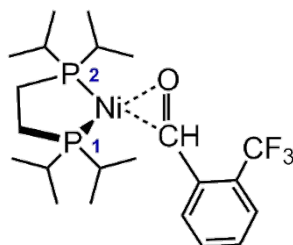
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-2-(trifluorometil)benzaléido)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.40$  ppm (ddd, 1H,  $J_{F-H} = 10.2$  Hz, 6.6 Hz, 3.2 Hz)  $\delta_2 = 7.81$  ppm (d, 1H,  $J_{H-H_0} = 8.1$  Hz)  $\delta_3 = 7.20$  ppm (t, 1H,  $J_{H-H_0} = 7.6$  Hz)  $\delta_4 = 7.00$  ppm (t, 1H,  $J_{H-H_0} = 7.6$  Hz)  $\delta_5 = 7.29$  ppm (d, 1H,  $J_{H-H_0} = 7.8$  Hz)



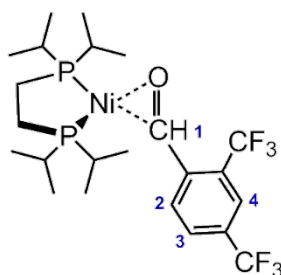
**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 72.56$  ppm (dd,  $J_{P-C} = 20.8$  Hz, 3.1 Hz)  $\delta_2 = 152.68$  ppm (d,  $^3J_{P-C} = 5.8$  Hz)  $\delta_3 = 131.71$  ppm (s)  $\delta_4 = 133.28$  ppm (s)  $\delta_5 = 126.53$  ppm (dd,  $J_{P-C} = 6.2$  Hz, 2.5 Hz)  $\delta_6 = 126.61$  ppm (d,  $J = 20.8$  Hz)  $\delta_7 = 128.55$  ppm (d,  $J_{CF-C} = 33.7$  Hz)  $\delta_8 = 124.33$  ppm (dd,  $J_{F-C1} = 236.4$  Hz,  $J = 3.1$  Hz)



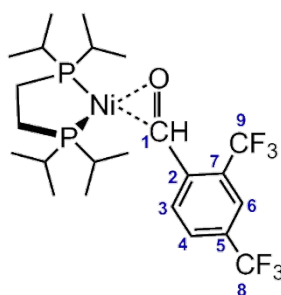
**RMN-<sup>19</sup>F (THF-d<sub>8</sub>, 282 MHz):**  $\delta = -59.95$  ppm (s)

**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 73.22$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 59.6$  Hz)  $\delta_2 = 70.69$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 59.5$  Hz)

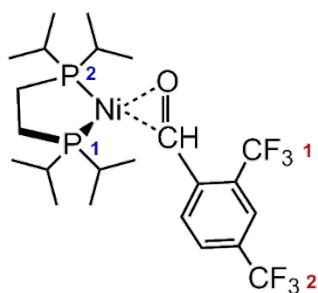
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-2,4-Bis(trifluorometil)benzaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.52$  ppm (ddd, 1H,  $J_{F-H} = 11.1$  Hz, 5.8 Hz, 3.0 Hz)  $\delta_2 = 7.49$  ppm (d, 1H,  $J_{H-H_0} = 8.4$  Hz)  $\delta_3 = 7.93$  ppm (d, 1H,  $J_{H-H_0} = 8.4$  Hz)  $\delta_4 = 7.53$  ppm (s, 1H)



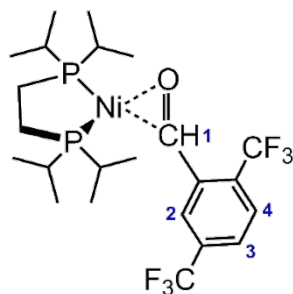
**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 72.57$  ppm (ddd,  $J_{P-C} = 19.5$  Hz, 6.3 Hz, 3.1 Hz)  $\delta_2 = 157.20$  ppm (d,  $^3J_{P-C} = 5.5$  Hz)  $\delta_3 = 128.34$  ppm (s)  $\delta_4 = 126.04$  ppm (d,  $J = 3.1$  Hz)  $\delta_5 = 131.51$  ppm (d,  $J = 21.4$  Hz)  $\delta_6 = 123.55$  ppm (t,  $J = 3.1$  Hz)  $\delta_7 = 122.21$  ppm (dd,  $J_{CF-C} = 31.3$  Hz, 3.8 Hz)  $\delta_8 = 126.21$  ppm (d,  $J_{F-C1} = 273.3$  Hz)  $\delta_9 = 125.95$  ppm (d,  $J_{F-C1} = 272.1$  Hz)



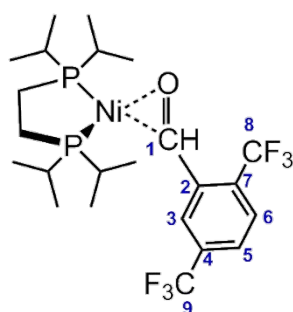
**RMN-<sup>19</sup>F (THF-d<sub>8</sub>, 282 MHz):**  $\delta_1 = -62.95$  ppm (d,  $J = 3.6$  Hz),  $\delta_2 = -61.15$  ppm (s)

**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 75.49$  ppm (dd,  $^2J_{P-P} = 53.3$  Hz, 2.3 Hz)  $\delta_2 = 71.35$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 53.3$  Hz)

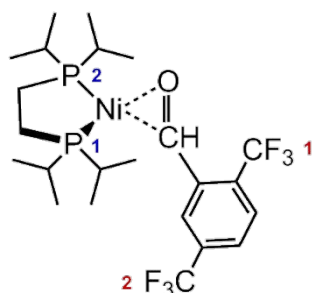
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-2,5-Bis(trifluorometil)benzaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.50$  ppm (ddd, 1H,  $J_{F-H} = 10.8$  Hz, 6.1 Hz, 3.0 Hz)  $\delta_2 = 8.14$  ppm (s, 1H)  $\delta_3 = 7.47$  ppm (d, 1H,  $J_{H-H_0} = 8.4$  Hz)  $\delta_4 = 7.28$  ppm (d, 1H,  $J_{H-H_0} = 8.1$  Hz)



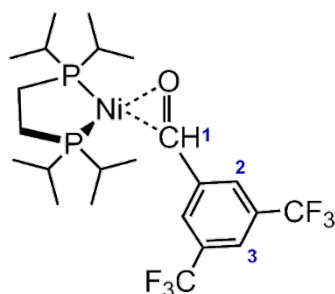
**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 71.66$  ppm (ddd,  $J_{P-C} = 20.1$  Hz, 6.3 Hz, 3.0 Hz)  $\delta_2 = 154.24$  ppm (d,  $^3J_{P-C} = 6.0$  Hz)  $\delta_3 = 127.14$  ppm (ddd,  $J = 12.1$  Hz, 5.9 Hz, 2.9 Hz)  $\delta_4 = 133.80$  ppm (d,  $J = 30.1$  Hz)  $\delta_5 = 122.70$  ppm (t,  $J = 3.8$  Hz)  $\delta_6 = 118.58$  ppm (t,  $J = 3.5$  Hz)  $\delta_7 = 124.90$  ppm (d,  $J_{CF-C} = 30.3$  Hz)  $\delta_8 = 121.68$  ppm (d,  $J_{F-C1} = 272.2$  Hz,)  $\delta_9 = 126.21$  ppm (d,  $J_{F-C1} = 273.8$  Hz)



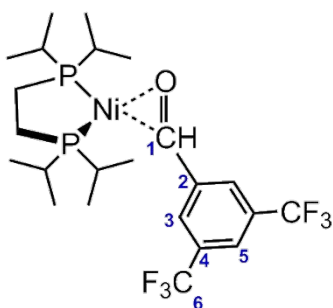
**RMN-<sup>19</sup>F (THF-d<sub>8</sub>, 282 MHz):**  $\delta_1 = -61.21$  ppm (s),  $\delta_2 = -64.17$  ppm (s)

**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 75.01$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 54.9$  Hz)  $\delta_2 = 71.31$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 55.0$  Hz)

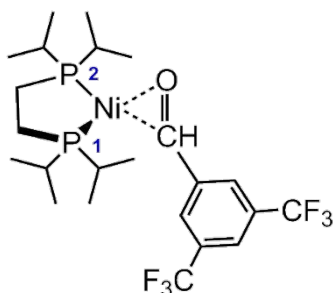
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-3,5-Bis(trifluorometil)benzaldehído)]**



**RMN-<sup>1</sup>H (THF-d<sub>8</sub>, 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.61$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{P-H} = 7.2$  Hz,  $^3J_{P-H} = 3.6$  Hz)  $\delta_2 = 7.79$  ppm (s, 2H)  $\delta_3 = 7.44$  ppm (s, 1H)



**RMN-<sup>13</sup>C (THF-d<sub>8</sub>, 75.36 MHz):**  $\delta_1 = 75.67$  ppm (d,  $J_{P-C} = 19.0$  Hz)  $\delta_2 = 156.11$  ppm (d,  $^3J_{P-C} = 5.5$  Hz)  $\delta_3 = 123.13$  ppm (s)  $\delta_4 = 131.89$  ppm (dd,  $J = 32.1$  Hz,  $2.6$  Hz)  $\delta_5 = 115.50$  ppm (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $3.7$  Hz)  $\delta_6 = 125.18$  ppm (d,  $J = 271.9$  Hz)

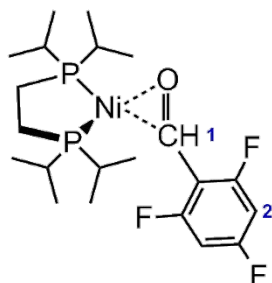


**RMN-<sup>19</sup>F (THF-d<sub>8</sub>, 282 MHz):**  $\delta = -63.87$  ppm (s)

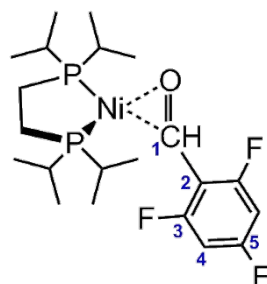
**RMN-<sup>31</sup>P (THF-d<sub>8</sub>, 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 73.94$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 56.6$  Hz)  $\delta_2 = 72.55$  ppm (d,  $^2J_{P-P} = 56.6$  Hz)



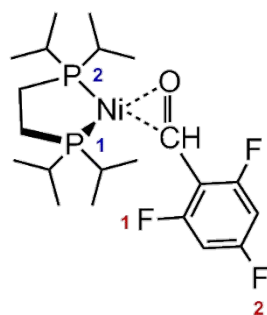
**[(dippe)Ni( $\eta^2$ -O,C-2,4,6-Trifluorobenzaldehído)]**



**RMN- $^1\text{H}$  (THF- $\text{d}_8$ , 300 MHz):**  $\delta_1 = 5.32$  ppm (dd, 1H,  $^3J_{\text{P-H}} = 6.6$  Hz, 4.5 Hz)  $\delta_2 = 6.49$  ppm (t, 2H,  $J_{\text{F-H}} = 9.0$  Hz)



**RMN- $^{13}\text{C}$  (THF- $\text{d}_8$ , 75.36 MHz):** ~



**RMN- $^{19}\text{F}$  (THF- $\text{d}_8$ , 282 MHz):**  $\delta_1 = -112.98$  ppm (s)  $\delta_2 = -118.67$  ppm (s)

**RMN- $^{31}\text{P}$  (THF- $\text{d}_8$ , 121.32 MHz):**  $\delta_1 = 75.07$  ppm (d,  $^2J_{\text{P-P}} = 61.3$  Hz)  $\delta_2 = 68.89$  ppm (ddd,  $^2J_{\text{P-P}} = 61.4$  Hz, 8.1 Hz, 4.0 Hz)

# IX. Referencias

## IX. Referencias

- (1) McMurry, J. In *Química Orgánica*; Cenpage Learning Editores S. A., 2008; pp. 695–750.
- (2) Carey, F. A. In *Química Orgánica*; McGraw-Hill/Interamericana Editores: México D.F., 2006; pp. 713–763.
- (3) Zhuo, X.; En-Zhen, L.; Hai, L.; Hong-Ju, G.; Ning, S.; Xue-Hui, Z.; Qi-Fang, Q.; Jiu-Hong, W. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 3139.
- (4) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. In *Advanced Organic Chemistry*; 2007; pp. 629–711.
- (5) Fahlbusch, K. G.; Hammerschmidt, F. J.; Panten, J.; Pickenhagen, W.; Schatkowski, D.; Bauer, K.; D., G.; Surburg, H. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2003.
- (6) Brühne, F.; Wright, E. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2007.
- (7) Global Benzaldehyde Production and Market Overview <http://www.chemmarket.info/en/home/article/1995/>.
- (8) Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2446.
- (9) (a) Clarke, B.; Green, M.; Osborn, R. B. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 167 (b) Head, R. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1637.

- (10) Empsall, H. D.; Green, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 96.
- (11) (a) Countryman, R.; Penflod, B. R. *J. Cryst. Mol. Struct.* **1972**, 2, 281 (b) Tsou, T. T.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2311 (c) Kaiser, J.; Sieler, J.; Walther, D.; Dinjus, E.; Golic, L. *Acta Cryst.* **1982**, B38, 1584.
- (12) Clark, G. R.; Headford, C. E. L.; Marsden, K.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, 335.
- (13) (a) Cooke, M.; Green M. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 651 (b) Burt, R.; Cooke, M.; Green, M. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2975
- (14) Berke, H.; Huttner, G.; Weiler, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, 353
- (15) (a) Courtot, P.; Pichon R.; Salaun, J. Y. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C17 (b) Auffret, J.; Courtot, P.; Pichon, R.; Salaun J. Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1687 (c) Thayer, A. G.; Payne, N. C. *Acta Cryst.* **1986**, C42, 1302.
- (16) Gould, R. O.; Sime, W. J.; Stephenson, T. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 76
- (17) Bullock, R. M.; Rappoli, B. J.; Samsel, E. G.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 261.
- (18) Huang, Y.-H.; Gladysz, J. A. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 298.
- (19) Appel, M.; Sacher, W.; Beck, W. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 351

- (20) Fernández, J. M.; Emerson, R.; Larsen, R. D.; Gladysz, J. A. submitted to *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*
- (21) Foxman, B. M.; Klemarczyk, P. T.; Liptrot, R. E.; Rosenblum, M. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 253
- (22) Boudjouk, P.; Woell, J. B.; Radonovich, L. J.; Eyring, M. W. *Organometallics* **1982**, *1*, 582
- (23) Ou, Q.; Subotnik, J. E. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19839.
- (24) Matas, I.; Cámpora, J.; Palma, P.; Álvarez, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 6515.
- (25) Thiyagarajan, B.; Michalczyk, L.; Bollinger, J. C.; Huffman, J. C.; Bruno, J. W.; Chem, S. A.; Engl, I. E. *Organometallics* **1999**, 1989.
- (26) Li, L.; Kristian, K. E.; Han, A.; Norton, J. R.; Sattler, W. *Organometallics* **2012**, *31*, 8218.
- (27) Meiere, S. H.; Harman, W. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 3876.
- (28) Frey, G. D. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *754*, 5.
- (29) Galvis, H. M. T.; Jong, K. P. De. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2130.
- (30) Dermenci, A.; Dong, G. *Sci. China Chem.* **2013**, *56*, 685.
- (31) Tsuji, J.; Ohno, K. *Synthesis (Stuttg)*. **1969**, *4*, 157.

- (32) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology (The golden book)*; second edi.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997; p. 1333.
- (33) Lund, K.; Thompson, A. *Synlett* **2014**, 25, 1142.
- (34) Pokidova, T. S.; Denisov, E. T.; Shestakov, a. F. *Kinet. Catal.* **2009**, 50, 647.
- (35) Sarotti, A. M. *Carbohydr. Res.* **2014**, 390, 76.
- (36) Ho, H.-A.; Manna, K.; Sadow, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 8607.
- (37) Ohno, K.; Tsuji, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 99.
- (38) Domazetis, G.; Tarpey, B.; Dolphin, D.; James, B. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 939.
- (39) Baird, M. C.; Nyman, C. J.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 348.
- (40) Shen, B.; Löffler, D.; Reischl, G.; Machulla, H.-J.; Zeller, K.-P. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2010**, 53, 113.
- (41) Roa, A. E.; Salazar, V.; Oñate, E.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *Organometallics* **2012**, 31, 716.
- (42) Modak, A.; Deb, A.; Patra, T.; Rana, S.; Maity, S.; Maiti, D. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4253.
- (43) *Modern Organonickel Chemistry*; Tamaru, Y., Ed.; Wiley-VCH, 2005; p. 327.

- (44) Dauben, W. G.; Rivers, G. T.; Twieg, J. R.; Zimmerman, T. *W. J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 887.
- (45) Poater, A.; Vikrama Chaitanya Vummaleti, S.; Cavallo, L. *Organometallics* **2013**, *32*, 6330.
- (46) Kajita, Y.; Matsubara, S.; Kurahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6058.
- (47) Hoshimoto, Y.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4668.
- (48) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; de Meijere, A.; Diederich, F., Eds.; second edi.; Wiley-VCH, 2004; p. 916.
- (49) Yamaguchi, J.; Muto, K.; Itami, K. *European J. Org. Chem.* **2013**, *1*, 19.
- (50) Kruckenberg, A.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Organometallics* **2013**, *32*, 5153.
- (51) Zhao, L.; Zhang, R.; Guo, W.; Wu, S.; Lu, X. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 28.
- (52) Zhao, L.; Guo, W.; Zhang, R.; Wu, S.; Lu, X. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1345.
- (53) Chen, X.; Guo, W.; Zhao, L.; Fu, Q.; Ma, Y. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3566.
- (54) Tolbert, M. A.; Beauchamp, J. L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5015.

- (55) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 582.
- (56) Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García-Gutiérrez, P.; Acosta-Ramírez, A.; García, J. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4534.
- (57) Torres-Nieto, J.; Arévalo, A.; García, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 2228.
- (58) González-Sebastián, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 7186.
- (59) Arévalo, A.; Ovando-Segovia, S.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 2939.
- (60) Zerecero-Silva, P.; Jimenez-Solar, I.; Crestani, M. G.; Arévalo, A.; Barrios-Francisco, R.; García, J. J. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *363*, 230.
- (61) Morales-Becerril, I.; Flores-Alamo, M.; Tlahuext-Aca, A.; Arévalo, A.; García, J. J. *Organometallics* **2014**, ASAP.
- (62) Arévalo, A.; Tlahuext-Aca, A.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4634.
- (63) García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997.
- (64) González-Sebastián, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9116.



- (65) Haynes, M. T.; Liu, P.; Baxter, R. D.; Nett, A. J.; Houk, K. N.; Montgomery, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1795
- (66) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. *Organometallic* **2010**, *29*, 2176
- (67) Serjeant, E. P.; Dempsey, B.; *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Pergamon Press Inc., New York 1979.
- (68) Liu, S.; Pedersen, L. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3648.
- (69) Hughes, R. P.; Laritchev, R. B.; Williamson, A. C.; Incarvito, D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L., *Organometallics*, **2002**, *21*, 4873.
- (70) Bonnafoux, L.; Ernst, L.; Leroux, F. R.; Colobert, F., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *22*, 3387.