



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

REACTIVIDAD DE ALQUINOS CON COMPLEJOS DE MANGANESO

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ANTONIO TORRES CALIS

DR. JUVENTINO J. GARCÍA ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, agosto de 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

REACTIVIDAD DE ALQUINOS CON COMPLEJOS DE MANGANESO

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ANTONIO TORRES CALIS



Ciudad de México, agosto de 2022

*Qualunque cosa farai, amala,
come amavi la cabina del paradiso quando eri picciriddu.*

Cinema Paradiso (1988)

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas y a su Facultad de Química, por toda la formación académica brindada.

Al Dr. Juventino García, por su notable compromiso en el asesoramiento y la confianza brindada durante el desarrollo de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el otorgamiento de la beca nacional para estudios de maestría con número 972053.

A los financiamientos otorgados por DGAPA-UNAM, al proyecto IN-200119, y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), al proyecto A1-S-7657, para el desarrollo del proyecto de investigación en el grupo del Dr. Juventino García.

A los integrantes del jurado: Dr. Anatoli Iatsimirski, Dr. José Federico del Río Portilla, Dr. Valentín Miranda Soto, Dra. Susana Porcel García, y Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla, por sus contribuciones a la mejora del presente trabajo escrito.

A mis padres, Antonio Torres y Lourdes Calis, y a mis hermanos, Jorge Torres, Josué Torres y Ariadna Torres, por su constante cariño y apoyo incondicional.

A mi familia, consanguínea o no, quienes no dejan de ser un gran ejemplo de resiliencia, trabajo duro y genuino amor. Especialmente, a Blanca Cáliz y Alma Carranza, por enseñarme lo que significa darlo todo y el valor de un *para siempre*.

A mis amigos, los que ya estaban y los que se han unido en el camino. De manera particular, a Paty Islas, Pedro Méndez, Héctor García, Anuar González, Angy Castro y Caro Castañeda, porque, a pesar de la distancia, no dejan de sentirse cerca.

A las grandes personas que encontré en el laboratorio 304: Uzi-Ilnett García, Tamara Jurado, Diego Roa, Alma Arévalo y Óscar Lama.

Jurado Asignado

Presidente	Dr. Anatoli Iatsimirski	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. José Federico del Río Portilla	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Valentín Miranda Soto	Instituto Tecnológico de Tijuana
Vocal	Dra. Susana Porcel García	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla	Facultad de Química, UNAM

El presente trabajo se llevó a cabo bajo la asesoría del Dr. Juventino J. García Alejandre en el Laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, México, Cd. Mx., 04510, México.

Publicaciones derivadas del proyecto

Carteles presentados en congresos internacionales

A. Torres-Calis, J. J. García (Marzo de 2022) *Mn-Catalyzed Transfer Semihydrogenation of Internal Alkynes to E-Alkenes with iPrOH as Hydrogen Source*. 8th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry (SILQCOM08).

Artículos publicados en revistas arbitradas

A. Torres-Calis, J. J. García. Manganese-Catalyzed Transfer Semihydrogenation of Internal Alkynes to E-Alkenes with iPrOH as Hydrogen Source. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12, 3004–3015.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
RESUMEN	3
1. Introducción	4
2. Marco Teórico y Antecedentes	5
2.1 Características y reactividad general de alquinos	5
2.2 Generalidades de la hidrogenación por transferencia	7
2.3 Semihidrogenación de alquinos	8
2.4 Uso de compuestos de manganeso en la derivatización de alquinos	10
2.5 Uso de compuestos de Mn(I) con fosfinas bidentadas en catálisis homogénea	14
3. Hipótesis	16
4. Objetivos	16
4.1 Objetivos Generales	16
4.2 Objetivos Particulares	16
5. Discusión de Resultados	17
5.1 Optimización de la semihidrogenación por transferencia de difenilacetileno con precursores de Mn(I)	17
5.2 Semihidrogenación por transferencia de alquinos con Mn-2 como precursor catalítico e <i>i</i> PrOH como fuente de hidrógeno	22
5.3 Propuesta mecanística para la semihidrogenación por transferencia de alquinos con Mn-2 como precursor catalítico e <i>i</i> PrOH como fuente de hidrógeno	28
6. Conclusiones	36
7. Sección Experimental	38
8. Referencias	42
Anexos	

ABREVIATURAS

°C	Grados Celsius
ATR	Reflectancia total atenuada
Bpin	Pinacolborano
BuOH	Butanol
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
Cy	Ciclohexilo
Cyp	Ciclopentilo
DH₂	Donador o fuente de hidrógeno
dcype	1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano
dippe	1,2-bis(diisopropilfosfino)etano
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
EtOH	Etanol
FTIR	Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier
HAT	Transferencia de átomo de hidrógeno (Hydrogen Atom Transfer)
Hz	Hertz
IE	Impacto electrónico
<i>i</i>Pr	Isopropilo
<i>i</i>PrOH	Isopropanol
MeOH	Metanol
Mn	Manganeso
n.d.	No detectado
<i>n</i>BuOH	<i>n</i> -butanol
<i>n</i>Pr	<i>n</i> -propilo
OTf	Triflato
Ph	Fenilo
PPh₃	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón

pym	Pirimidina
R	Sustituyente orgánico
RMN	Resonancia magnética nuclear
T	Temperatura
t	Tiempo
<i>t</i>BuOK	<i>tert</i> -butóxido de potasio
TEMPO	(2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il)oxilo
THF	Tetrahidrofurano

RESUMEN

La presente tesis de maestría informa la síntesis y caracterización de compuestos de manganeso(I) y la evaluación de su actividad catalítica en la semihidrogenación por transferencia de alquinos. De las pruebas realizadas con precursores catalíticos del tipo *fac*-[Mn(X)(R₂P(CH₂)₂PR₂)(CO)₃] (X = H, Br, y OTf; R = *i*Pr (dippe), Cy (dcype), y Ph (dppe)), el complejo *fac*-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (**Mn-2**) presentó la mejor actividad, en presencia de MeONa (10 mol%), para dar la semihidrogenación por transferencia de difenilacetileno, altamente estereoselectiva hacia *trans*-estilbeno, empleando isopropanol como fuente de hidrógeno. Diferentes alquinos fueron sometidos a las condiciones optimizadas, obteniendo de modestas a buenas conversiones y estereoselectividades. De manera general, los mejores resultados se obtuvieron con alquinos internos diarílicos, mientras que los dialquílicos, terminales y aquellos con grupos funcionales potencialmente coordinantes (*e.g.*, alcoholes, heterociclos y aminas) permanecieron sin ser hidrogenados. Notablemente, se observó la hidratación catalizada por Mn de α -ceto alquinos, resultando en compuestos 1,3-dicarbonílicos y derivados. Diferentes estudios mecanísticos sugieren un mecanismo de esfera interna con un hidruro metálico asimétrico como la especie catalíticamente activa, así como una estereoselectividad determinada por el equilibrio de la isomerización reversible de alquenos.

1. Introducción

Los sistemas catalíticos continúan siendo de suma importancia en la búsqueda de procesos económica y atómicamente eficientes. Aunque se han obtenido muy buenos resultados empleando catalizadores basados en metales de la segunda y tercera serie de transición (por ejemplo, paladio, platino, rodio, rutenio e iridio), por rentabilidad, disponibilidad e impacto ambiental, el cambio hacia sistemas basados en metales de la primera serie de transición resulta altamente deseable. En este sentido, en los últimos años, el manganeso ha surgido como una alternativa prometedora debido a su baja toxicidad y relativamente alta abundancia en la corteza terrestre.¹

Del mismo modo, la hidrogenación por transferencia se ha convertido en una buena alternativa a las hidrogenaciones clásicas con H₂. En comparación a la hidrogenación clásica, estas técnicas permiten el uso de fuentes de hidrógeno renovables y amigables con el medio ambiente (por ejemplo, alcoholes), así como condiciones de reacción más suaves y la ausencia de material explosivo (H₂) y equipos especializados para medios presurizados.²

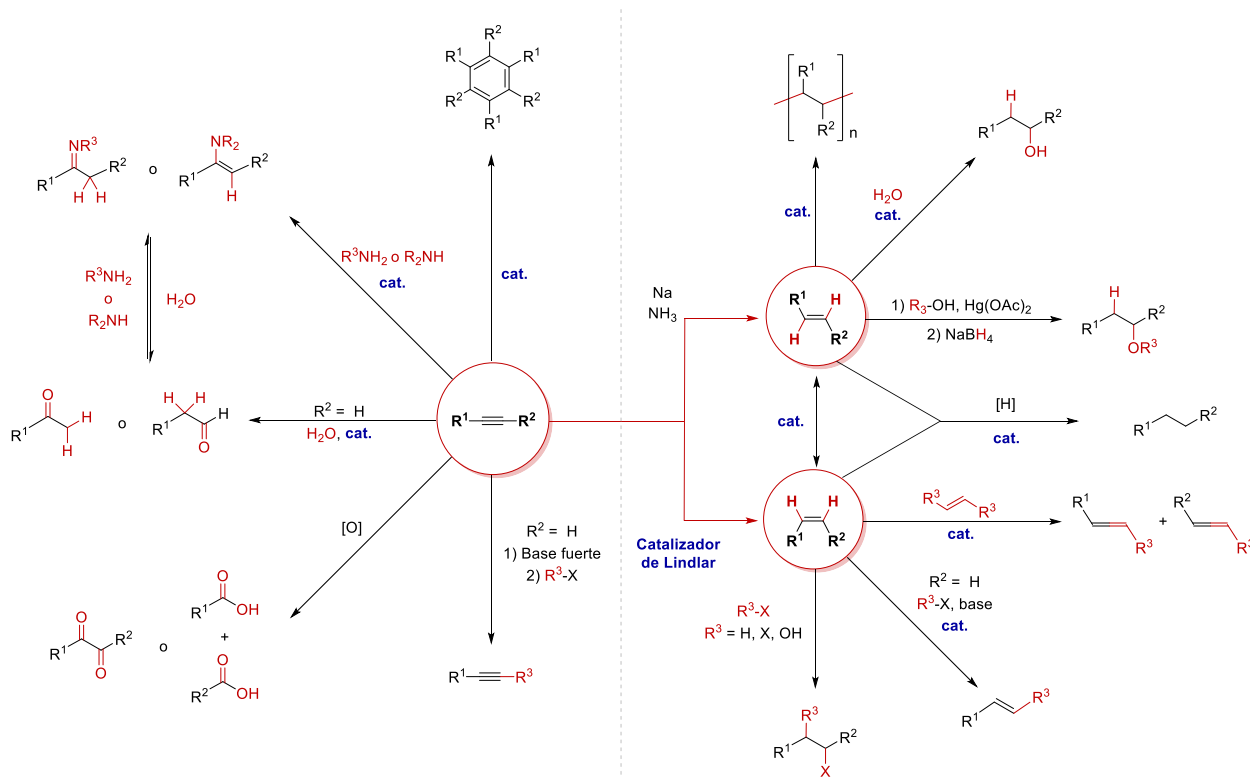
En este tenor, la semihidrogenación estereoselectiva de alquinos resulta importante pues permite obtener alquenos con configuraciones (*E*) o (*Z*). Estos productos de alto valor agregado pueden actuar como bloques de construcción con configuración definida para la síntesis de compuestos orgánicos con aplicaciones académicas e industriales.³

En este trabajo se presenta el uso de precursores catalíticos de manganeso(I) para la semihidrogenación por transferencia de alquinos hacia alquenos (*E*), usando isopropanol como fuente de hidrógeno. Además, se informa la hidratación catalizada por manganeso observada en alquinos activados, así como los resultados de los estudios mecanísticos del sistema.

2. Marco Teórico y Antecedentes

2.1 Características y reactividad general de alquinos

Los alquinos son moléculas orgánicas que contienen un triple enlace carbono-carbono en su estructura, conformado por un enlace sigma (σ) entre dos orbitales híbridos sp y dos enlaces pi (π) por el traslape entre dos pares de orbitales p . Derivado de este tipo de conectividad, los alquinos (de aquí en adelante se utilizará el término en alusión al triple enlace carbono-carbono como grupo funcional) son segmentos lineales, ricos en densidad electrónica, cuya reactividad ha sido estudiada ampliamente. En el Esquema 1 se presenta un resumen de la versatilidad que tienen los alquinos como materia prima, enfatizando el valor agregado de los productos obtenidos después de su semihidrogenación hacia alquenos.⁴



Esquema 1. Resumen de la reactividad de alquinos y alquenos.

Respecto a la interacción de alquinos con metales de transición, su coordinación queda descrita de forma análoga al modelo de Dewar-Chatt-Duncanson para la coordinación de alquenos (Figura 1). Existe un enlace- σ con un par de orbitales π del alquino y un enlace- π con el otro par de orbitales π del mismo (ortogonales a los que forman el enlace- σ). Asimismo, existe la capacidad de retrodonación- π del metal hacia el alquino a través de la interacción con los orbitales de antienlace (π^*) de este último.

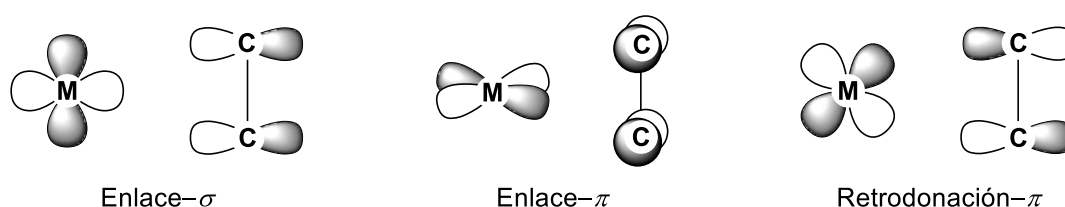


Figura 1. Interacciones enlazantes en complejos de metales de transición con alquinos.

La retrodonación del metal hacia el alquino está directamente controlada por las propiedades electrónicas del centro metálico, las cuales, a su vez, están influenciadas por las otras moléculas presentes en la esfera de coordinación (ligantes). De manera general, la retrodonación- π hacia el alquino es directamente proporcional a la capacidad donadora (donación σ , principalmente) de los otros ligantes, por lo que centros metálicos deficientes en densidad electrónica sólo presentan una interacción con la densidad electrónica π del alquino (Figura 2, **A**). Por otro lado, una fuerte retrodonación hacia el alquino hace que disminuya el orden de enlace entre los carbonos, lo cual se ve reflejado en su distancia de enlace (aumenta) y el ángulo entre los sustituyentes (se distorsiona en sentido opuesto al centro metálico), pareciéndose más a un alqueno. En la estructura **B** de la Figura 2 se muestra el caso extremo de retrodonación hacia alquinos, en donde se puede

considerar un enlace formal entre cada carbono y el metal de transición, resultando en la formación de un *metalaciclopropeno*.⁵

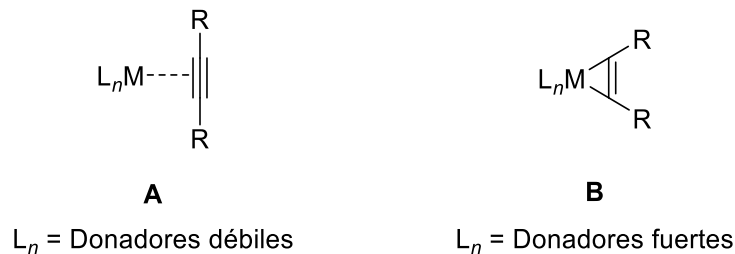


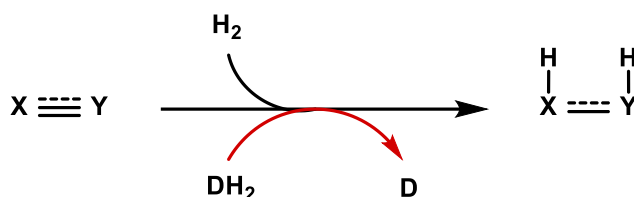
Figura 2. Efecto de la retrodonación- π en la estructura del alquino.

2.2 Generalidades de la hidrogenación por transferencia

La hidrogenación catalítica de grupos funcionales es un proceso de alto interés académico e industrial, pues permite obtener compuestos de alto valor agregado con diversas aplicaciones directas o como bloques de construcción en la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos.⁶

A pesar de que las hidrogenaciones clásicas con H_2 presentan una alta eficiencia atómica (Esquema 2, línea negra), estos procesos usualmente conllevan el uso de materiales especializados capaces de soportar altas presiones. Aunado a esto, actualmente, la fuente comercial más importante de H_2 son los productos fósiles, que son conocidos por ser una de las principales fuentes de energía y materias primas, pero con un considerable impacto ambiental y la desventaja de ser sustancias no renovables.² En este sentido, es altamente deseable el desarrollo de metodologías que permitan la extracción y/o formación de hidrógeno a partir de sustancias comercialmente disponibles y de bajo impacto ambiental; a este tipo de procesos se les conoce como hidrogenaciones por transferencia

(Esquema 2, línea roja). Dentro de los donadores de hidrógeno (DH₂) más empleados para las hidrogenaciones por transferencia se encuentran los alcoholes (siendo metanol, etanol, isopropanol y butanol, los más deseables), las aminas (destacando el aducto amoniaco-borano) y el ácido fórmico.^{2a,7}



Esquema 2. Representación general de las reacciones de hidrogenación directa y por transferencia.

2.3 Semihidrogenación de alquinos

La semihidrogenación quimio- y estereoselectiva de alquinos es un proceso altamente deseable ya que permite la obtención de alquenos con una configuración definida que sirven como productos finales o bloques de construcción para la síntesis de compuestos orgánicos con aplicaciones académicas e industriales (Esquema 1, flechas rojas).³ Debido a esto, diversos procesos estequiométricos y catalíticos han sido informados para este tipo de transformaciones, con la mayoría de ellos basados en metales de transición tardía, como Ir,⁸ Rh,⁹ Ru,¹⁰ y Pd.¹¹ A pesar de la alta actividad de los metales nobles en este tipo de hidrogenaciones, por factores económicos, así como de sustentabilidad y toxicidad, en las últimas décadas distintos grupos de investigación han realizado un esfuerzo por desarrollar procesos catalíticos basados en metales de transición más abundantes en la corteza terrestre y menos tóxicos para el ser humano (*e.g.*, Fe,¹² Ni,¹³ Cu,¹⁴ y Co¹⁵). Para fines del presente trabajo, en la Figura 3 se muestran algunos ejemplos relevantes de sistemas catalíticos basados en metales de la primera serie de transición que han sido empleados

en la semihidrogenación de alquinos hacia alquenos (*E*); los ejemplos con manganeso se muestran más adelante (Figura 5).

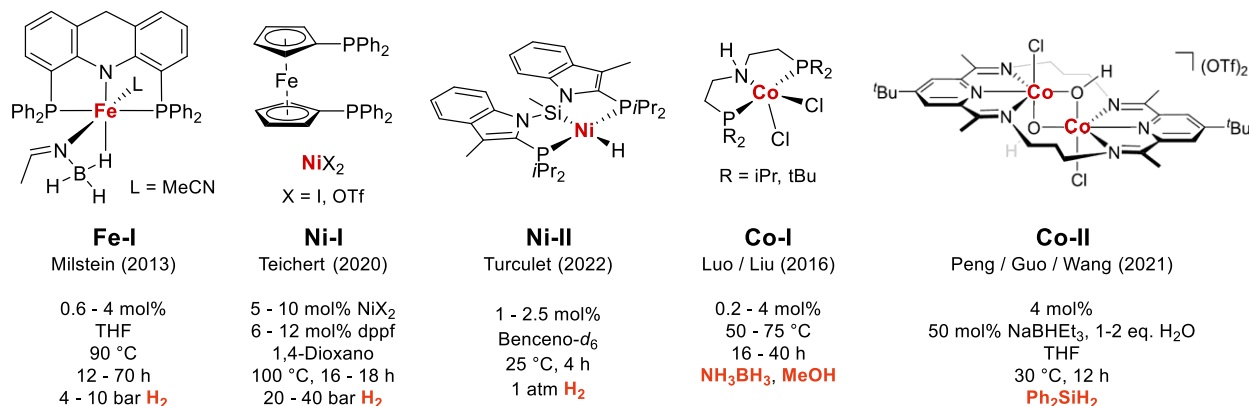


Figura 3. Ejemplos selectos de catalizadores homogéneos basados en metales de la primera serie de transición para la semihidrogenación de alquinos hacia alquenos (*E*).

En 2013, Milstein informó el compuesto **Fe-I** (Figura 3) como el primer precursor catalítico homogéneo con hierro para la semihidrogenación de alquinos hacia alquenos (*E*).^{12b} Este ejemplo destaca por el uso de hierro, el metal de transición más abundante en la corteza terrestre (Figura 4) y uno de los menos tóxicos para el ser humano. Por otro lado, el mismo tipo de reactividad fue comunicado recientemente por los grupos de Teichert y Turculet con **Ni-I** y **Ni-II** como precursores catalíticos, respectivamente.^{13e,f} Del primero resalta el uso de un catalizador simple y comercialmente disponible formado *in situ*, mientras que el segundo por operar a temperatura ambiente y presión atmosférica de hidrógeno.

De los ejemplos con cobalto, sobresalen los documentados por Luo y Liu (**Co-I**) y Peng, Guo y Wang (**Co-II**). En el primero, los autores describen el cambio en la estereoselectividad con base en la funcionalización de la fosfina. En general, cuando es con *tert*-butilo se favorece la formación de alquenos (*Z*), mientras que cuando es con isopropilo se presenta un proceso de isomerización y

se promueve la estereoselectividad hacia alquenos (*E*).^{15c} Por otra parte, en el segundo sistema existe un control en la estereoselectividad de la semihidrogenación a través de la cantidad de agua presente en el medio; a bajas concentraciones (*i.e.*, 1 o 2 equivalentes, respecto al alquino) se favorece la isomerización y, por lo tanto, la formación de alquenos (*E*).^{15h}

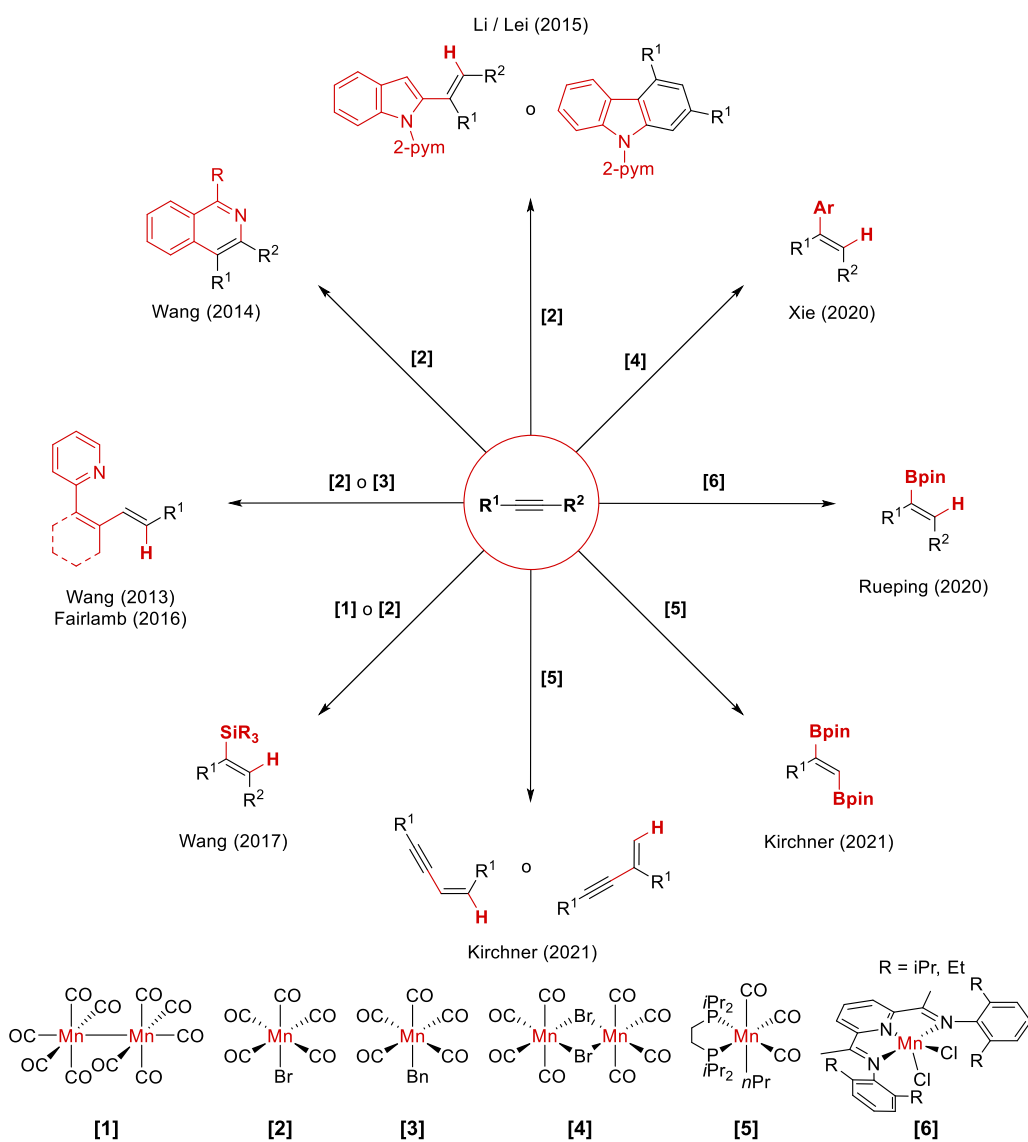
2.4 Uso de compuestos de manganeso en la derivatización de alquinos

El manganeso destaca por ser un metal de transición con baja toxicidad y alta abundancia en la corteza terrestre, estando sólo por detrás del hierro y el titanio (Figura 4). En los últimos años, el manganeso ha surgido como una alternativa prometedora para los sistemas catalíticos de metales de transición.¹ Por ejemplo, dentro del área de catálisis homogénea, se han informado compuestos molecularmente definidos como precursores catalíticos de acoplamientos deshidrogenantes,¹⁶ hidroaminaciones,¹⁷ hidrataciones,¹⁸ N-alkilaciones,¹⁹ e hidrogenaciones directas y por transferencia.²⁰



Figura 4. Abundancia de los metales de transición en la corteza terrestre (concentración en ppm). Tomado y traducido de la referencia [6b].

En el Esquema 3 se muestran algunos ejemplos selectos representativos para la derivatización de alquinos con complejos de manganeso (omitiendo los casos de semihidrogenación). La mayoría de estos ejemplos se propone que ocurren a través de una ruta radicalaria (HAT, en el caso de las hidrofuncionalizaciones) o mediante una primera activación de los diferentes enlaces Y-H (Y = C, B y Si), seguida de la adición o inserción migratoria del respectivo alquino y finalizando en la liberación del producto a través de una metátesis- σ .²¹



Esquema 3. Ejemplos representativos de la derivatización de alquinos con complejos de manganeso (Se omiten ejemplos de semihidrogenación).

Con relación a la semihidrogenación de alquinos catalizada con complejos de manganeso, recientemente se han documentado algunos ejemplos empleando diversas fuentes de hidrógeno (Figura 5).²² La mayoría de estos sistemas son estereoselectivos hacia alquenos (*Z*) y operan a través de un mecanismo de esfera externa (**Mn-II** a **Mn-V**).^{22a,c-e} En cuanto a las semihidrogenaciones estereoselectivas hacia alquenos (*E*), éstas han sido relativamente menos exploradas. En 2018, Driess informó el uso de un precursor de Mn(II) con un silileno *N*-heterocíclico como ligante (**Mn-I**) y el aducto amoniaco-borano como fuente de hidrógeno.^{22b} Asimismo, un sistema con esta estereoselectividad fue recientemente publicado por el grupo de Kirchner con un precursor de Mn(I) con dippe (**Mn-VI**), empleando hidrógeno directamente o generado *in situ* mediante la alcoholólisis de borohidruro de potasio con metanol.^{22f}

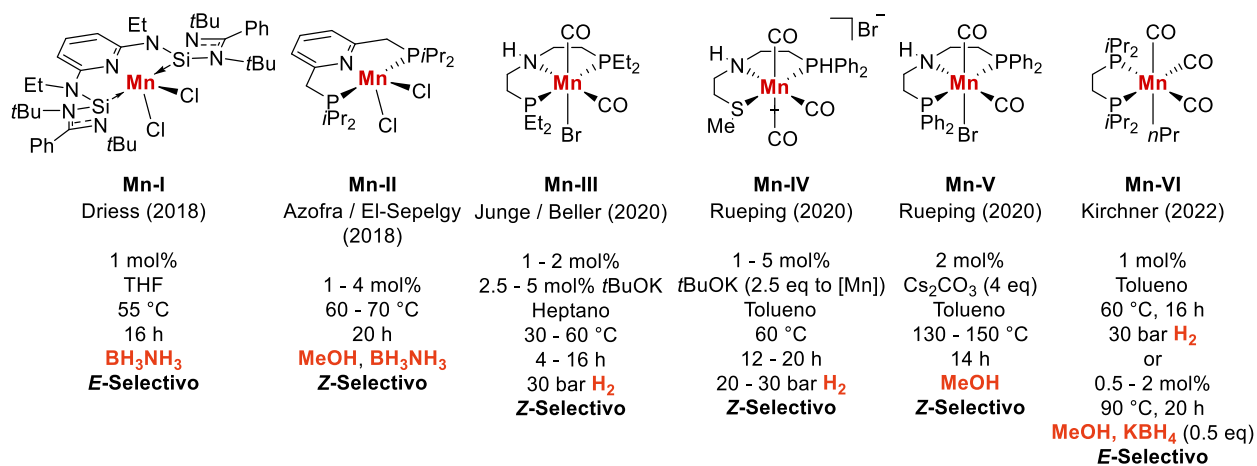
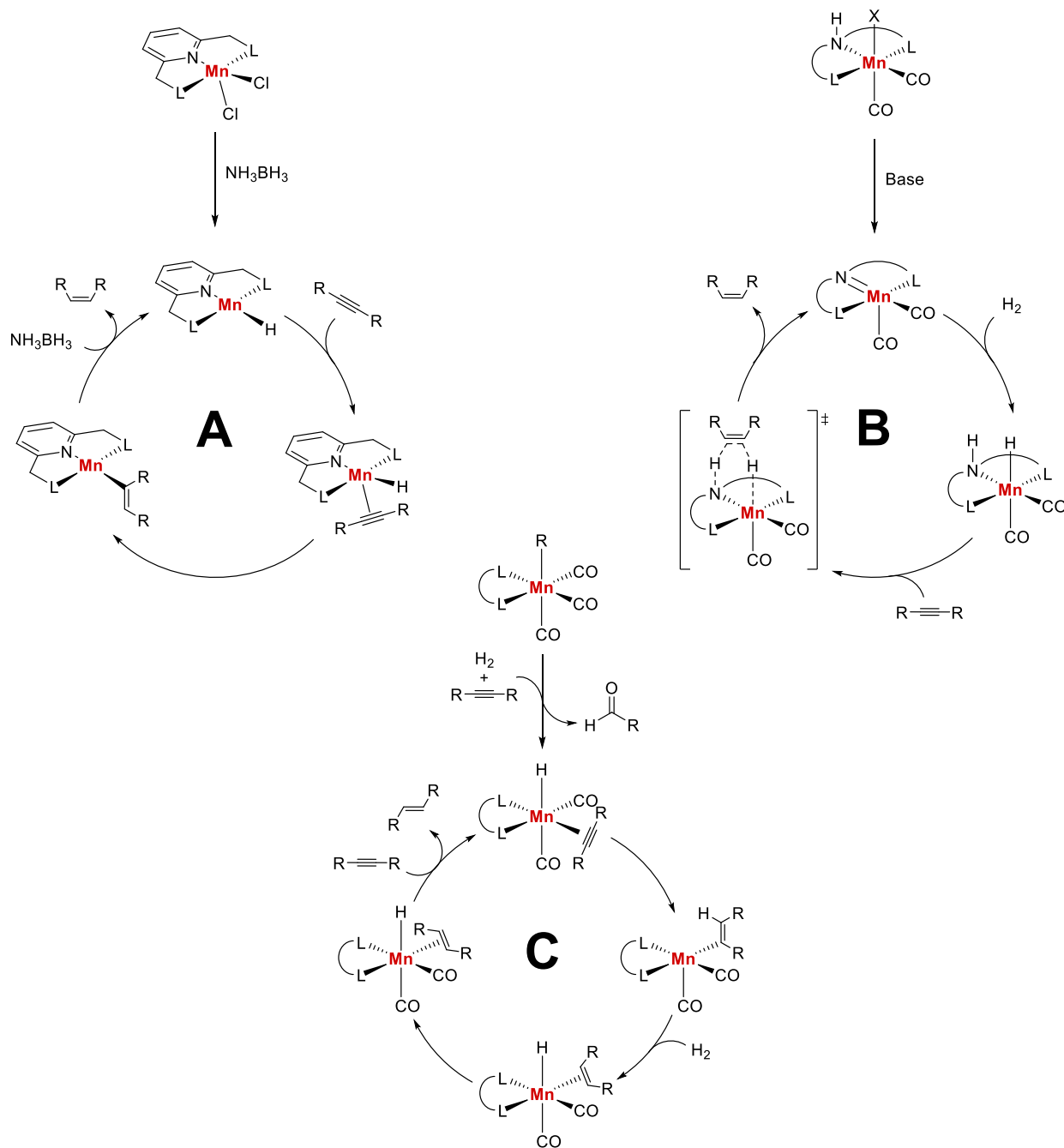


Figura 5. Precursores catalíticos de manganeso para la semihidrogenación de alquinos.

En el Esquema 4 se muestra de forma resumida los tres tipos de mecanismos propuestos para los diferentes precursores catalíticos de Mn publicados para la semihidrogenación de alquinos. El primero de ellos (**A**) resume los casos en los que se parte de una especie de Mn(II) (Figura 5, **Mn-I** y **Mn-II**) que se reduce *in situ* formando un hidruro metálico coordinadamente insaturado. Éste

puede interaccionar posteriormente con el alquino y llevar el proceso de hidrogenación mediante un proceso de esfera interna.^{22a-b}



Esquema 4. Ciclos catalíticos simplificados para los tres tipos de catalizadores de manganeso para la semihidrogenación de alquinos.

El mecanismo **B** resume los casos que operan por esfera externa, mediante una ruta cooperativa metal-ligante, en donde se propone que el paso clave es la formación concertada de un hidruro metálico y la protonación de un amiduro secundario como ligante (Figura 5, **Mn-III** a **Mn-V**). Posteriormente, el sustrato abstrae ambos átomos de hidrógeno de forma concertada, liberando el producto hidrogenado y regenerando la especie catalíticamente activa.^{22c-e}

Por último, el mecanismo **C** parte de un precursor de Mn(I) (Figura 5, **Mn-VI**) e involucra la formación de una estructura con un hidruro y el alquino coordinado simultáneamente, la cual se propone como la especie catalíticamente activa.²²

2.5 Uso de compuestos de Mn(I) con fosfinas bidentadas en catálisis homogénea

De manera general, los compuestos de tipo *fac*-[Mn(X)(R₂P(CH₂)₂PR₂)(CO)₃] se han empleado de manera eficiente en catálisis homogénea para la hidrogenación, directa o por transferencia, de diversos grupos funcionales y la activación de enlaces C-H y E-H (E = heteroátomo) para su adición en una variedad de sustratos.

El primer complejo de Mn(I) con fosfinas bidentadas empleado como precursor catalítico fue informado por nuestro grupo en 2018 (Figura 6, **Mn-A**). En primer lugar, haciendo uso de la baja capacidad coordinante del triflato, se llevó a cabo la activación de nitrilos ante la adición de agua para formar amidas.^{23a} En segundo lugar, se utilizó el mismo precursor para la hidrogenación catalítica de nitrilos hacia clorhidratos de aminas primarias (por un tratamiento final con ácido clorhídrico).^{23b} Este mismo tipo de reactividad, junto con la hidrogenación de cetonas, fue

informada a finales de ese mismo año por el grupo de Kirchner con **Mn-B** (Figura 6) como precursor catalítico.^{23c}

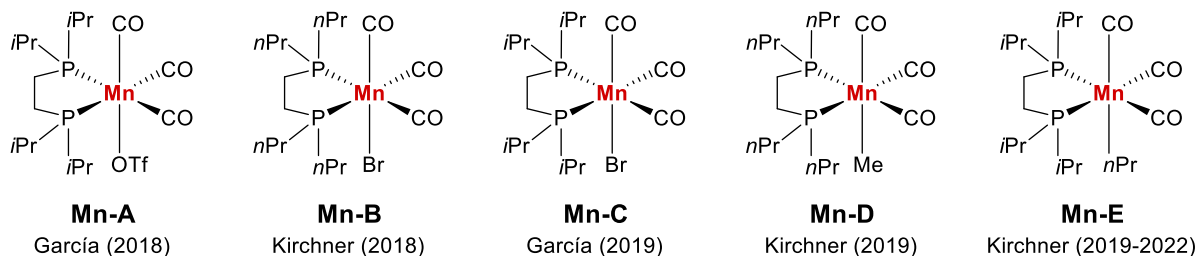


Figura 6. Compuestos de Mn(I) del tipo fac -[Mn(X)(R₂P(CH₂)₂PR₂)(CO)₃] empleados como precursores catalíticos homogéneos.

Los complejos **Mn-C** y **Mn-D** (Figura 6) fueron informados por García y Kirchner, respectivamente, para la reducción de nitrilos. El proceso con **Mn-C** consistía en una hidrogenación por transferencia con 2-butanol como fuente de hidrógeno,^{23d} mientras que el del **Mn-D** destaca por ser una hidrogenación en ausencia de aditivos (normalmente bases).^{23e}

El precursor **Mn-E** (Figura 6) ha sido ampliamente estudiado por el grupo de Kirchner. Éste destaca por la capacidad que tiene de generar un sitio de coordinación libre a través de la inserción migratoria entre el *n*-propilo y un carbonilo adyacente, generando un ligante acilo que puede ser liberado como *n*-butanal en presencia de hidrógeno o alguna otra molécula capaz de llevar a cabo una metátesis- σ de hidrógeno (*e.g.*, boranos y silanos). Este complejo se ha documentado como precursor en la hidrogenación catalítica de alquenos,^{20b} cetonas,^{23f} dióxido de carbono,^{23g} y alquinos.^{22f} Asimismo, se ha empleado para la dimerización de alquinos,²¹ⁱ la sililación deshidrogenante de alquenos,^{23h} y la (di)hidroboración de alquenos y alquinos terminales.^{21j}

3. Hipótesis

La interacción de alquinos internos y terminales con complejos de Mn(I) permitirá llevar a cabo su hidrogenación estereoselectiva, directa o por transferencia.

4. Objetivos

4.1 Objetivos Generales

Utilizar complejos del tipo $fac-[Mn(X)(dippe)(CO)_3]$ para llevar a cabo la hidrogenación, directa o por transferencia, de alquinos.

4.2 Objetivos Particulares

- Estudiar la interacción de alquinos internos y terminales con complejos de manganeso del tipo $fac-[Mn(X)(dippe)(CO)_3]$.
- Desarrollar metodologías que permitan la hidrogenación catalítica de alquinos internos y terminales con precursores de manganeso del tipo $fac-[Mn(X)(dippe)(CO)_3]$.

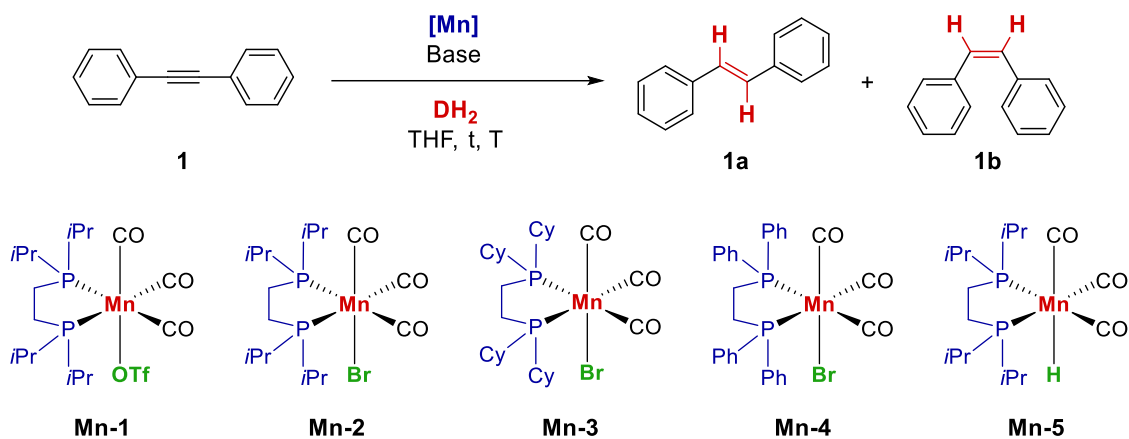
5. Discusión de Resultados

5.1 Optimización de la semihidrogenación por transferencia de difenilacetileno con precursores de Mn(I)

Con base en lo informado previamente en el grupo de trabajo para la hidrogenación directa y por transferencia de nitrilos con precursores catalíticos de Mn(I) y dippe,^{23b,d} se realizaron experimentos iniciales con el complejo *fac*-[Mn(OTf)(dippe)(CO)₃] (**Mn-1**) para la hidrogenación por transferencia de alquinos, empleando difenilacetileno (**1**) como sustrato modelo. El uso de **Mn-1** como precursor está relacionado con la labilidad observada del triflato (OTf) como ligante, de modo que su descoordinación facilita la interacción del metal con el sustrato o la fuente de hidrógeno, promoviendo el avance del proceso catalítico. Los resultados de la optimización se encuentran descritos en la Tabla 1.

Se obtuvo una buena conversión y estereoselectividad hacia *trans*-estilbeno (**1a**) en presencia de **Mn-1** como precatizador, *t*BuOK como promotor (*vide infra*), *i*PrOH como agente de transferencia y THF como disolvente (Tabla 1, entrada 1). Ni una temperatura más alta ni un mayor tiempo de reacción aumentaron la conversión observada (Tabla 1, entrada 2), pero sí el aumento en las cargas de precursor catalítico y base (Tabla 1, entrada 3). Finalmente, se obtuvo una conversión excelente empleando 5 mol% de **Mn-1** y 20 mol% de *t*BuOK (Tabla 1, entrada 4); menores conversiones fueron observadas al usar concentraciones más bajas de ambos (Tabla 1, entradas 5 y 6). Adicionalmente, no se detectó conversión en ausencia de THF (Tabla 1, entrada 7) debido a la insolubilidad de **1** en el medio de reacción.

Tabla 1. Optimización de la semihidrogenación por transferencia del difenilacetileno (**1**) con diversos precursores de manganeso.^a



Entrada	[Mn] (mol%)	Base (mol%)	DH ₂ (mL)	T (°C)	t (h)	Rendimiento ^b (%)
1	Mn-1 (3)	<i>t</i> BuOK (10)	<i>i</i> PrOH (3)	100	18	88, 90:10 <i>E/Z</i>
2	Mn-1 (3)	<i>t</i> BuOK (10)	<i>i</i> PrOH (3)	120	22	88, 91:9 <i>E/Z</i>
3	Mn-1 (6)	<i>t</i> BuOK (20)	<i>i</i> PrOH (3)	100	18	98, 99:1 <i>E/Z</i>
4	Mn-1 (5)	<i>t</i> BuOK (20)	<i>i</i> PrOH (3)	100	18	98, 98:2 <i>E/Z</i>
5	Mn-1 (5)	<i>t</i> BuOK (15)	<i>i</i> PrOH (3)	100	18	96, 96:4 <i>E/Z</i>
6	Mn-1 (4)	<i>t</i> BuOK (20)	<i>i</i> PrOH (3)	100	18	93, 96:4 <i>E/Z</i>
7 ^c	Mn-1 (5)	<i>t</i> BuOK (20)	<i>i</i> PrOH (3)	100	18	n.d.
8	Mn-1 (5)	<i>t</i> BuOK (20)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	97, 97:3 <i>E/Z</i>
9	Mn-1 (5)	NEt ₃ (20)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	4, 12:88 <i>E/Z</i>
10	Mn-1 (5)	K ₂ CO ₃ (20)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	62, 64:36 <i>E/Z</i>
11	Mn-1 (5)	K ₂ CO ₃ (40)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	77, 77:23 <i>E/Z</i>
12	Mn-1 (5)	Na ₂ CO ₃ (20)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	68, 84:16 <i>E/Z</i>
13	Mn-1 (5)	Cs ₂ CO ₃ (20)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	46, 45:55 <i>E/Z</i>
14	Mn-1 (5)	KOH (20)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	97, 97:3 <i>E/Z</i>
15	Mn-1 (5)	NaOH (20)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	97, 98:2 <i>E/Z</i>
16	Mn-1 (5)	MeONa (20)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	98, 98:2 <i>E/Z</i>
17	Mn-1 (5)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	98, 98:2 <i>E/Z</i>
18	Mn-1 (5)	MeONa (5)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	95, 96:4 <i>E/Z</i>

19	Mn-1 (5)	/	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	7, 36:64 <i>E/Z</i>
20	Mn-1 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	96, 97:3 <i>E/Z</i>
21	Mn-1 (3)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	18	93, 96:4 <i>E/Z</i>
22	Mn-1 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	95, 97:3 <i>E/Z</i>
23	Mn-1 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	3	95, 94:6 <i>E/Z</i>
24	Mn-1 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	90	4	87, 89:11 <i>E/Z</i>
25	Mn-2 (4)	MeONa (10)	<i>i</i>PrOH (1)	100	4	98, 97:3 <i>E/Z</i>
26	Mn-3 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	87, 82:18 <i>E/Z</i>
27	Mn-4 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	31, 38:62 <i>E/Z</i>
28	Mn-5 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	13, 2:98 <i>E/Z</i>
29	[Mn(Br)(CO) ₅] (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	n.d.
30	/	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	n.d.
31	Mn-2 (4)	KOH (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	93, 93:7 <i>E/Z</i>
32	Mn-2 (4)	NaOH (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	92, 93:7 <i>E/Z</i>
33	Mn-2 (4)	MeONa (10)	MeOH (1)	100	4	2, 48:52 <i>E/Z</i>
34	Mn-2 (4)	MeONa (10)	EtOH (1)	100	4	12, 10:90 <i>E/Z</i>
35	Mn-2 (4)	MeONa (10)	HCO ₂ H (1)	100	4	8, 31:69 <i>E/Z</i>
36	Mn-2 (4)	MeONa (10)	<i>n</i> -BuOH (1)	100	4	8, 23:77 <i>E/Z</i>
37	Mn-2 (4)	MeONa (10)	2-BuOH (1)	100	4	88, 89:11 <i>E/Z</i>
38	Mn-2 (4)	MeONa (10)	Etilenglicol (1)	100	4	n.d.
39	Mn-2 (4)	MeONa (10)	Glicerol (1)	100	4	2, 39:61 <i>E/Z</i>
40 ^d	Mn-2 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	91, 93:7 <i>E/Z</i>
41 ^e	Mn-2 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	90, 91:9 <i>E/Z</i>
42 ^f	Mn-2 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH (1)	100	4	10, 30:70 <i>E/Z</i>

^a Condiciones de reacción: difenilacetileno (**1**) (0.224 mmol), THF (1 mL). ^b Conversiones y estereoselectividades fueron determinados por CG-EM. ^c Sin THF. ^d Prueba de gota de Hg. ^e Prueba en presencia de TEMPO (1.1 eq.). ^f Prueba en presencia de PPh₃ (1.1 eq.).

Se probaron diferentes bases y se obtuvieron excelentes conversiones y estereoselectividades con *t*BuOK, MeONa, KOH y NaOH (Tabla 1, entradas 8, 14-16). Adicionalmente, se detectaron

conversiones moderadas al usar carbonatos de potasio, sodio y cesio (Tabla 1, entradas 10-13), y una baja actividad con trietilamina (Tabla 1, entrada 9). Estos cambios en reactividad pueden estar relacionados con la fuerza de la base (una mayor basicidad condujo a una mayor conversión) y su solubilidad en la mezcla de reacción. Se obtuvo un bajo rendimiento en ausencia de base (Tabla 1, entrada 19), indicando que ésta promueve la formación de la especie catalíticamente activa.

Al usar MeONa, se redujo el tiempo de reacción (4 h) y las cargas de precursor y base (4 mol% y 10 mol%, respectivamente) sin una disminución significativa en el rendimiento ni en la estereoselectividad (Tabla 1, entrada 22). Sin embargo, tiempos de reacción más cortos y temperaturas más bajas aminoraron la conversión total o la estereoselectividad (Tabla 1, entradas 23 y 24).

Como se mencionó anteriormente, el triflato es un ligante débilmente coordinante, capaz de generar un sitio de coordinación de forma relativamente sencilla. No obstante, *fac*-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (**Mn-2**) mostró una actividad catalítica similar para la semihidrogenación por transferencia de **1** bajo las condiciones optimizadas (Tabla 1, entrada 25). Por otro lado, los precursores análogos a **Mn-2**, con dcype (**Mn-3**) y dppe (**Mn-4**), mostraron conversiones más bajas (Tabla 1, entradas 26 y 27). La menor actividad del precursor con un ligante π -aceptor (**Mn-4**) revela que se requiere un ligante más básico para promover la reacción de semihidrogenación por transferencia. Sin embargo, la prueba con **Mn-3** resalta la relevancia del efecto estérico en el proceso. Ya que los ciclohexilos son sustituyentes más voluminosos que los isopropilos, estos podrían estar obstruyendo la coordinación del alquino al centro metálico y, por lo tanto, obstaculizando su transformación. Además, el precursor *fac*-[Mn(H)(dippe)(CO)₃] (**Mn-5**) presentó una actividad muy baja hacia la semihidrogenación de **1** (Tabla 1, entrada 28), destacando que para el proceso no sólo es necesario un hidruro metálico sino también un sitio de coordinación

disponible. Por último, no se observó conversión en experimentos control con $[\text{Mn}(\text{Br})(\text{CO})_5]$ (Tabla 1, entrada 29) ni en ausencia de precursor catalítico (Tabla 1, entrada 30), demostrando el papel central del catalizador en este proceso.

Notablemente, en las condiciones optimizadas y empleando a **Mn-2** como precursor catalítico, se obtuvieron conversiones del 93% (93:7 *E/Z*) y 92% (93:7 *E/Z*) al usar KOH y NaOH, respectivamente (Tabla 1, entradas 31 y 32). Comparando estos resultados con la conversión utilizando MeONa (Tabla 1, entrada 25), es probable que la menor reactividad esté relacionada con la menor solubilidad de las bases inorgánicas en la mezcla de reacción, derivando en una formación más lenta de la especie catalíticamente activa (*vide infra*).

Adicionalmente, varios potenciales agentes de transferencia fueron analizados (Tabla 1, entradas 33-39), pero únicamente 2-BuOH permitió la reducción de **1** preferente y eficientemente hacia **1a** (Tabla 1, entrada 37), aunque no tan bien como el isopropanol. Los alcoholes terminales (MeOH, EtOH y *n*BuOH) y productos derivados de biomasa (ácido fórmico, etilenglicol y glicerol) no funcionaron como agentes de transferencia competentes para este sistema catalítico. La menor reactividad de los primeros podría estar relacionada con diferencias en los potenciales redox²⁴ o con la mayor reactividad de los compuestos carbonílicos derivados hacia su rehidrogenación. Por su parte, la actividad despreciable de etilenglicol y glicerol es posible que también se relacione con la baja solubilidad de los reactivos y/o la relativamente alta viscosidad del medio.

Finalmente, se realizó la prueba de gota de mercurio y la reacción en presencia de TEMPO, pero no se observó una disminución considerable de la conversión en ambos casos (Tabla 1, entradas 40 y 41). Esto es indicativo de un sistema catalítico homogéneo y un mecanismo no radicalario, respectivamente.²⁵ Además, el que haya disminuido drásticamente la transformación de **1** en

presencia de trifenilfosfina (Tabla 1, entrada 42), una molécula que compite con el sustrato por el sitio de coordinación, es consistente con un mecanismo de esfera interna.^{20b}

5.2 Semihidrogenación por transferencia de alquinos con Mn-2 como precursor catalítico e *i*PrOH como fuente de hidrógeno

Con el fin de evaluar la versatilidad del sistema, se probaron distintos alquinos a las condiciones optimizadas, obteniendo de modestas a buenas conversiones y estereoselectividades con alquinos internos (Tabla 2). De manera general, los alquinos deficientes en densidad electrónica presentaron una mayor conversión que aquellos con grupos electrodonadores, sin embargo, su conversión fue limitada por su menor capacidad coordinante.

De la reacción con 4-(feniletinil)benzaldehído, los respectivos alquenos fueron los productos principales (Tabla 2, **2a**). Alrededor del 6% correspondió al producto de reducción del aldehído y otro 20% al producto de condensación aldólica entre el sustrato y la acetona derivada de la deshidrogenación del isopropanol (Figura A22).

No se observó defluorinación en la prueba con 1,2,3-trifluoro-4-(feniletinil)benceno, pero sí una menor estereoselectividad en el proceso (en comparación a **1a**, Tabla 2); esta última mejoró al aumentar el tiempo de reacción a 16 horas (Tabla 2, **3a**). Los cambios en estereoselectividad podrían estar relacionados con la menor densidad electrónica disponible para la coordinación del alqueno *cis* formado inicialmente o al posible impedimento estérico del fluoruro más cercano al alqueno. De manera similar a este alquino fuertemente desactivado inductivamente, se esperaba una conversión parecida al tener una desactivación por resonancia. Sin embargo, se obtuvo una

semihidrogenación casi despreciable al usar 1-nitro-4-(feniletinil)benceno como sustrato (Tabla 2, **4a**). Una pequeña cantidad (2%) de la respectiva amina fue identificada en el crudo de la reacción (Figura A34), lo que podría estar impidiendo el avance de la reacción mediante una competitividad por el sitio de coordinación. Además, la reducción del grupo nitro podría estar degradando el catalizador, inhibiendo el proceso de semihidrogenación por transferencia.

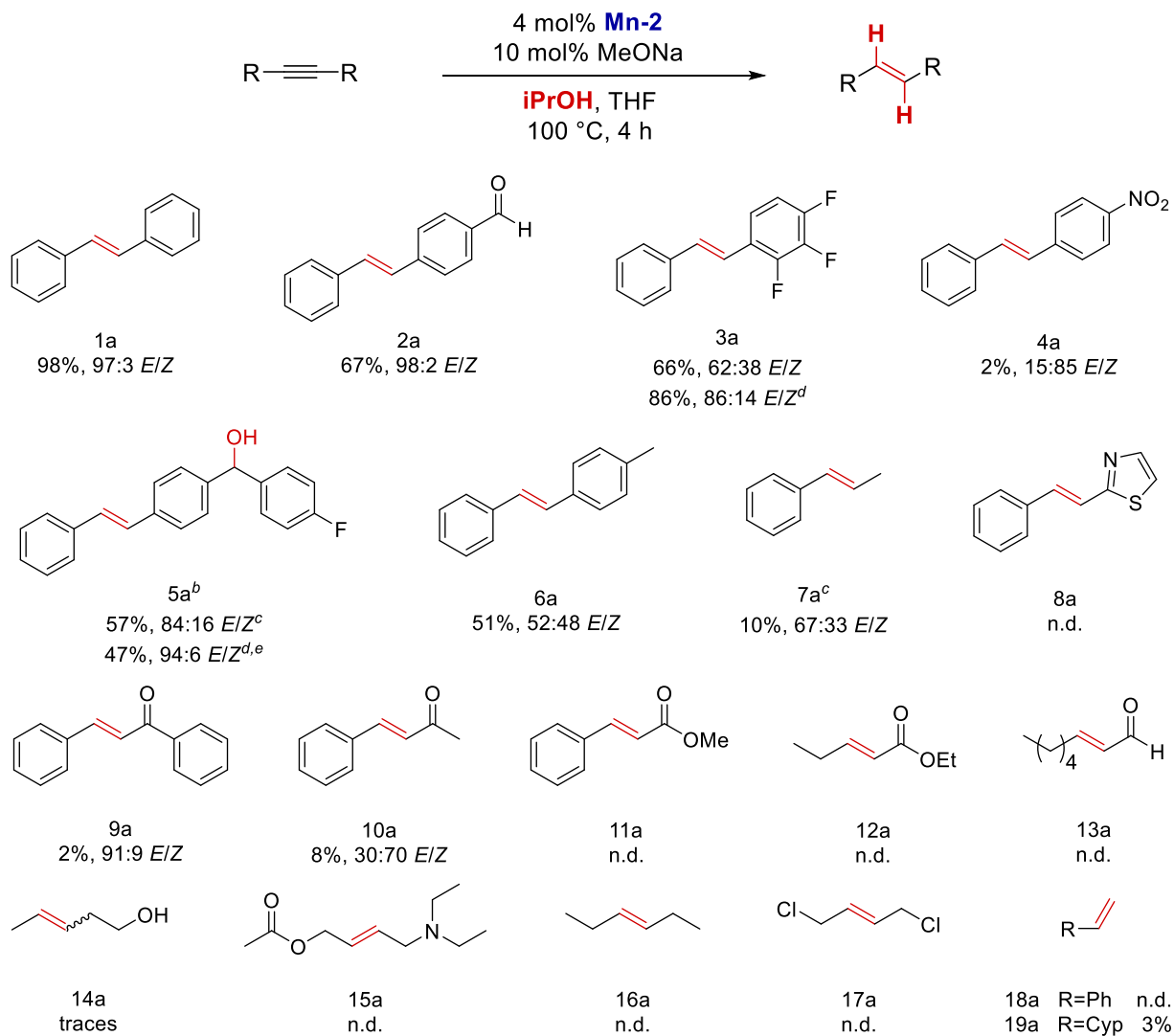
A pesar de que la conversión total de la 4-fluoro-4'-(feniletinil)-benzofenona fue del 96% después de 8 horas, sólo el 57% correspondía al producto de la hidrogenación del alquino y la cetona (Tabla 2, **5a**). En el resto de los productos detectados se encontraban los de la reducción parcial del alquino (21%, 92:8 *E/Z*) y el alcohol derivado de la reducción de la cetona (18%). Aunque la estereoselectividad del proceso aumentó a 16 h de reacción, también se observó una cantidad considerable (49%) del producto de defluorinación y sobre-hidrogenación del alquino.

Un alquino diarílico ligeramente más rico en densidad electrónica fue moderadamente semihidrogenado (Tabla 2, **6a**) a las condiciones óptimas para el difenilacetileno, lo que podría ser indicativo de la inserción migratoria del hidruro como el paso limitante de la reacción. Lo mismo podría estar ocurriendo en el caso del alquino interno arílico-alquílico (Tabla 2, **7a**), aunado a la presencia de un alquino terminal en la materia prima, lo que probablemente impide la reacción de reducción (como se explicará más adelante).

Se evaluó el proceso con un alquino arílico-heterocíclico como sustrato, sin obtenerse conversión hacia algún producto (Tabla 2, **8a**). Esta ausencia de hidrogenación podría estar relacionada con la presencia de azufre y nitrógeno como elementos potencialmente coordinantes que compiten con el alquino por la interacción con el centro metálico. Asimismo, las propiedades electrónicas del sustrato podrían estar influyendo en la reactividad. Ya que el tiazol es más rico en densidad

electrónica que un fenilo, esto podría estar modificando la aceptación del alquino hacia la inserción migratoria del hidruro.

Tabla 2. Semihidrogenación por transferencia de alquinos con *i*PrOH como fuente de hidrógeno y **Mn-2** como precursor catalítico.^a



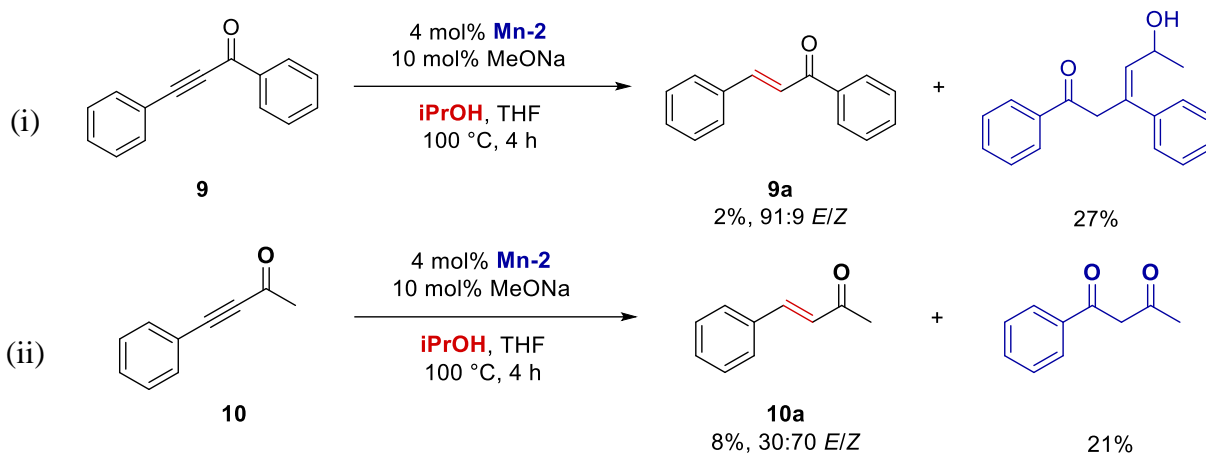
^a Condiciones de reacción: alquino (0.224 mmol), **Mn-2** (4.3 mg, 0.009 mmol), MeONa (1.2 mg, 0.022 mmol), THF (1 mL), *i*PrOH (1 mL). Conversiones y estereoselectividades fueron determinados por CG-EM. ^b 2 mL de THF. ^c Tiempo de reacción: 8 h. ^d Tiempo de reacción: 16 h. ^e Se observó el producto de defluorinación y sobrerreducción del alquino (49%).

Debido a que las condiciones de reacción fueron constantes y se obtuvieron menores conversiones para los alquinos estructuralmente parecidos, pero más ricos en densidad electrónica, por lo cual se propone que la inserción migratoria del hidruro sea el paso limitante de la reacción. La menor actividad de los alquinos más ricos en densidad electrónica hacia su semihidrogenación (*e.g.*, alquinos diarílicos con grupos electrodonadores y alquinos dialquílicos) también ha sido informada para otros procesos homogéneos de semihidrogenación.²⁶

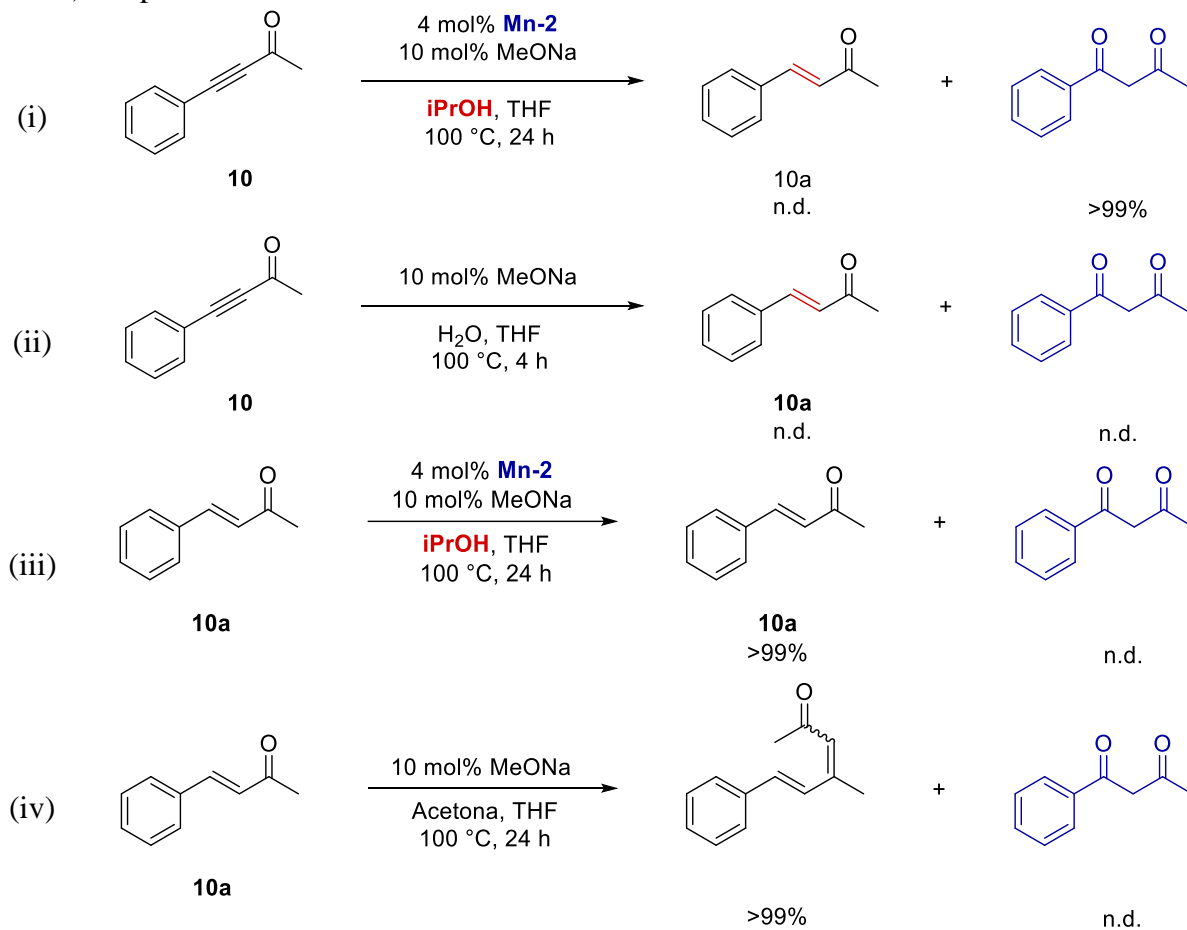
Dos α -ceto alquinos fueron ligeramente semihidrogenados bajo las condiciones óptimas (Tabla 2, **9a** y **10a**). No obstante, compuestos 1,3-dicarbonílicos y derivados (por condensación con acetona) fueron detectados como los productos mayoritarios (Esquema 5a). Esto es probable que ocurra debido a la formación de agua *in situ* por la autocondensación de la acetona (productos detectados en la mezcla de reacción de la optimización; Figura A16). Después de 24 h de reacción, el compuesto 1,3-dicarbonílico derivado de la 4-fenil-3-butin-2-ona fue el único producto detectado en la mezcla de reacción (Esquema 5b, i). Con el fin de determinar si la hidratación de estos alquinos era catalizada por alguna especie de manganeso presente en la mezcla de reacción, el sustrato fue calentado en presencia de agua y base, sin la adición de un precursor de Mn, pero no se detectó ningún producto de hidratación (Esquema 5b, ii). Se realizaron experimentos adicionales empleando **10a** como sustrato, pero no se observó conversión en presencia ni ausencia de **Mn-2** (Esquema 5b, iii y iv).

Los ésteres α,β -insaturados no fueron reducidos de forma alguna (Tabla 2, **11a** y **12a**), sino únicamente transformados hacia sus respectivos ésteres de isopropilo. Esto era de esperarse debido a la presencia de una base y un exceso de *i*PrOH, lo que promueve la transesterificación.

a) Hidratación de α -ceto alquinos



b) Experimentos control



Esquema 5. Hidratación de α -ceto alquinos catalizada por manganeso hacia la formación de compuestos 1,3-dicarbonílicos y derivados.

No se observó hidrogenación en las pruebas con 2-octinal (Tabla 2, **13a**) y 1-acetoxi-4-dietilamino-2-butino (Tabla 2, **15a**), y sólo se detectaron trazas de producto en el caso con 3-pentin-1-ol (Tabla 2, **14a**). La ausencia de reactividad de estos alquinos puede estar relacionada con efectos estéricos, la presencia de grupos funcionales potencialmente coordinantes que compitan con el alquino por la interacción con el centro metálico, y/o propiedades electrónicas en el alquino (*i.e.*, más ricos en densidad electrónica que los diarílicos por efecto inductivo de los sustituyentes) que lo vuelven menos susceptible a la inserción migratoria del hidruro. Del mismo modo, esto último es probable que sea la razón por la que no se observó hidrogenación en alquinos dialquílicos (Tabla 2, **16a** y **17a**), resaltando que la presencia de dos cloruros no parece generar la suficiente deficiencia electrónica como para promover la reducción del alquino.

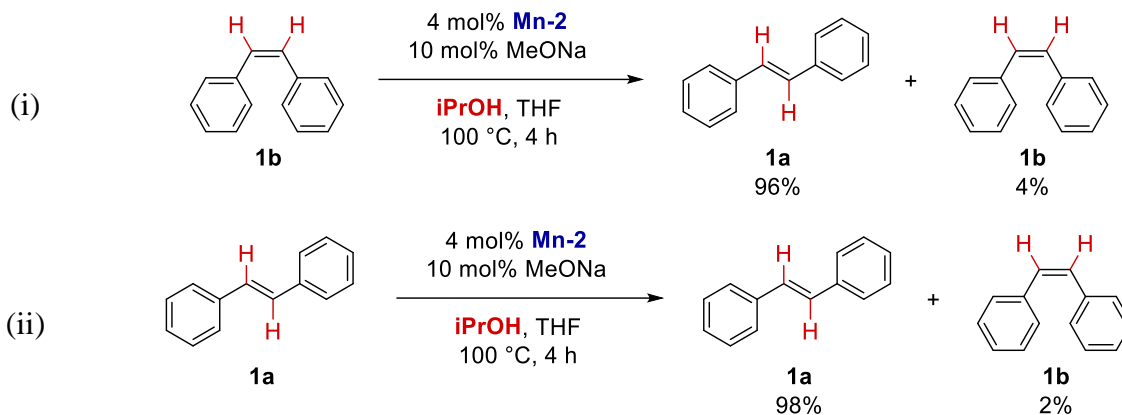
Alquinos terminales, tanto arílicos como alquílicos, no fueron convertidos exitosamente hacia sus respectivos alquenos (Tabla 2, **18a** y **19a**), sin embargo, se observaron productos de dimerización (Figuras A96 y A99). Este tipo de reactividad, empleando un precursor de Mn(I) y dippe, fue publicado recientemente por Kirchner y colaboradores.²¹ⁱ La favorecida formación de los productos de acoplamiento podría estar relacionada con un incremento en la acidez del alquino terminal después de su coordinación y la presencia de una base en el medio de reacción, cuya reacción podría estar conduciendo hacia la formación de diferentes especies de Mn inactivas hacia la hidrogenación de alquinos por transferencia. Adicionalmente, los productos de dimerización y acoplamiento fueron observados en la reacción con 2-octinal, que contenía 1-heptino en la materia prima (Figura A81).

5.3 Propuesta mecanística para la semihidrogenación por transferencia de alquinos con Mn-2 como precursor catalítico e *i*PrOH como fuente de hidrógeno

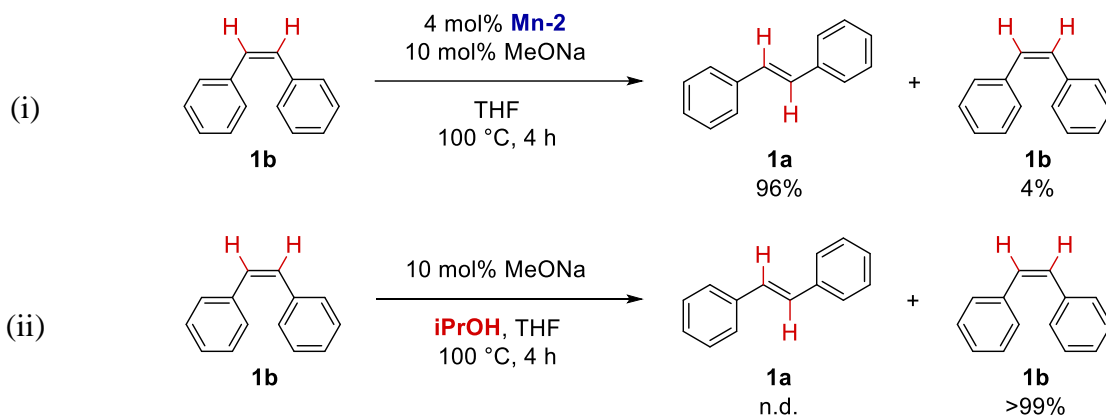
Como se explicó anteriormente, las últimas tres entradas de la Tabla 1 indican un proceso homogéneo, no radicalario, de esfera interna. Por lo tanto, para que esta última característica se cumpla, es necesaria la disociación de una molécula de CO para permitir la coordinación simultánea del hidruro y el alquino al centro de Mn(I). No se encontró evidencia de la adición de CO en ninguna estructura, por lo que se piensa que se encuentra únicamente como una especie discreta, disuelta o liberada del medio de reacción. Adicionalmente, el resultado de la prueba con PPh₃ sugiere la formación inicial del *cis*-estilbena, ya que **1b** fue obtenida en mayor proporción que **1a**.

De la reacción modelo con difenilacetileno, se realizaron experimentos independientes a diferentes tiempos para determinar su perfil cinético y se observó que tiempos más largos sólo favorecerían la isomerización de estilbena, de **1b** a **1a** (Figura A103). De los experimentos iniciales con **Mn-1**, se observó que la relación 97:3 de **1a/1b** se mantenía después de 18 h (Tabla 1, entrada 20), sugiriendo que la estereoselectividad final del proceso está controlada por una condición de equilibrio. Esto fue posteriormente demostrado mediante experimentos independientes con *cis*- y *trans*-estilbena. Empleando **1b** como sustrato (Esquema 6a, i), se confirmó la isomerización del alqueno (*E*) formado inicialmente. Sin embargo, la prueba con **1a** mostró la reversibilidad de esta reacción (Esquema 6a, ii), siendo congruente con la distribución de isómeros obtenida incluso a largos tiempos de reacción. En las condiciones optimizadas, **1b** también fue isomerizado en ausencia de *i*PrOH (Esquema 6b, i), pero no de **Mn-2** (Esquema 6b, ii). Esto último resalta el papel principal del Mn en la isomerización de alquenos.

a) Isomerización de estilbeno



b) Experimentos control para la isomerización



Esquema 6. Experimentos selectos para la isomerización de alquenos.

En cuanto a las propiedades electrónicas necesarias en el catalizador, un donador fuerte es necesario como ligante (Tabla 1, entradas 24–29). Es probable que esto esté relacionado con el hecho de que la β -eliminación de hidruro está favorecida en centro metálicos ricos en densidad electrónica.²⁷ El proceso general de semihidrogenación por transferencia fue perjudicado al emplear a **Mn-4** como precursor catalítico, lo que podría estar relacionado con la menor formación de la especie de Mn-hidruro o a la interacción desfavorecida entre el metal y el alquino (en comparación a **Mn-2**).

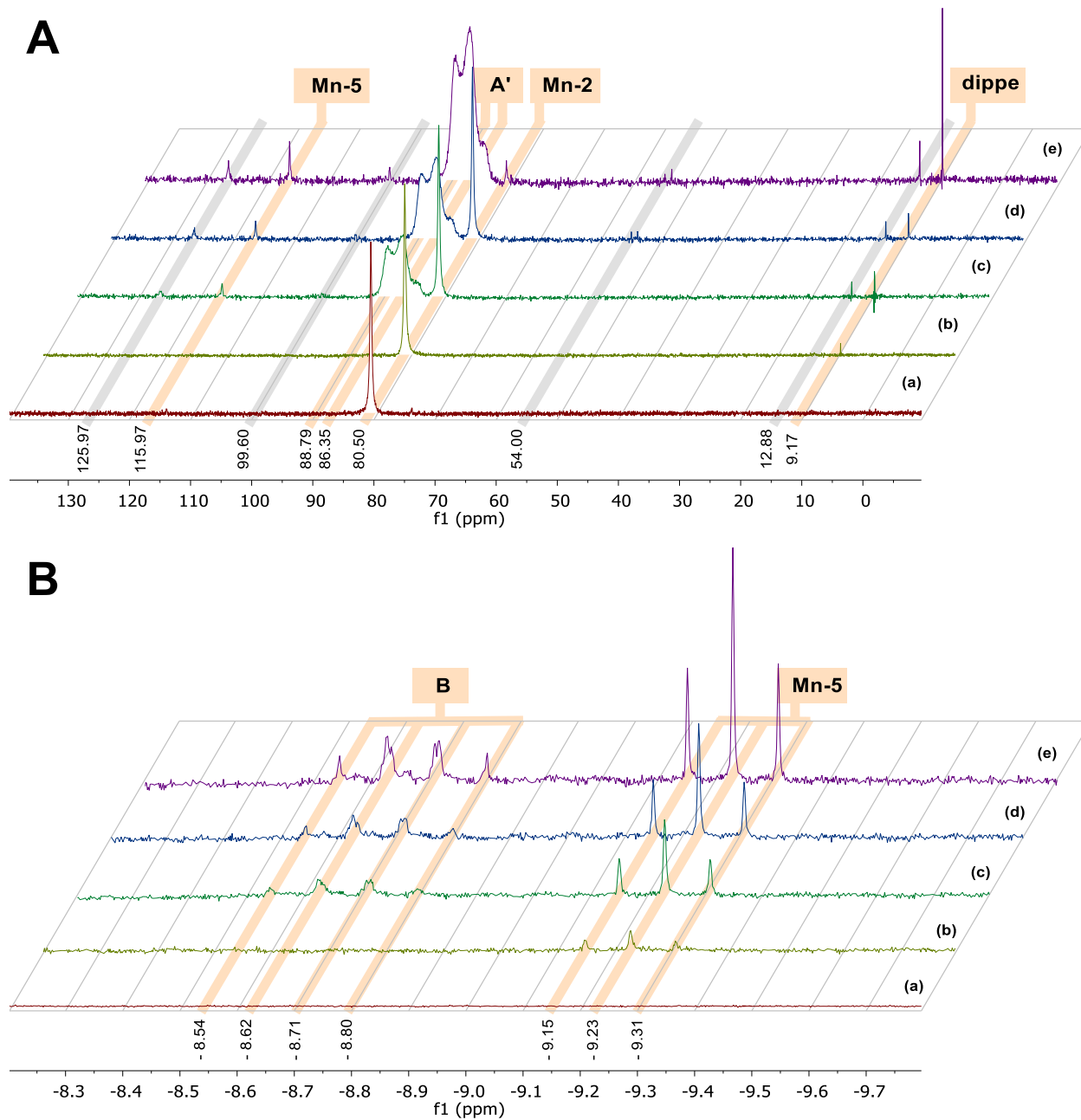
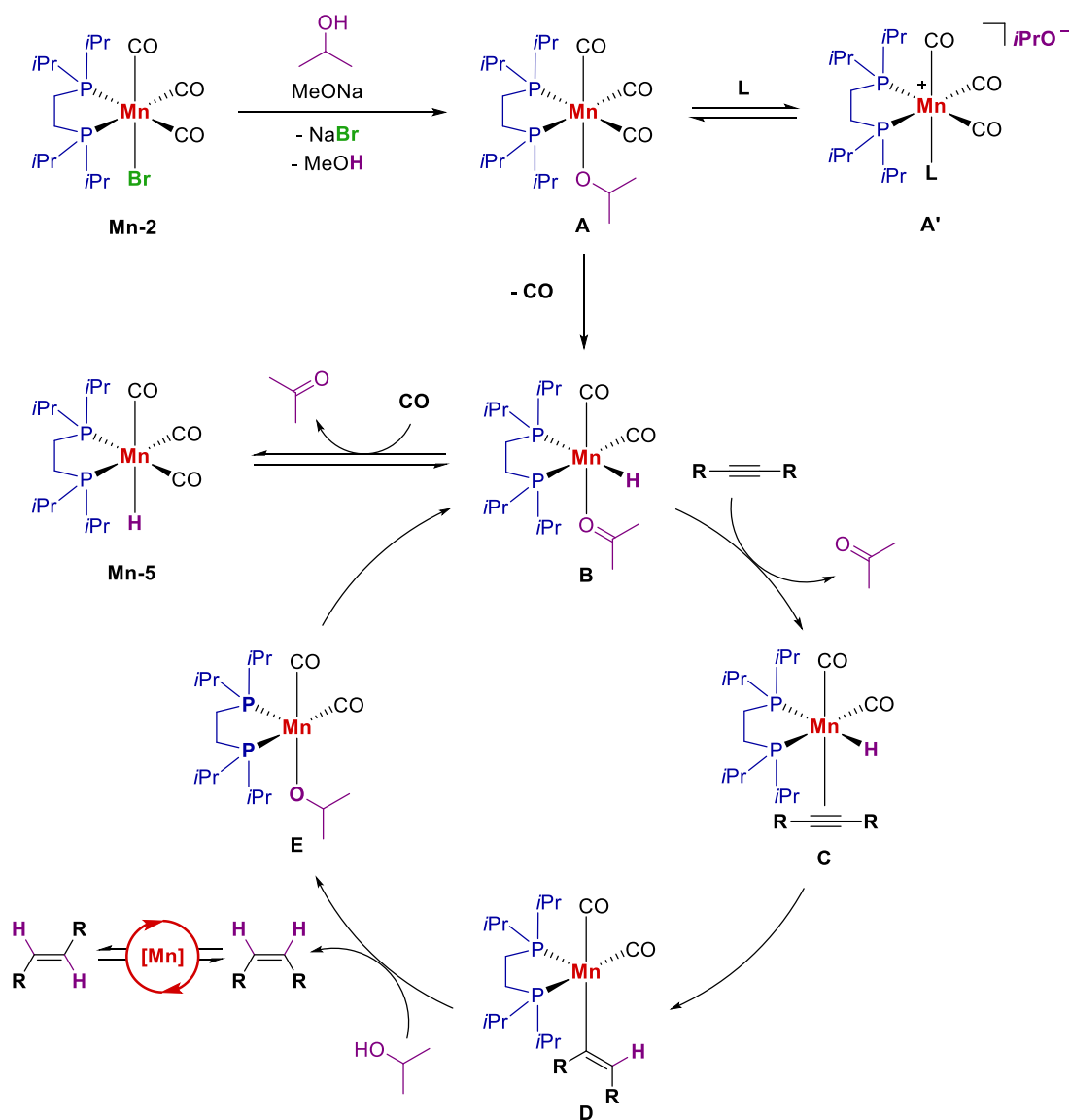


Figura 7. Especies propuestas e identificadas en el seguimiento por RMN de la semihidrogenación por transferencia de **1** con *i*PrOH y **Mn-2** como precursor catalítico. **(A)** RMN-³¹P{¹H} (243 MHz, THF-*d*₈). **(B)** RMN-¹H (600 MHz, THF-*d*₈), zona de hidruros metálicos. **(a)** **Mn-2** e *i*PrOH; **(b)** **Mn-2**, *i*PrOH y MeONa; **(c)** **b** después de calentar a 70 °C por 30 min; **(d)** **c** después de adicionar **1**; **(e)** **d** después de calentar a 70 °C por 30 min. La relación molar final de **Mn-2**, *i*PrOH, MeONa y **1** fue 1:4:2:1.

El isopropanol presentó la mayor actividad como agente de transferencia para el sistema catalítico en cuestión (*vide supra*). Aunque la acetona es el producto directo esperado de la deshidrogenación del alcohol, ésta no fue observada. En cambio, sí fue detectado el producto de su autocondensación aldólica y la forma reducida de éste (Figura A16). La condensación de la acetona es inevitable debido a la presencia de un medio de reacción básico, mientras que la reducción del producto carbonílico resultante concuerda con lo observado en la Tabla 2 (Entrada 5).

Como se mencionó antes, se detectó una baja conversión en ausencia de base (Tabla 1, entrada 19). Esta observación concuerda con lo informado anteriormente en el grupo para la hidrogenación por transferencia de nitrilos, empleando **Mn-2** como precursor y 2-BuOH como fuente de hidrógeno.^{23d} En este sentido, se propone que la base promueve la metátesis entre el alcohol y el precursor para producir bromuro de sodio (en forma de precipitado) y la coordinación del alcóxido (Esquema 7, de **Mn-2** a **A**). Subsecuentemente, ocurre una β -eliminación de hidruro para formar la propuesta especie catalíticamente activa (Esquema 7, de **A** a **B**).

El monitoreo por RMN-¹H de la reacción modelo exhibió la formación *in situ* del complejo *fac*-[Mn(H)(dippe)(CO)₃] (**Mn-5**) en la disolución de **Mn-2**, *i*PrOH y MeONa (Figura 7B, **b**) (señal característica en $\delta_{\text{H}} -9.23$, t, $^2J_{\text{HP}} = 48$ Hz).^{23b} Esto fue posteriormente confirmado con la aparición de su señal característica en RMN-³¹P{¹H} ($\delta_{\text{P}} 115.97$) después de calentar (Figura 7A, **c**). Como se muestra en la Tabla 1 (Entrada 28), a las condiciones optimizadas, **Mn-5** no es un precursor eficiente para la semihidrogenación de **1** por transferencia. Debido a su menor actividad, **Mn-5** puede ser asociado a una especie fuera del ciclo catalítico, que requiere una futura conversión hacia la especie catalíticamente activa. Por lo tanto, su formación corresponde a una ruta de desactivación del catalizador (Esquema 7, de **B** a **Mn-5**).



Esquema 7. Mecanismo propuesto para la semihidrogenación por transferencia de alquinos con *i*PrOH como fuente de hidrógeno y **Mn-2** como precursor catalítico.

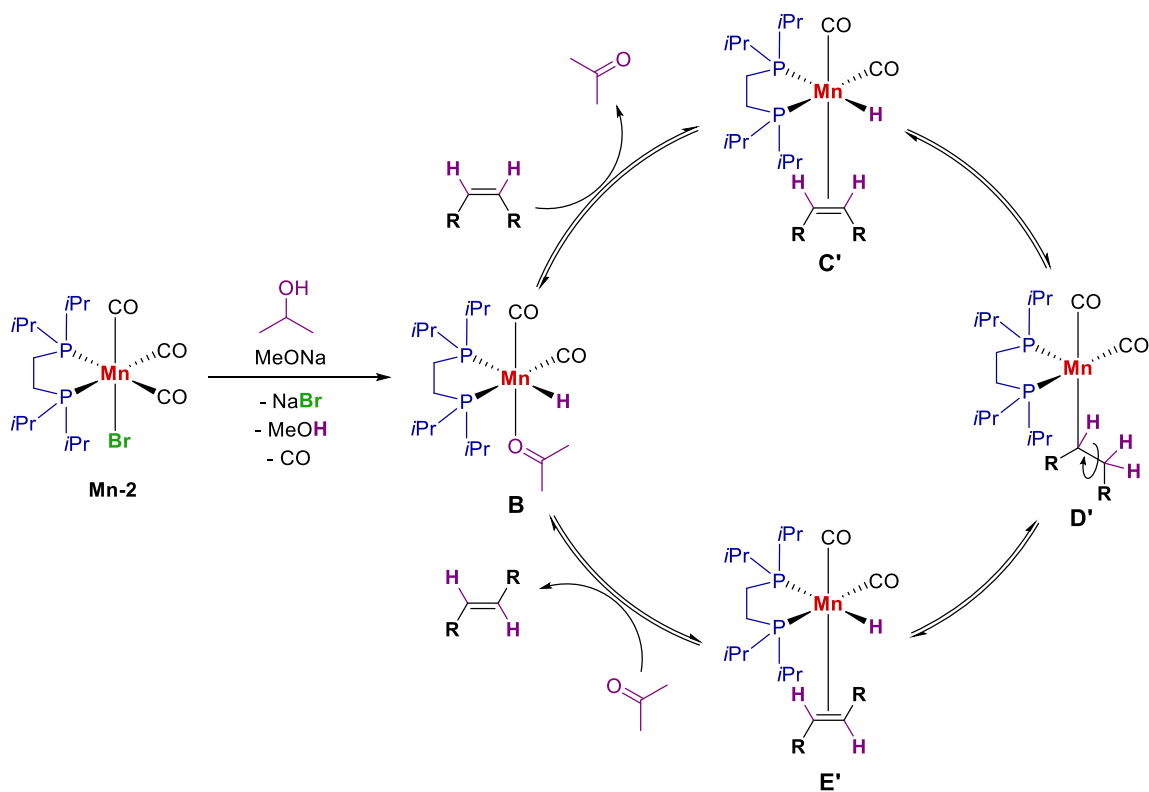
Después de calentar a 70 °C, al menos otro hidruro metálico puede ser observado en la mezcla con **Mn-2**, *i*PrOH y MeONa (Figura 7B, c). Posteriormente, esta señal aumentó en intensidad y fue caracterizada como un doble de dobles (dd) centrado en $\delta_{\text{H}} -8.67$, con $^2J_{\text{HP}} = 105, 50$ Hz (Figura 7B, e). Ya que la diferencia entre los valores de las $^2J_{\text{HP}}$ es considerable (alrededor de 55 Hz), esto

puede ser indicativo de que el hidruro se encuentra en una posición ecuatorial, resultando en acoplamientos distintos entre el ^1H y los $^{31}\text{P}_{cis}$ y $^{31}\text{P}_{trans}$. Esta señal podría ser asociada con la especie catalíticamente activa, análoga a la documentada anteriormente en el grupo para la hidrogenación por transferencia de nitrilos (Esquema 7, **B**).^{23d} Posiblemente, análogos de este complejo (con otra molécula neutra coordinante en lugar de la acetona) presentan el mismo perfil en desplazamientos químicos similares, resultando en el traslape y poca definición de las señales (en comparación al triplete observado para **Mn-5**). De acuerdo con la estructura propuesta para **B**, debido al acoplamiento entre los fósforos no equivalentes de la dippe, se esperaría ver señales dobleteadas en el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la misma muestra, pero no fue así. No obstante, es probable que éstas estén siendo ocluidas por las señales anchas en torno a δ_{P} 87.

Por lo menos dos señales anchas aparecieron en δ_{P} 85–89 después de calentar la mezcla que contenía **Mn-2**, *i*PrOH y MeONa (Figura 7A, **c**). Estos desplazamientos químicos son comunes para especies del tipo *fac*- $[\text{Mn}(\text{L})(\text{dippe})(\text{CO})_3]^+$ en THF-*d*₈ (L = PhCN, H₂O, y 2-BuOH).^{23a,b,d} Por ende, estas señales podrían derivar de los aductos formados con cualquier especie neutra coordinante en disolución, como THF, *i*PrOH, MeOH, y acetona (Figura A110, **c**. Señal característica de la acetona: δ_{H} 2.04, s), con isopropóxido como contraión (Esquema 7, **A'**).

La señal para **Mn-2** (δ_{P} 80.5) únicamente desapareció considerablemente hasta después de adicionar el alquino y calentar (Figura 7A, **e**), sugiriendo que su transformación hacia la especie catalíticamente activa (Esquema 7, **B**) es promovida por la irreversibilidad de la inserción migratoria de hidruro en el alquino (Esquema 7, de **C** a **D**), que se ha propuesto como el paso determinante del sistema catalítico.

A pesar de la presencia de dippe libre (δ_P 9.17) en el medio de reacción (Figura 7A), su relevancia en el proceso no puede ser despreciada ya que no se detectó conversión en el experimento control sin ligante, empleando sólo $[\text{Mn}(\text{Br})(\text{CO})_5]$ como precursor (Tabla 1, entrada 29). En consecuencia, la disociación de la fosfina, junto con la formación *in situ* de **Mn-5**, se asocian a rutas de degradación del catalizador, justificando la necesidad de cargas catalíticas relativamente altas para observar desempeños eficientes.



Esquema 8. Mecanismo propuesto para isomerización reversible de alquenos en presencia de *iPrOH* y **Mn-2** como precursor catalítico.

Habiendo demostrado la reversibilidad de la isomerización de alquenos (Esquema 6), se espera que en presencia de *iPrOH* el proceso ocurra de manera similar a lo informado para otros sistemas molecularmente definidos de esfera interna.^{15a,c,22a} En primer lugar, se propone la formación de la

especie catalíticamente activa (**B**), en la que hay un intercambio de ligante, seguido de una inserción migratoria de hidruro, el rearreglo del fragmento alquílico y una β -eliminación de hidruro. En el Esquema 8 se presenta la propuesta mecanística para este proceso.

6. Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron complejos del tipo $fac\text{-[Mn(X)(R}_2\text{P(CH}_2\text{)}_2\text{PR}_2\text{)(CO)}_3\text{]}$ ($X = \text{H, Br,}$ y OTf ; $R = i\text{Pr}$ (dippe), Cy (dcype), y Ph (dppe)). Se evaluó su actividad como precursores catalíticos en la semihidrogenación por transferencia de difenilacetileno, obteniendo la reducción quimio- y estereoselectiva hacia *trans*-estilbeno en presencia de $fac\text{-[Mn(OTf)(dippe)(CO)}_3\text{]}$ (**Mn-1**) y $fac\text{-[Mn(Br)(dippe)(CO)}_3\text{]}$ (**Mn-2**). Por tener una ruta sintética más sencilla, **Mn-2** fue elegido como el precursor catalítico óptimo. Específicamente, se empleó isopropanol como fuente de hidrógeno y MeONa como promotor de la reacción. El uso de otras bases (como *t*BuOK, K_2CO_3 , KOH y NEt_3 , entre otras) y diferentes donadores de hidrógeno (por ejemplo, EtOH, HCO_2H , 2-BuOH y etilenglicol, entre otros) resultó en conversiones y estereoselectividades menores. Se propone que esto esté relacionado principalmente con problemas de solubilidad (que derivan en la formación más lenta de la especie catalíticamente activa) y/o diferencias en los potenciales redox de los agentes de transferencia.

De manera general, al evaluar este sistema catalítico (basado en **Mn-2**, *i*PrOH y MeONa) con diversos alquinos, se observó una mejor conversión y estereoselectividad (hacia alquenos (*E*)) en los internos diarílicos deficientes en densidad electrónica. No se observó actividad en alquinos terminales, dialquílicos, ni en aquellos con grupos funcionales potencialmente coordinantes (*e.g.*, heterociclos y aminas). Notablemente, se detectó la hidratación catalizada por manganeso de α -ceto alquinos, obteniendo compuestos 1,3-dicarbonílicos y derivados.

La menor actividad del precursor $fac\text{-[Mn(Br)(dppe)(CO)}_3\text{]}$ (**Mn-4**) indica que es necesario un ligante que sea buen donador- σ para promover la reacción de semihidrogenación por transferencia,

mientras que la mayor actividad de los alquinos desactivados sugiere que la inserción migratoria de hidruro es el paso determinante del ciclo catalítico. Estudios mecanísticos sugieren un proceso homogéneo no radicalario de esfera interna, donde la estereoselectividad es controlada por el equilibrio de la isomerización reversible de alquenos. Experimentos selectos, junto con el seguimiento por RMN de la reacción modelo, sugieren la presencia de un hidruro metálico asimétrico como la especie catalíticamente activa. Asimismo, la formación *in situ* de $[\text{Mn}(\text{H})(\text{dippe})(\text{CO})_3]$ (**Mn-5**) y la disociación del ligante (dippe) se proponen como rutas de descomposición del catalizador.

7. Sección Experimental

7.1 Consideraciones generales

A menos que se indique lo contrario, todos los procesos se realizaron empleando técnicas Schlenk en una línea doble de vacío y gas inerte (5×10^{-3} mmHg) o en una atmósfera controlada de argón (Praxair 99.998%) utilizando una caja de guantes MBraunProSP UNILab (H_2O y $\text{O}_2 < 1$ ppm). Todos los reactivos líquidos fueron comprados de grado reactivo y fueron desgasificados antes de usarse. El THF y hexanos (J. T. Baker, grado reactivo) fueron secados y desgasificados utilizando un sistema MB-SPS-800. El isopropanol, etanol y metanol (J. T. Baker, grado reactivo) fueron secados y destilados con magnesio/yodo bajo atmósfera de argón y almacenados en la caja de guantes. El 2-butanol anhidro (Aldrich, 95%) se almacenó en la caja de guantes tal como fue recibido. El etilenglicol (J. T. Baker, 99.9%) y glicerol (Aldrich, $\geq 99.5\%$) fue desgasificado y almacenado en la caja de guantes con malla molecular de 3 Å, 24 h antes de ser usado. El diclorometano (J. T. Baker, 99.5%) fue secado y destilado de hidruro de calcio y almacenado bajo atmósfera inerte. El agua destilada y desionizada se desgasificó y almacenó en un recipiente cerrado en la caja de guantes. Los siguientes alquinos fueron sintetizados de acuerdo a una metodología adaptada:²⁸ 4-(feniletinil)benzaldehído (**2**), 1,2,3-trifluoro-4-(feniletinil)benceno (**3**), 1-nitro-4-(feniletinil)benceno (**4**), 1-metil-4-(feniletinil)benceno (**6**), 2-(feniletinil)tiazol (**8**), 1,3-difenilprop-2-in-1-ona (**9**); el resto de los reactivos fueron comprados de grado reactivo a Aldrich o Strem Chemicals. Los disolventes deuterados (THF- d_8) fueron comprados de Cambridge Isotope Laboratories y fueron almacenados en la caja de guantes con malla molecular de 3 Å, 24 h antes de ser usados. Los análisis de RMN se realizaron a temperatura ambiente con un equipo JEOL de 600 MHz, empleando tubos para muestras sensibles Wilmad® (0.38 mm) equipados con una

válvula J. Young. Para el procesamiento de los espectros de RMN se utilizó el software Mnova (MestreLab Research). Los desplazamientos químicos de ^1H (δ_{H}) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ_{P}) son informados en ppm y referenciados a la señal del protón residual en THF- d_8 (3.58 (s), 1.72 (s)) y un estándar externo de H_3PO_4 (85%), respectivamente. Las constantes de acoplamiento (valores de J) están dados en Hz. Las siguientes abreviaciones fueron usadas para los datos de RMN: s=singulete; d=doblete; t=triplete, dd=doble de dobles. Los análisis de FTIR (ATR) se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (4000-550 cm^{-1}). Las siguientes abreviaciones fueron usadas para los datos de FTIR: s=fuerte. Las determinaciones por CG-EM se llevaron a cabo en un cromatógrafo Agilent 7890A/5975C (columna capilar DB-5 ms, 30 m \times 0.32 mm, He 99.999%). Las mezclas para todas las pruebas catalíticas se realizaron en la caja de guantes.

7.2 Síntesis y caracterización de los complejos de Mn(I)

El $[\text{Mn}(\text{Br})(\text{CO})_5]$ (Strem Chemicals) se purificó por sublimación a presión reducida y fue almacenado en la caja de guantes. El $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (Aldrich) fue almacenado en la caja de guantes a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ sin tratamiento adicional. Los ligantes $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2$ (dcype) y $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (dppe) fueron comprados a Aldrich y almacenados en la caja de guantes tal como se recibieron. El ligante $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PiPr}_2$ (dippe) se sintetizó a partir de $\text{Cl}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCl}_2$ (Aldrich) y una disolución 2.0 M en THF de $i\text{PrMgCl}$ (Aldrich).²⁹ Los siguientes complejos de Mn(I) se sintetizaron con base en lo documentado en la literatura (sólo se muestran las señales características; para más información, consultar los *Anexos*):

fac- $[\text{Mn}(\text{OTf})(\text{dippe})(\text{CO})_3]$ (**Mn-1**)^{23b}. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, THF- d_8): 86.36 (s). FTIR (ATR) $\nu_{\text{C-O}}$ (cm^{-1}): 2021.50 (s), 1958.06 (s), 1895.80 (s).

fac-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (**Mn-2**)^{23a}: ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 80.50 (s). FTIR (ATR) ν_{C-O} (cm⁻¹): 1999.76 (s), 1928.89 (s), 1887.08 (s).

fac-[Mn(Br)(dcype)(CO)₃] (**Mn-3**)^{23d}: ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 73.38 (s). FTIR (ATR) ν_{C-O} (cm⁻¹): 2007.97 (s), 1941.65 (s), 1897.64 (s).

fac-[Mn(Br)(dppe)(CO)₃] (**Mn-4**)³⁰: ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 70.71 (s). FTIR (ATR) ν_{C-O} (cm⁻¹): 2007.45 (s), 1937.54 (s), 1913.63 (s).

fac-[Mn(H)(dippe)(CO)₃] (**Mn-5**)^{23b}: ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 115.97 (s). ¹H NMR (600 MHz, THF-*d*₈) -9.23 (t, ²J_{HP} = 48 Hz). FTIR (ATR) ν_{C-O} (cm⁻¹): 1972.57 (s), 1891.92 (s), 1870.32 (s).

7.3 Procedimiento general para la semihidrogenación por transferencia de alquinos con precursores catalíticos de Mn(I)

Las reacciones se llevaron a cabo en matraces Schlenk equipados con una válvula J. Young y una barra de agitación magnética. A menos que se indique de otra manera, el alquino (0.224 mmol), el precursor de Mn (3-6 mol%) y la base (5-20 mol%) se disolvieron en THF (1-2 mL) y se adicionaron al matraz bajo agitación. Luego, se añadió la fuente de hidrógeno (1-3 mL) y se calentó la mezcla resultante a distintas temperaturas (90-120 °C) en un baño de aceite durante un determinado tiempo (0.5-22 h). Se enfrió la mezcla, se expuso al aire. Se filtró con Celita© 545 y se lavó con 1 mL de THF. Todas las reacciones fueron analizadas y cuantificadas por CG-EM y, finalmente, comparadas con un estándar de *cis*-estilbeno.

7.4 Pruebas de gota de mercurio, TEMPO y PPh₃ para la semihidrogenación por transferencia de difenilacetileno con Mn-2 como precursor catalítico e iPrOH como fuente de hidrógeno

Cada prueba se realizó de forma independiente conforme a lo descrito en el procedimiento general (sección 7.3), pero en presencia de mercurio (40.8 mg, 0.203 mmol), TEMPO (38.5 mg, 0.246 mmol) o PPh₃ (64.5 mg, 0.246 mmol), según fuera el caso.

7.5 Seguimiento por RMN de la semihidrogenación por transferencia de difenilacetileno con Mn-2 como precursor catalítico e iPrOH como fuente de hidrógeno

En la caja de guantes, se disolvieron **Mn-2** (15.0 mg, 0.031 mmol) e iPrOH (7.5 mg, 0.125 mmol) en 1 mL de THF-*d*₈ y se transfirieron a un tubo para muestras sensibles Wilmad® (0.38 mm) equipados con una válvula J. Young (**a**). Después, se agregó MeONa (3.4 mg, 0.062 mmol) a la mezcla de reacción (**b**) y se calentó en un baño de aceite a 70 °C durante 30 min (**c**). Finalmente, se agregó difenilacetileno (**1**) (3.4 mg, 0.062 mmol) a la mezcla de reacción (**d**), seguido de calentamiento en baño de aceite por 30 min (**e**). La relación molar final de **Mn-2**, iPrOH, MeONa y **1** fue 1:4:2:1.

8. Referencias

-
- ¹ (a) R. I. Khusnutdinov, A. R. Bayguzina, U. M. Dzhemilev, *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, 48, 309–348. (b) D. A. Valyaev, G. Lavigne, N. Lugan, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 191–235. (c) J. R. Carney, B. R. Dillon, S. P. Thomas, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3912–3929. (d) M. Garbe, K. Junge, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4344–4362. (e) A. Mukherjee, D. Milstein, *ACS Catal.* **2018**, 8, 11435–11469. (f) P. Schlichter, C. Werlé, *Synthesis*, **2022**, 54, 517–534.
- ² (a) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6621–6686. (b) F. Foubelo, C. Nájera, M. Yus, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2015**, 26, 769–790. (c) D. Baidilov, D. Hayrapetyana, A. Y. Khalimon, *Tetrahedron*, **2021**, 98, 132435. (d) W. Fang, A. Riisager, *Green Chem.* **2021**, 23, 670–688. (e) S. Lau, D. Gasperini, R. Webster, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 14272–14294.
- ³ (a) K. C. K. Swamy, A. S. Reddy, K. Sandeep, A. Kalyani, *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 419–429. (b) D. Decker, H. J. Drexler, D. Heller, T. Breweries, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 6449–6463. (c) D. M. Sharma, B. Punji, *Chem. - Asian J.* **2020**, 15, 690–708.
- ⁴ (a) L. G. Wade Jr. *Química orgánica, Volumen 1*, 7ma ed., Pearson Educación, México, 2011, p. 414–417. (b) J. McMurry, *Química orgánica*, 8va ed., Cengage Learning, México, 2012, p. 335–336.
- ⁵ J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, U. S. A., 2010, p. 51–52
- ⁶ (a) M. A. Stoffels, F. J. R. Klauck, T. Hamadi, F. Glorius, J. Lenker, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 1258–1274. (b) J. Wen, F. Wang, X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 3211–3237.
- ⁷ G. Brieger, T. J. Nestruck, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 567–580
- ⁸ (a) K. Tani, A. Iseki, T. Yamagata, *Chem. Commun.* **1999**, 1821–1822. (b) Y. Wang, Z. Huang, X. Leng, H. Zhu, G. Liu, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4417–4429. (c) C. Wang, S. Gong, Z. Liang, Y. Sun, R. Cheng, B. Yang, Y. Liu, J. Yang, F. Sun, *ACS Omega*, **2019**, 4, 16045–16051. (d) J. Yang, C. Wang, Y. Sun, X. Man, J. Li, F. Sun, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 1903–1906. (e) Z. Huang, Y. Wang, X. Leng, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 4824–4836.
- ⁹ (a) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2143–2147. (b) C. Kohrt, G. Wienhöfer, C. Pribbenow, M. Beller, D. Heller, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 2818–2821. (c) S. Furukawa, A. Yokoyama and T. Komatsu, *ACS Catal.* **2014**, 4, 3581–3585. (d) J. Luo, R. Theron,

L. J. Sewell, T. N. Hooper, A. S. Weller, A. G. Oliver, J. S. McIndoe, *Organometallics*, **2015**, 34, 3021–3028. (e) S. Desai, J. Ye, J. Zheng, M. S. Ferrandon, T. E. Webber, A. E. Platero-Prats, J. Duan, P. Garcia-Holley, D. M. Camaioni, K. W. Chapman, M. Delferro, O. K. Farha, J. L. Fulton, L. Gagliardi, J. A. Lercher, R. L. Penn, A. Stein, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15309–15318.

¹⁰ (a) Y. Shvo, I. Goldberg, D. Czerkie, D. Reshef, Z. Stein, *Organometallics*, **1997**, 16, 133–138. (b) J. Li, R. Hua, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8462–8465. (c) K. Radkowski, B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 52, 355–360. (d) Y. Yamamoto, S. Mori, M. Shibuya, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 12034–12041. (e) M. Leutzsch, L. M. Wolf, P. Gupta, M. Fuchs, W. Thiel, C. Farès, A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 12431–12436. (f) K. N. T. Tseng, J. W. Kampf, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 10378–10381. (g) R. Kusy, K. Grela, *Org. Lett.*, **2016**, 18, 6196–6199. (h) A. Ekebergh, R. Begon, N. Kann, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 2966–2975. (i) M. N. A. Fetzer, G. Tavakoli, A. Klein, M. H. G. Prechtel, *ChemCatChem*, **2021**, 13, 1317–1325.

¹¹ (a) H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.* **1966**, 46, 89–92. (b) P. N. Rylander, *Best Synthetic Methods: Hydrogenation Methods*. Academic Press: Orlando, Florida, 1985. (c) B. M. Trost, R. Braslau, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4657–4660. (d) A. Bacchi, M. Carcelli, M. Costa, A. Leporati, E. Leporati, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 107–120. (e) P. Pelagatti, A. Venturini, A. Leporati, M. Carcelli, M. Costa, A. Bacchi, G. Pelizzi, C. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2715–2721. (f) M. W. van Laren, C. J. Elsevier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 3715–3717. (g) H. Sajiki, S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5109–5111. (h) S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 307, 77–87.

¹² (a) G. Wienhofer, F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4827–4829. (b) D. Srimani, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 14131–14134. (c) M. Kamitani, Y. Nishiguchi, R. Tada, M. Itazaki, H. Nakazawa, *Organometallics*, **2014**, 33, 1532–1535. (d) M. K. Karunananda, N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14598–14601. (e) N. Gorgas, J. Brünig, B. Stöger, S. Vanicek, M. Tilset, L. F. Veiros, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17452–17458. (f) B. J. Gregori, F. Schwarzhuber, S. Pöllath, J. Zweck, L. Fritsch, R. Schoch, M. Bauer, A. J. von Wangelin, *ChemSusChem*, **2019**, 12, 3864–3870.

¹³ (a) R. Barrios-Francisco, J. J. García, *Appl. Catal., A*, **2010**, 385, 108–113. (b) E. Richmond, J. Moran, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 6922–6929. (c) X. Wen, X. Shi, X. Qiao, Z. Wu, G. Bai, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5372–5375. (d) K. Murugesan, C. B. Bheeter, P. R. Linnebank, A. Spannenberg, J. N. H. Reek, R. V. Jagadeesh, M. Beller, *ChemSusChem*, **2019**, 12, 3363–3369. (e) N. O. Thiel, B. Kaewmee, T. T. Ngoc, J. F. Teichert, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 1597–1603. (f) D. J. Hale, M. J. Ferguson, L. Turculet, *ACS Catal.* **2022**, 12, 146–155.

¹⁴ (a) K. Semba, R. Kameyama, Y. Nakao, *Synlett*, **2015**, 26, 318–322. (b) N. O. Thiel, J. F. Teichert, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 10660–10666. (c) E. Korytiaková, N. O. Thiel, F. Pape, J. F. Teichert, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 732–735. (d) C. Chen, Y. Huang, Z. Zhang, X. Q. Dong, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 4612–4615. (e) T. Kaicharla, B. M. Zimmermann, M. Oestreich, J. F. Teichert, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 13410–13413. (f) J. Huang, X. Li, H. Wen, L. Ouyang, N. Luo, J. Liao, R. Luo, *ACS Omega*, **2021**, 6, 11740–11749. (g) L. Duan, K. Jiang, H. Zhu, B. Yin, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 365–369.

¹⁵ (a) K. Tokmic, A. R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13700–13705. (b) B. Raya, S. Biswas, T. V. RajanBabu, *ACS Catal.* **2016**, 6, 6318–6323. (c) S. Fu, N. Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S. P. Luo, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8588–8594. (d) F. Chen, C. Kreyenschulte, J. Radnik, H. Lund, A. E. Surkus, K. Junge, M. Beller, *ACS Catal.* **2017**, 7, 3, 1526–1532. (e) V. G. Landge, J. Pitchaimani, S. P. Midya, M. Subaramanian, V. Madhu, E. Balaraman, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 428–433. (f) K. Li, R. Khan, X. Zhang, Y. Gao, Y. Zhou, H. Tan, J. Chen, B. Fan, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 5663–5666. (g) X. Liu, B. Liu, Q. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 6750–6755. (h) K. Chen, H. Zhu, Y. Li, Q. Peng, Y. Guo, X. Wang, *ACS Catal.* **2021**, 11, 13696–13705. (i) S. Lapointe, D. K. Pandey, J. M. Gallagher, J. Osborne, R. R. Fayzullin, E. Khaskin, J. R. Khusnutdinova, *Organometallics*, **2021**, 40, 3617–3626. (j) H. Alawisi, H. D. Arman, Z. J. Tonzetich, *Organometallics*, **2021**, 40, 1062–1070.

¹⁶ (a) A. Mukherjee, A. Nerush, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. B. David, N. A. Espinosa Jalapa, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4298–4301. (b) K. Das, A. Mondal, D. Pal, D. Srimani, *Org. Lett.* **2019**, 21, 3223–3227. (c) A. Mondal, M. K. Sahoo, M. Subaramanian, E. Balaraman, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 7181–7191.

¹⁷ (a) L. Duarte de Almeida, F. Bourriquen, K. Junge, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, 363, 4177–4181. (b) K. Das, K. Sarkar, B. Maji, *ACS Catal.* **2021**, 11, 7060–7069.

-
- ¹⁸ Q. Q. Zhou, Y. Q. Zou, S. Kar, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *ACS Catal.* **2021**, 11, 10239–10245.
- ¹⁹ S. Elangovan, J. Neumann, J. B. Sortais, K. Junge, C. Darcel, M. Beller, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12641.
- ²⁰ (a) F. Kallmeier, R. Kempe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 46–60. (b) S. Weber, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *ACS Catal.* **2019**, 9, 9715–9720. (c) Y. Wang, L. Zhu, Z. Shao, G. Li, Y. Lan, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17337–17349. (d) V. Papa, Y. Cao, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Nat. Catal.* **2020**, 3, 135–142. (e) S. M. W. Rahaman, D. K. Pandey, O. Rivada-Wheelaghan, A. Dubey, R. R. Fayzullin, J. R. Khusnutdinova, *ChemCatChem*, **2020**, 12, 5912–5918, (f) K. Azouzi, D. A. Valyaev, S. Bastin, J. B. Sortais, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2021**, 31, 100511.
- ²¹ (a) B. Zhou, H. Chen, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1264–1267. (b) R. He, Z.-T. Huang, Q.-Y. Zheng, C. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 126, 5050–5053. (c) L. Shi, X. Zhong, H. She, Z. Lei, F. Li, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7136–7139. (d) N. P. Yahaya, K. M. Appleby, M. Teh, C. Wagner, E. Troschke, J. T. W. Bray, S. B. Duckett, L. A. Hammarback, J. S. Ward, J. Milani, N. E. Pridmore, A. C. Whitwood, J. M. Lynam, I. J. S. Fairlamb, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 12455–12459. (e) X. Yang, C. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 923–928. (f) Z. Yan, C. Zhu, J. Xie, *Synlett*, **2019**, 30, 124–128. (g) A. Brzozowska, V. Zubar, R.-C. Ganardi, M. Rueping, *Org. Lett.* **2020**, 22, 3765 – 3769. (h) Y. Pang, G. Liu, C. Huang, X.-A. Yuan, W. Li, J. Xie, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 12789–12794. (i) S. Weber, L. F. Veiros, K. Kirchner, *ACS Catal.* **2021**, 11, 6474–6483. (j) S. Weber, D. Zobering, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 24488–24492
- ²² (a) A. Brzozowska, L. M. Azofra, V. Zubar, I. Atodiresei, L. Cavallo, M. Rueping, O. El-Sepelgy, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4103–4109. (b) Y. P. Zhou, Z. Mo, M. P. Luecke, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 4780–4784. (c) V. Zubar, J. Sklyaruk, A. Brzozowska, M. Rueping, *Org. Lett.* **2020**, 22, 5423–5428. (d) J. Sklyaruk, V. Zubar, J. C. Borghs, M. Rueping, *Org. Lett.* **2020**, 22, 6067–6071. (e) M. Garbe, S. Budweg, V. Papa, Z. Wei, H. Hornke, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 3994–4001. (f) R. A. Farrar-Tobar, S. Weber, Z. Csendes, A. Ammaturo, S. Fleissner, H. Hoffmann, L. F. Veiros, K. Kirchner, *ACS Catal.* **2022**, 12, 2253–2260.

-
- ²³ (a) J. A. Garduño, A. Arévalo, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2606–2616. (b) J. A. Garduño, J. J. García, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 392–401. (c) S. Weber, B. Stöger, K. Kirchner, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7212–7215. (d) J. A. Garduño, M. Flores-Alamo, J. J. García, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5330–5338. (e) S. Weber, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 5412–5420. (f) S. Weber, J. Brünig, L. F. Veiros, K. Kirchner, *Organometallics*, **2021**, *40*, 1388–1394. (g) S. Kostera, S. Weber, M. Peruzzini, L. F. Veiros, K. Kirchner, L. Gonsalvi, *Organometallics*, **2021**, *40*, 1213–1220. (h) S. Weber, M. Glavic, B. Stöger, E. Pittenauer, M. Podewitz, L. F. Veiros, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17825–17832.
- ²⁴ T. Fuchigami, S. Inagi, M. Atobe, *Fundamentals and applications of organic electrochemistry: synthesis, materials, devices*, Wiley, India, Apéndice B.
- ²⁵ (a) J. A. Widergren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317–341. (b) S. Fu, Z. Shao, Y. Wang, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11941–11948. (c) N. V. Kulkarni, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 997–1002. (d) V. M. Chernyshev, A. V. Astakhov, I. E. Chikunov, R. V. Tyurin, D. B. Eremin, G. S. Ranny, V. N. Khrustalev, V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2984–2995. (e) A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983–4992. (f) D. H. R. Barton, V. N. Le Gloahec, J. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7483–7486. (g) A. C. Albéniz, P. Espinet, R. López-Fernández, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11278–11279. (h) S. P. Neofotistos, N. V. Tzouras, M. Pauze, E. Gómez-Bengoia, G. C. Vougioukalakis, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 3872–3885. (i) Z. Li, K.-F. Wang, X. Zhao, H. Ti, X.-G. Liu, H. Wang, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5036.
- ²⁶ (a) R. Barrios-Francisco, J. J. García, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 386–393. (b) F. Luo, C. Pan, W. Wang, Z. Ye, J. Cheng, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1399–1403. (c) R. Shen, T. Chen, Y. Zhao, R. Qiu, Y. Zhou, S. Yin, X. Wang, M. Goto, L. B. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17037–17044.
- ²⁷ J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, U. S. A., 2010, p. 402.
- ²⁸ (a) R. E. Islas, J. J. García, *ChemCatChem*, **2017**, *9*, 4125–4131. (b) R. E. Islas, J. J. García, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 1337–1345.
- ²⁹ F. G. N. Cloke, V. C. Gibson, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa and K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 2227–2229.

³⁰ C. Pereira, H. G. Ferreira, M. S. Schultz, J. Milanez, M. Izidoro, P. C. Leme, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, E. E. Castellano, B. S. Lima-Neto, R. M. Carlos, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3735–3744.

ANEXOS

ÍNDICE

ANEXO 1. Caracterización de complejos de Mn y resultados experimentales	1
A1.1. Caracterización de precursores catalíticos de Mn	1
A1.2. Datos experimentales de la optimización de la semihidrogenación por transferencia de difenilacetileno (1)	9
A1.3. Datos experimentales de la semihidrogenación por transferencia de alquinos catalizada por Mn-2	12
A1.4. Resultados de los experimentos selectos para la propuesta mecanística de la semihidrogenación por transferencia de alquinos internos con iPrOH como fuente de hidrógeno y Mn-2 como catalizador	53
ANEXO 2. Publicaciones derivadas del proyecto	59
A2.1. Carteles presentados en congresos internacionales	59
A2.2. Artículos publicados en revistas arbitradas	59

ANEXO 1. Caracterización de complejos de Mn y resultados experimentales

A1.1. Caracterización de precursores catalíticos de Mn

Caracterización de *fac*-[Mn(OTf)(dippe)(CO)₃] (**Mn-1**)

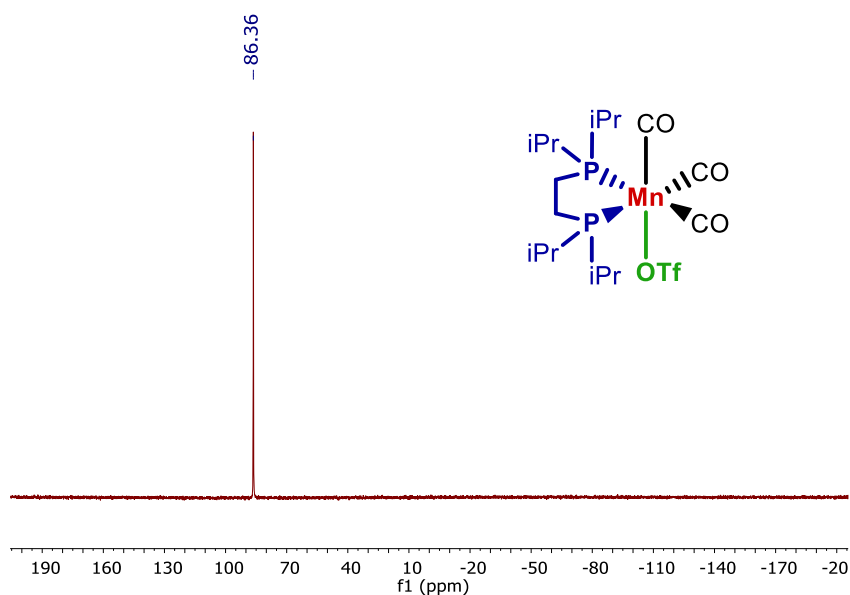


Figura A1. Espectro de RMN ³¹P{¹H} (243 MHz, THF-*d*₈) de **Mn-1**.

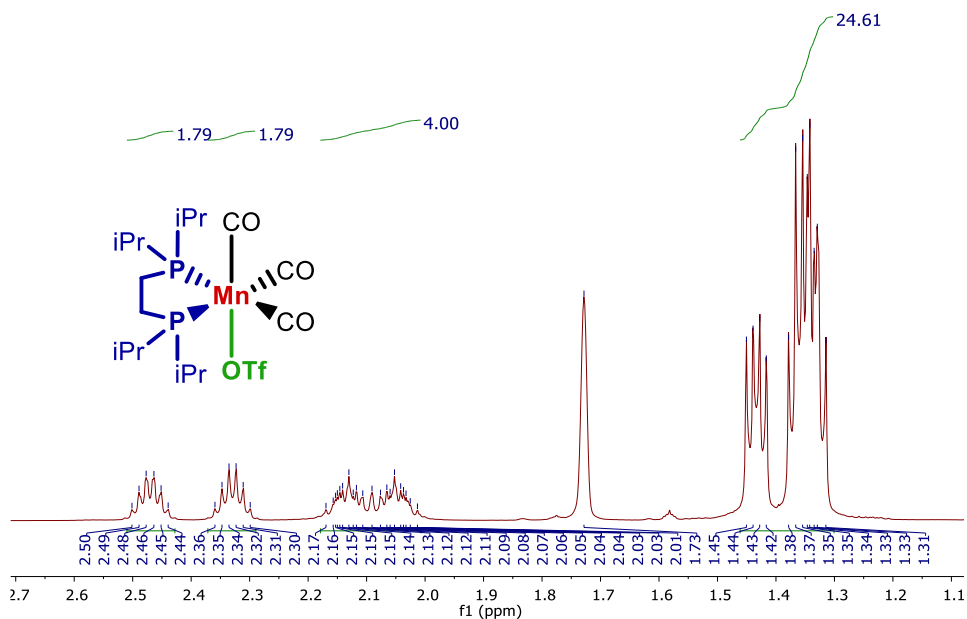


Figura A2. Espectro de RMN ¹H (600 MHz, THF-*d*₈) de **Mn-1**.

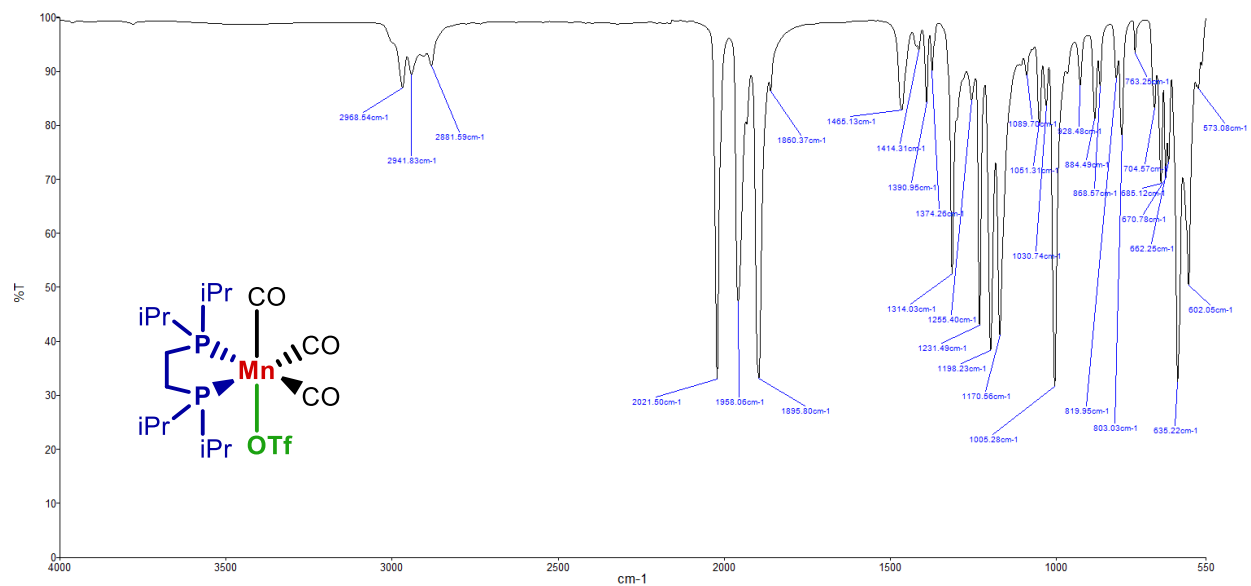


Figura A3. Espectro de FTIR (ATR) de **Mn-1**.

Caracterización de fac-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (Mn-2)

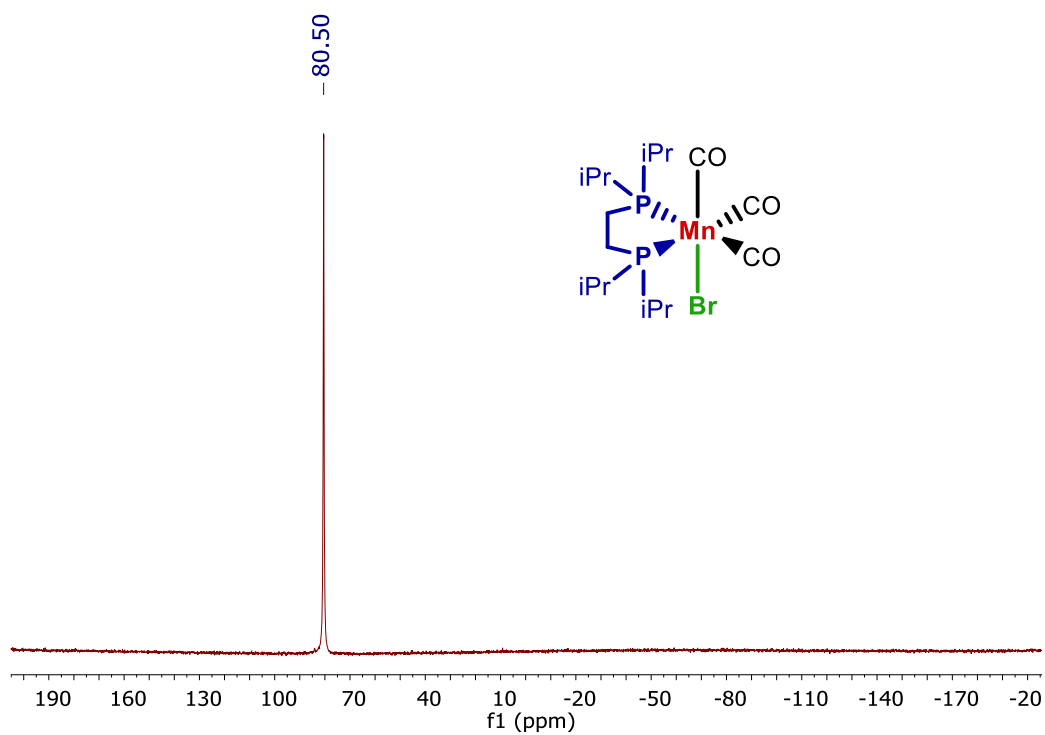


Figura A4. Espectro de RMN ³¹P{¹H} (243 MHz, THF-*d*₈) de **Mn-2**.

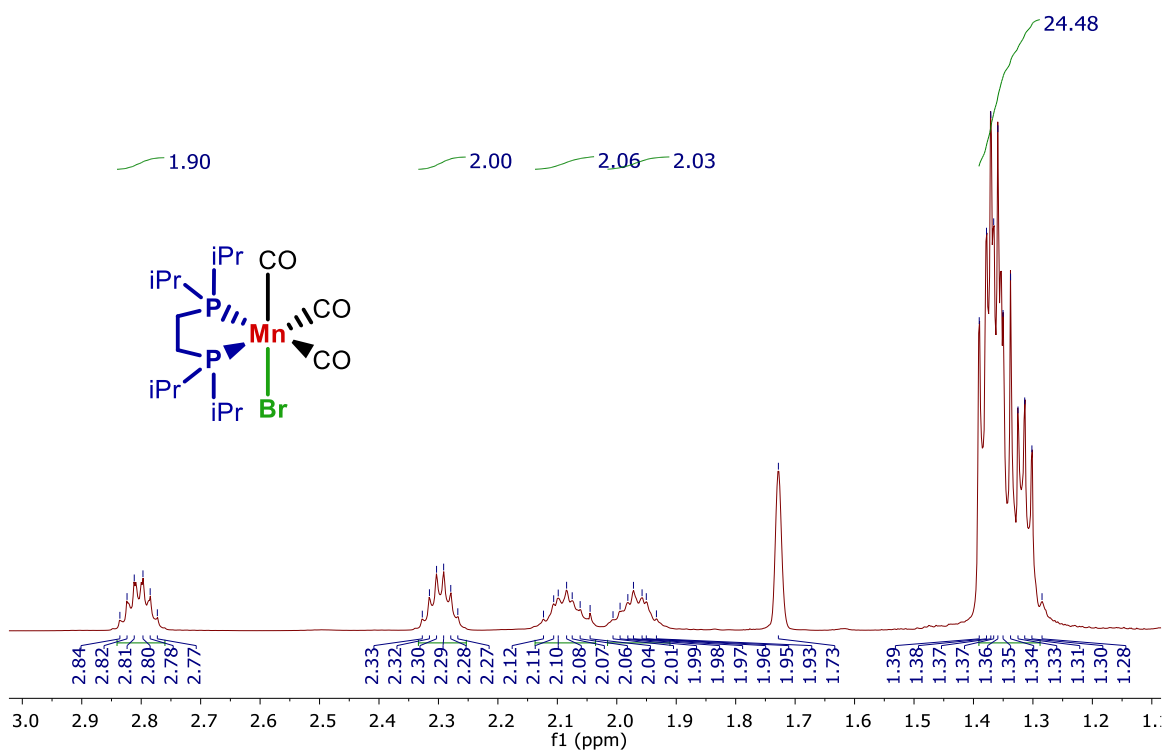


Figura A5. Espectro de RMN ^1H (600 MHz, $\text{THF-}d_8$) de Mn-2.

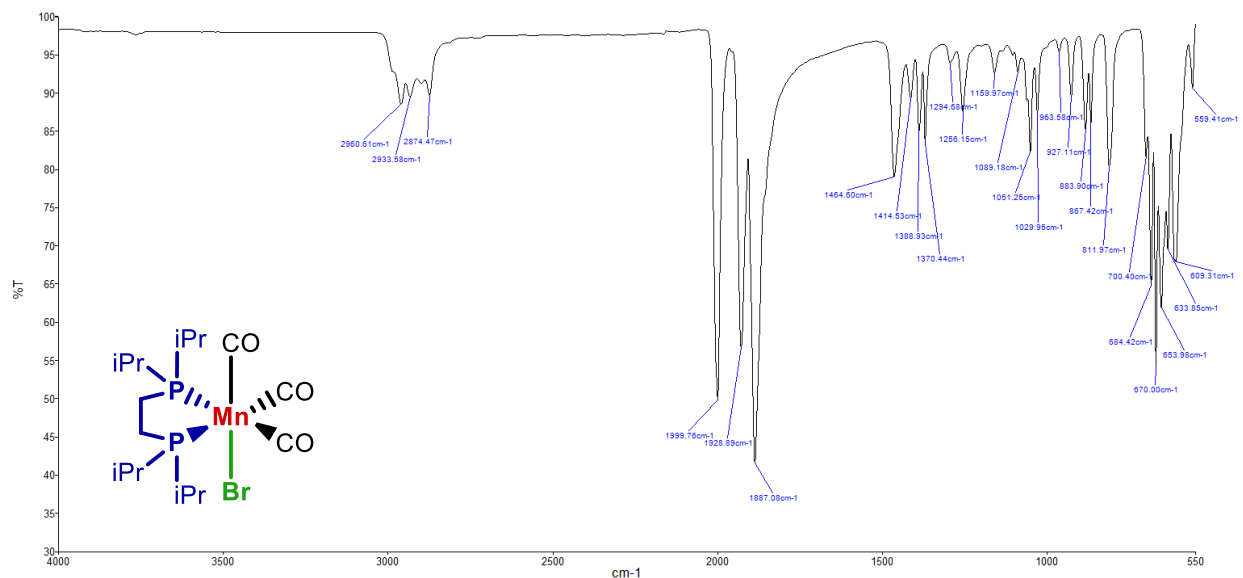


Figura A6. Espectro de FTIR (ATR) de Mn-2.

Caracterización de *fac*-[Mn(Br)(dcype)(CO)₃] (**Mn-3**)

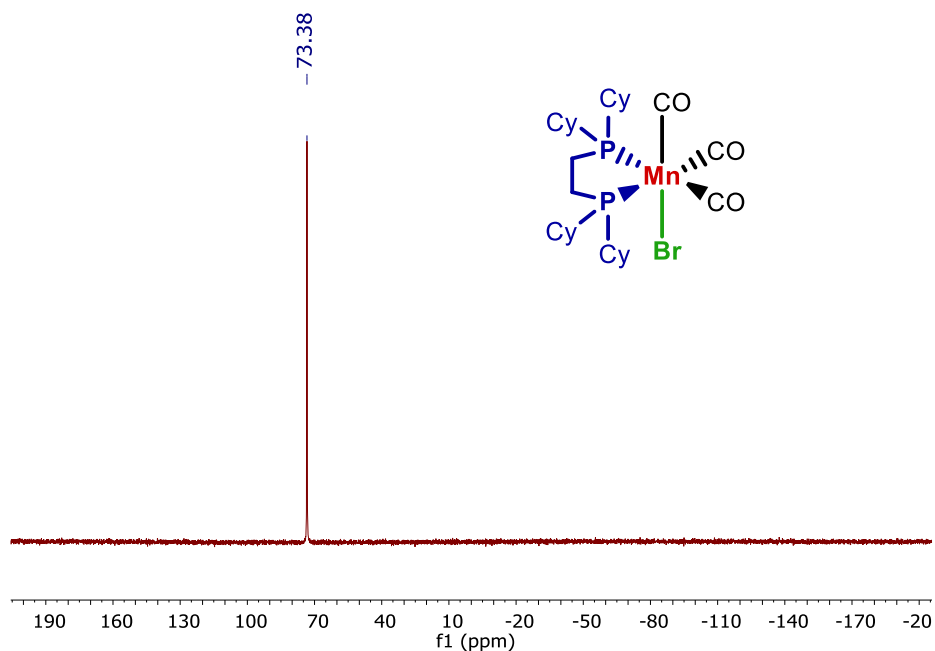


Figura A7. Espectro de RMN ³¹P{¹H} (243 MHz, THF-*d*₈) de **Mn-3**.

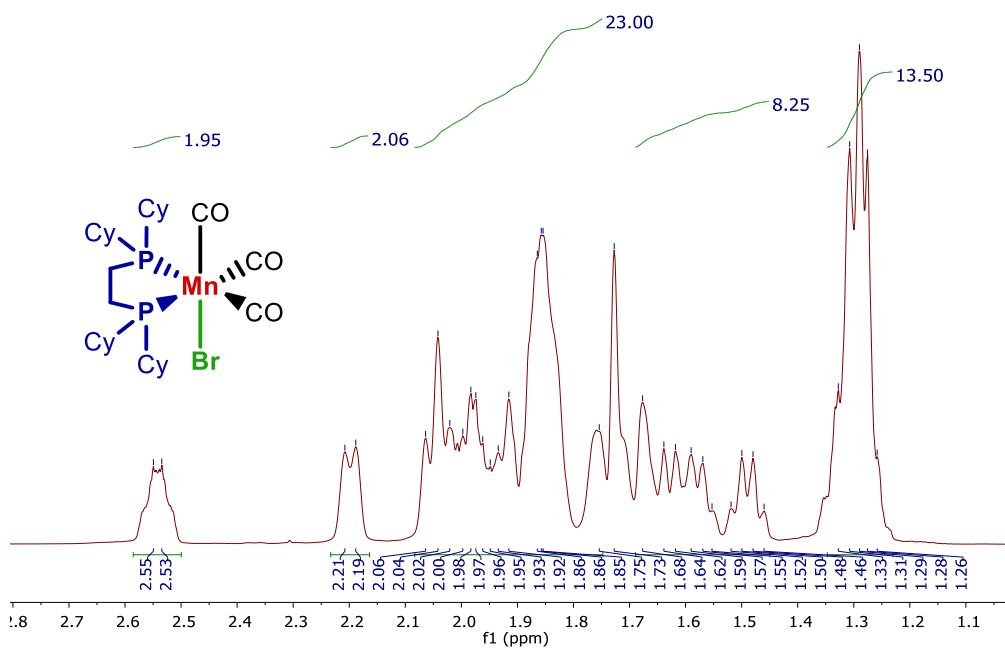


Figura A8. Espectro de RMN ¹H (600 MHz, THF-*d*₈) de **Mn-3**.

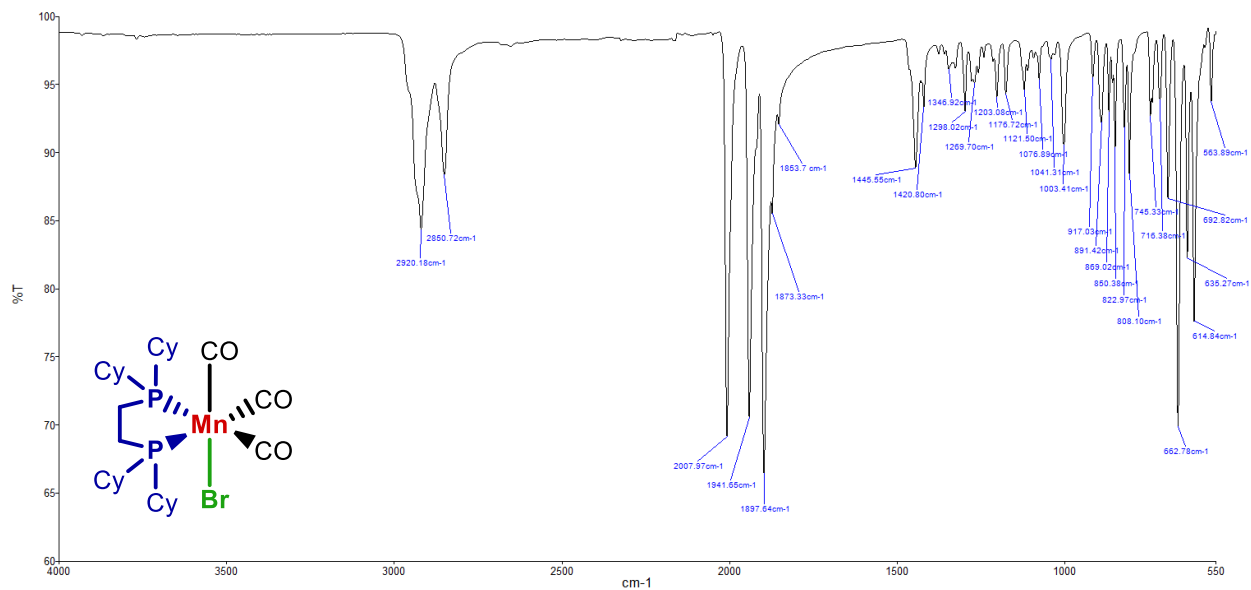


Figura A9. Espectro de FTIR (ATR) de **Mn-3**.

Caracterización de fac-[Mn(Br)(dppe)(CO)₃] (Mn-4)

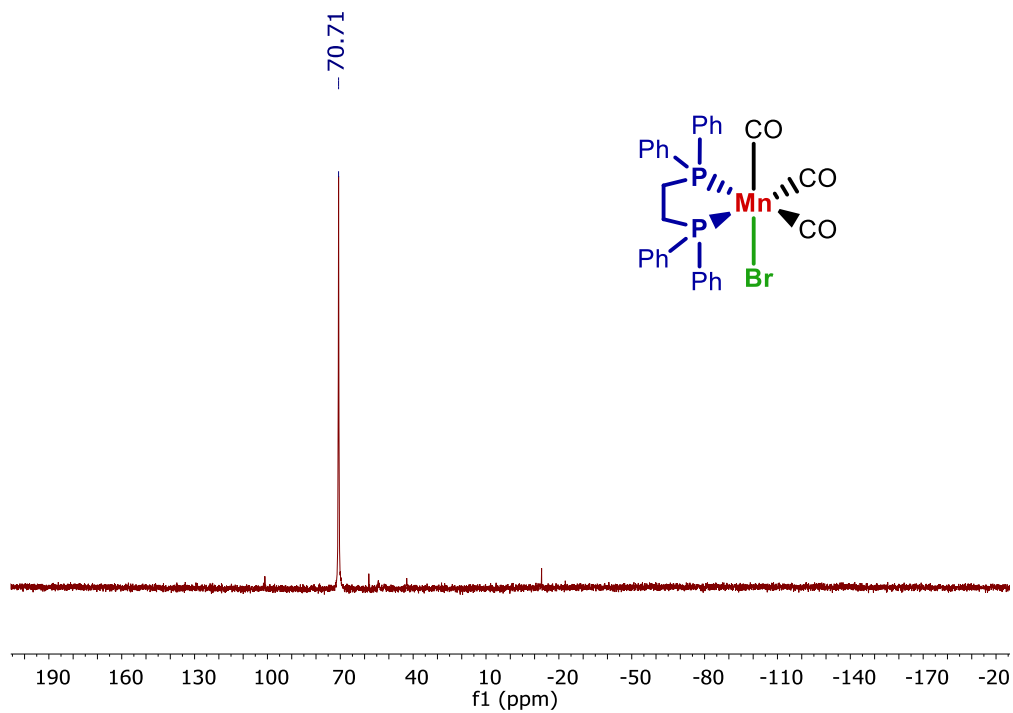


Figura A10. Espectro de RMN ³¹P{¹H} (243 MHz, THF-*d*₈) de **Mn-4**.

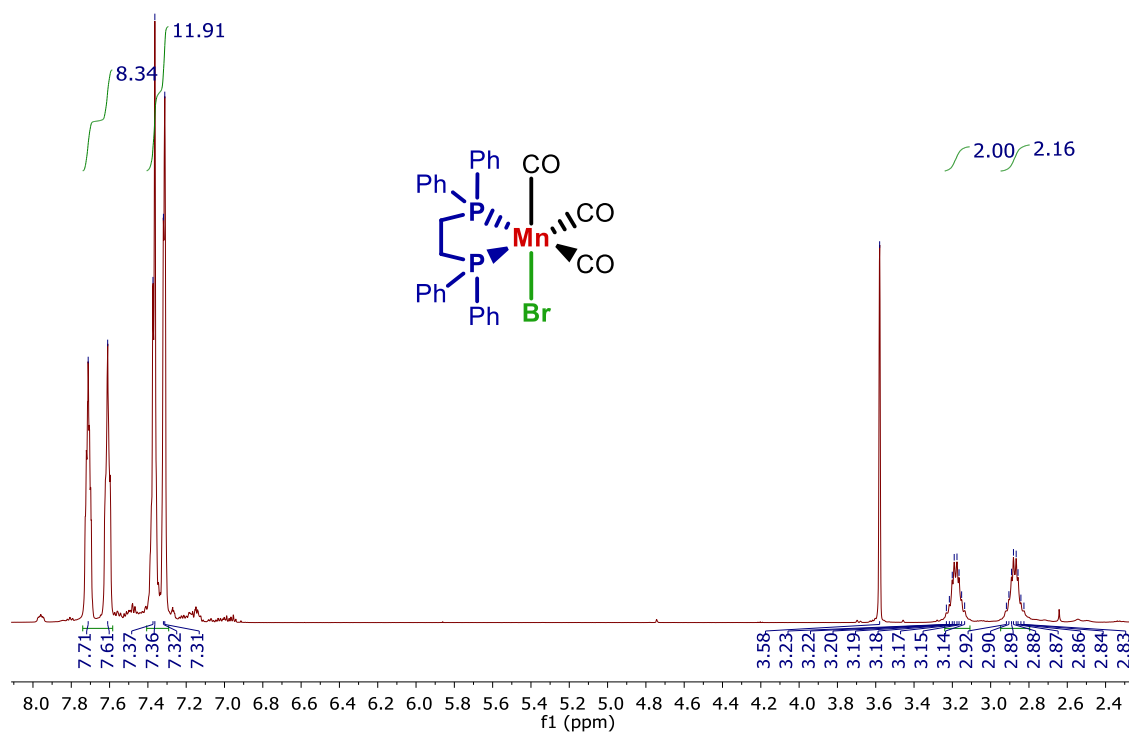


Figura A11. Espectro de RMN ^1H (600 MHz, $\text{THF-}d_8$) de Mn-4.

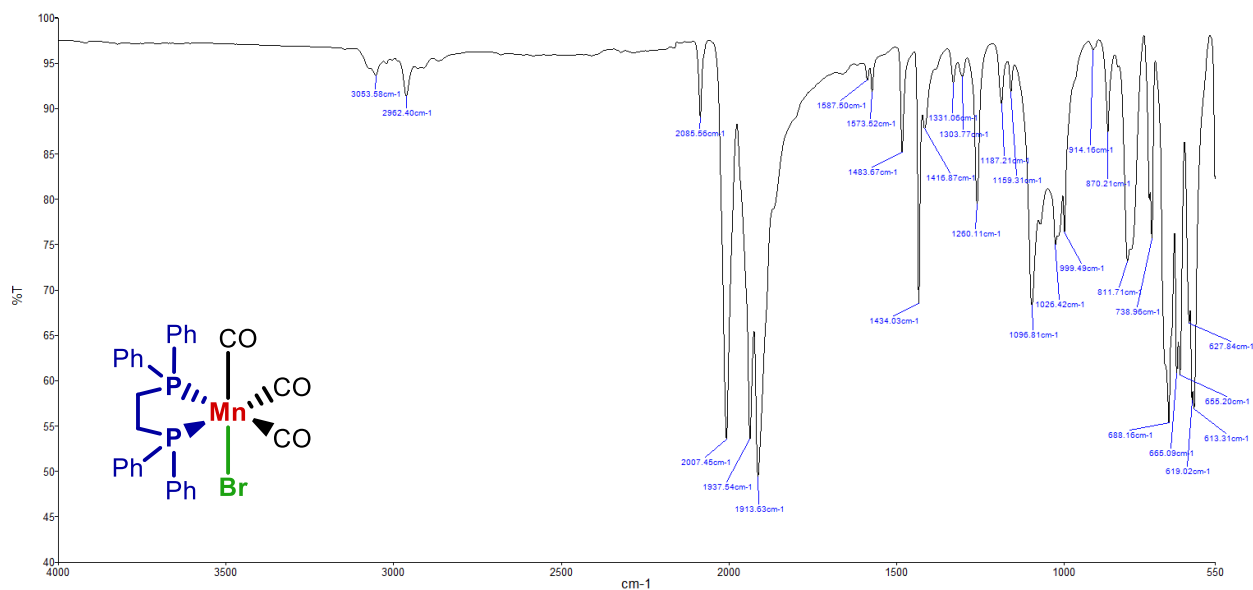


Figura A12. Espectro de FTIR (ATR) de Mn-4.

Caracterización de *fac*-[Mn(H)(dippe)(CO)₃] (**Mn-5**)

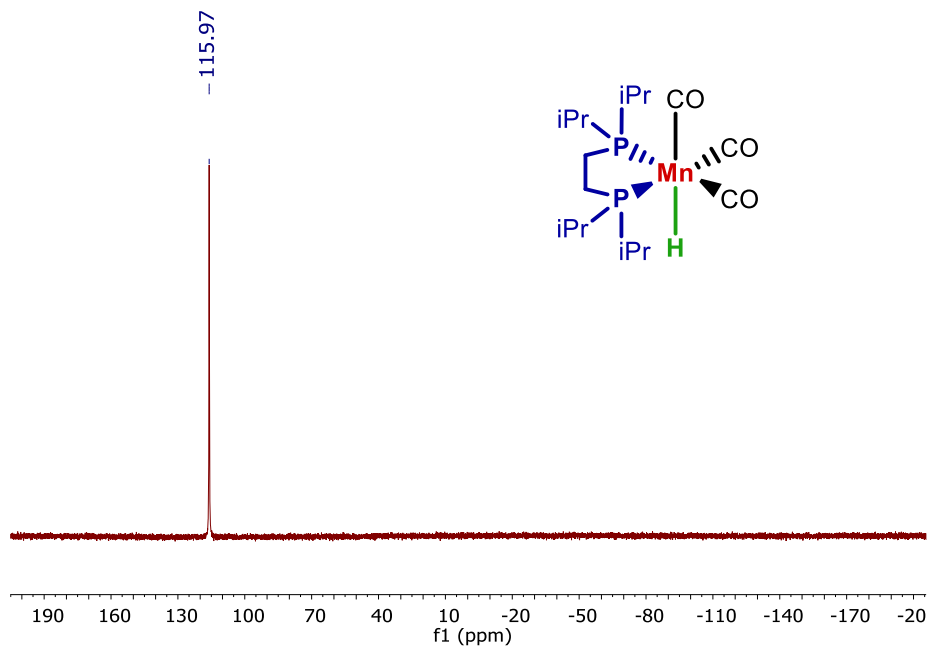


Figura A13. Espectro de RMN ³¹P{¹H} (243 MHz, THF-*d*₈) de **Mn-5**.

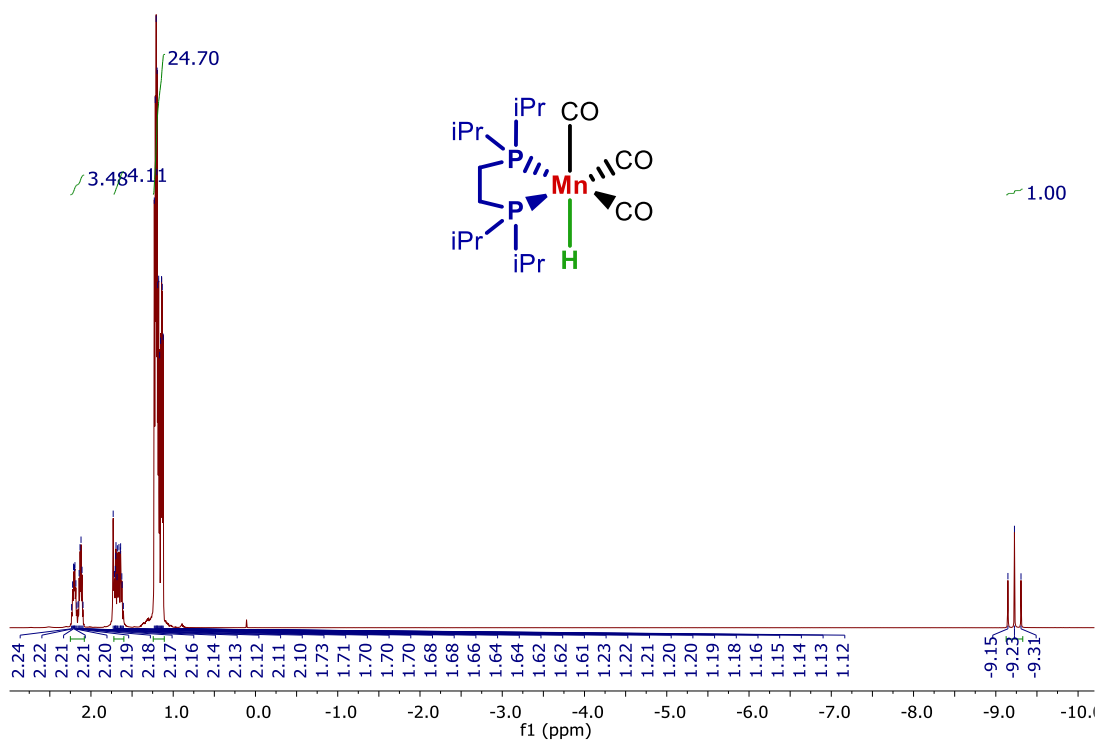


Figura A14. Espectro de RMN ¹H (600 MHz, THF-*d*₈) de **Mn-5**.

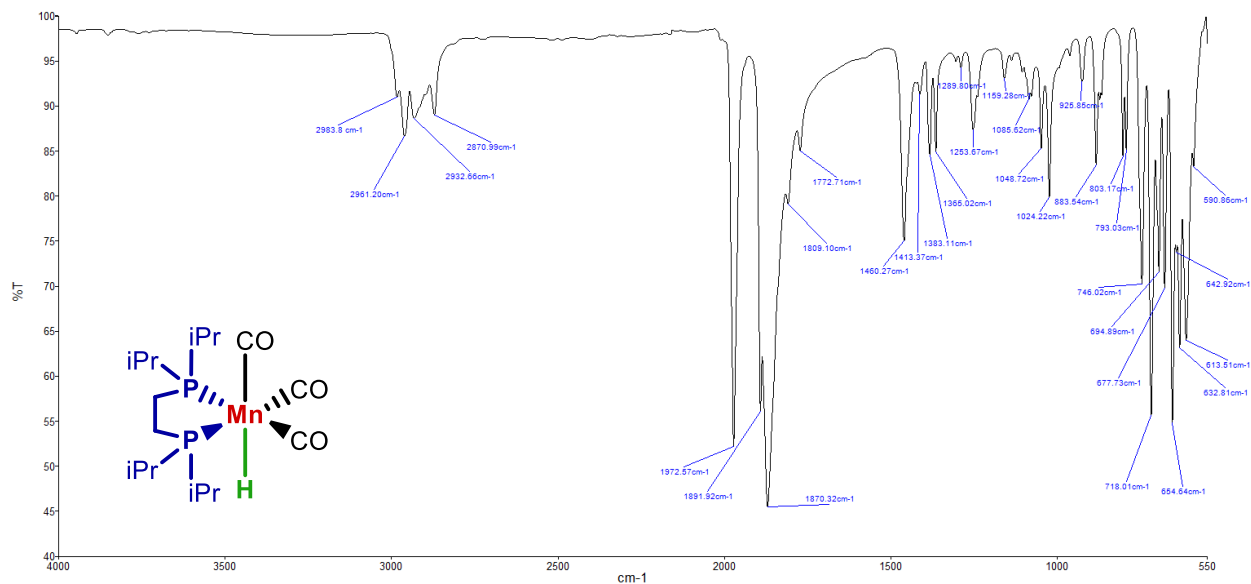


Figura A15. Espectro de FTIR (ATR) de Mn-5.

A1.2. Datos experimentales de la optimización de la semihidrogenación por transferencia de difenilacetileno (1)

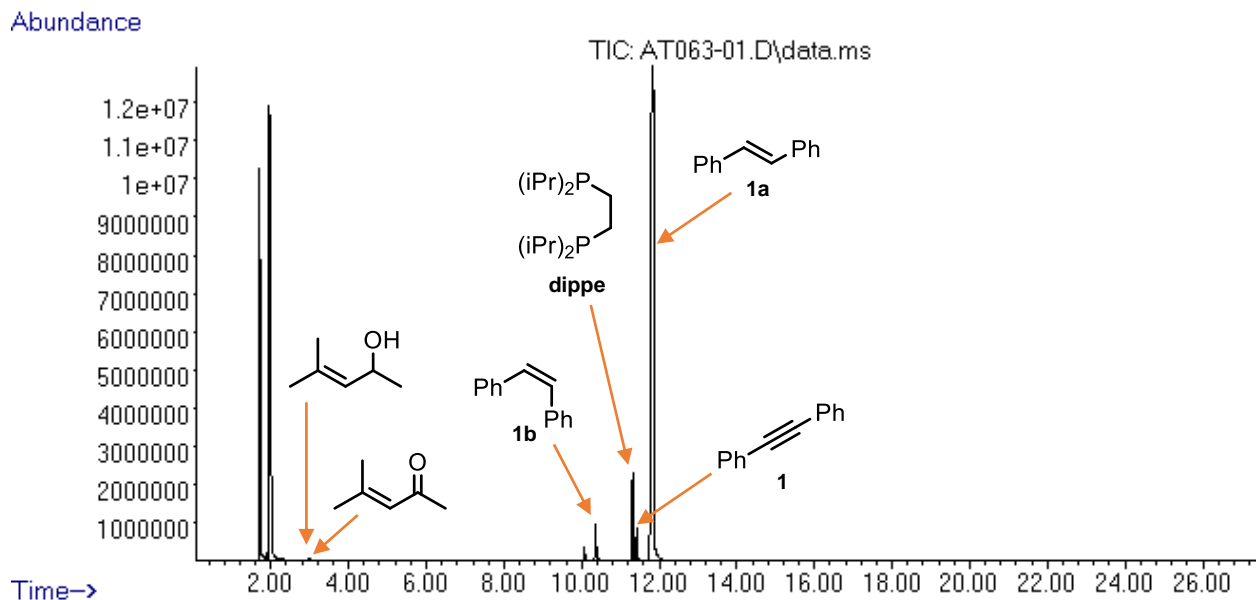


Figura A16. Cromatograma típico de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de **1** con *i*PrOH catalizada por **Mn-2**.

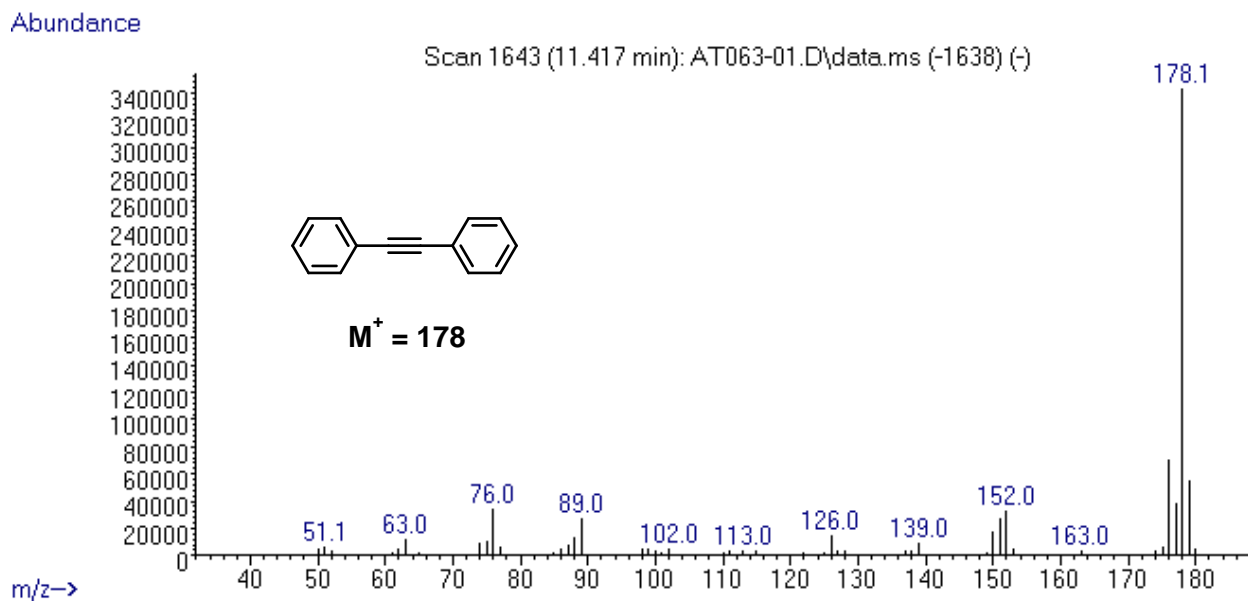


Figura A17. Espectro de masas (IE) de difenilacetileno (**1**) detectado por cromatografía de gases.

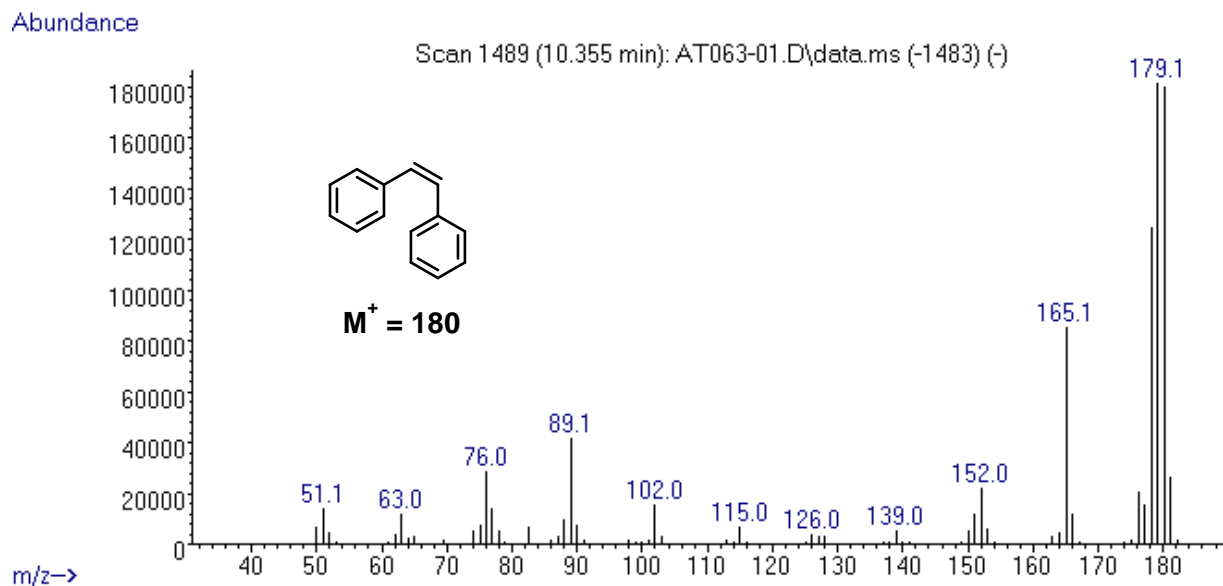


Figura A18. Espectro de masas (IE) de *cis*-estilbeno (**1b**) detectado por cromatografía de gases.

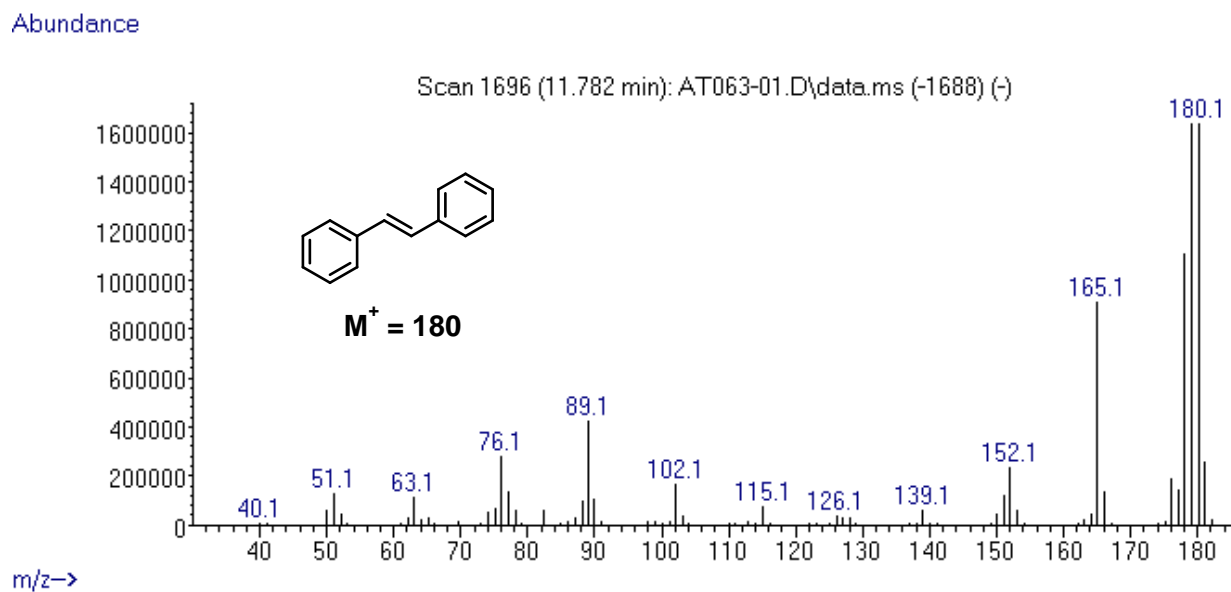


Figura A19. Espectro de masas (IE) de *trans*-estilbeno (**1a**) detectado por cromatografía de gases.

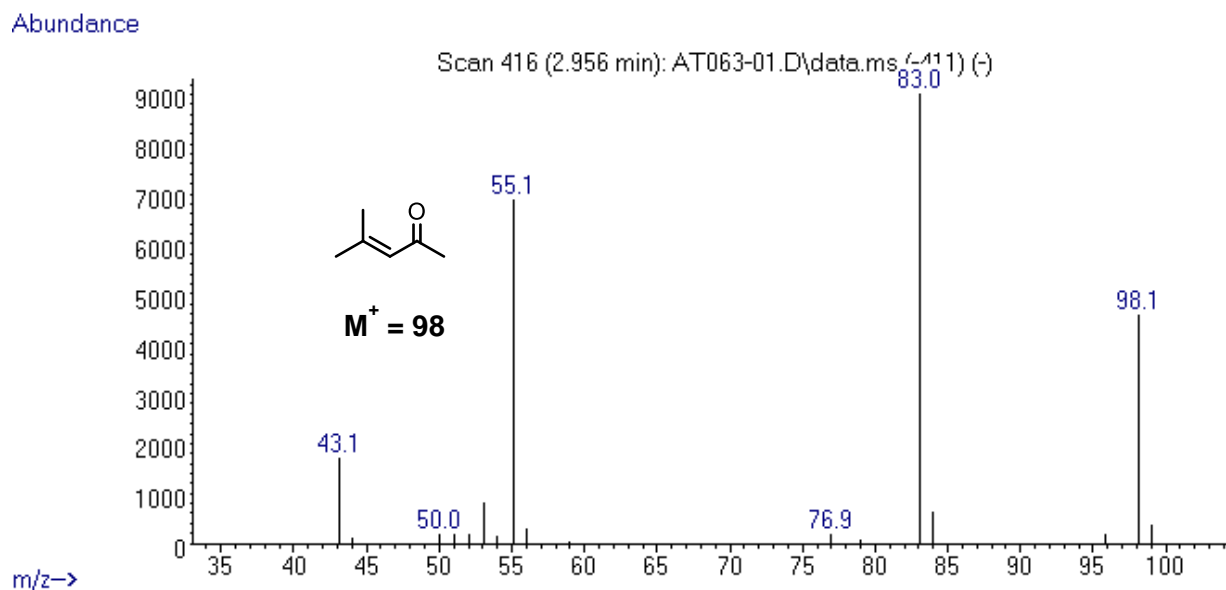


Figura A20. Espectro de masas (IE) de 4-metilpent-3-en-2-ona detectada por cromatografía de gases.

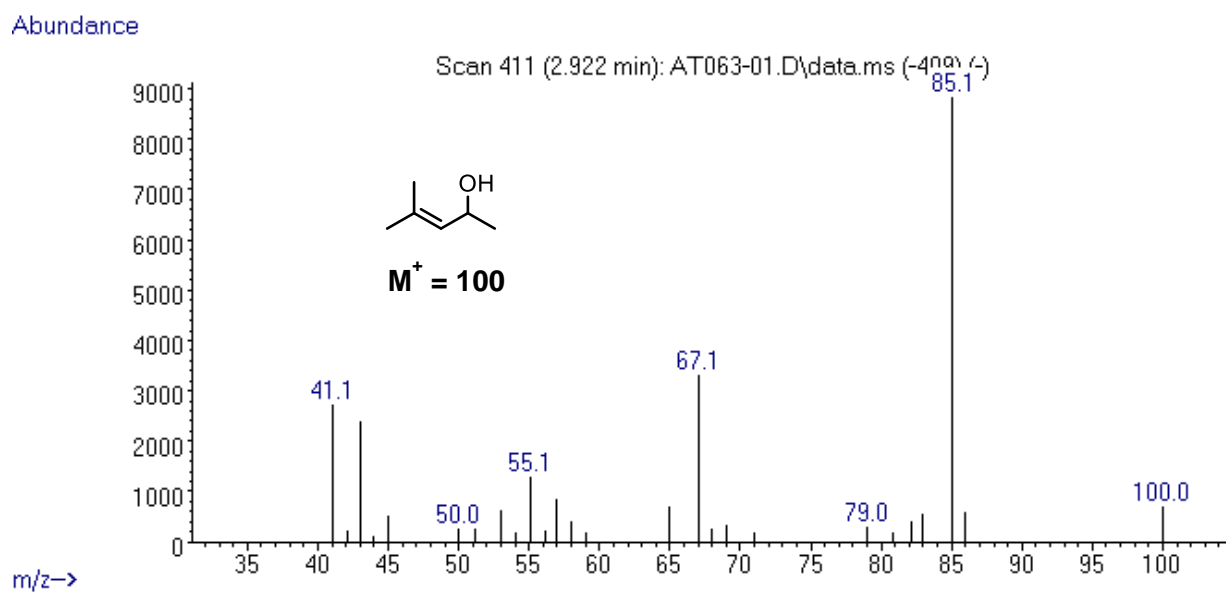


Figura A21. Espectro de masas (IE) de 4-metilpent-3-en-2-ol detectado por cromatografía de gases.

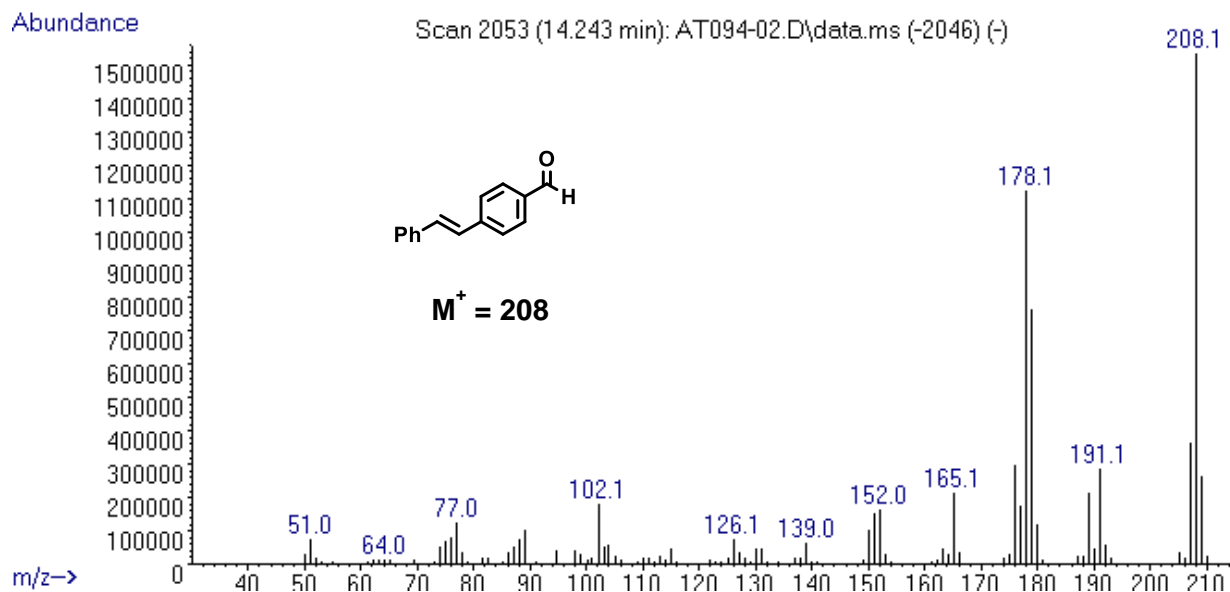


Figura A24. Espectro de masas (IE) de (*E*)-4-stilbenzaldehído (**2a**) detectado por cromatografía de gases.

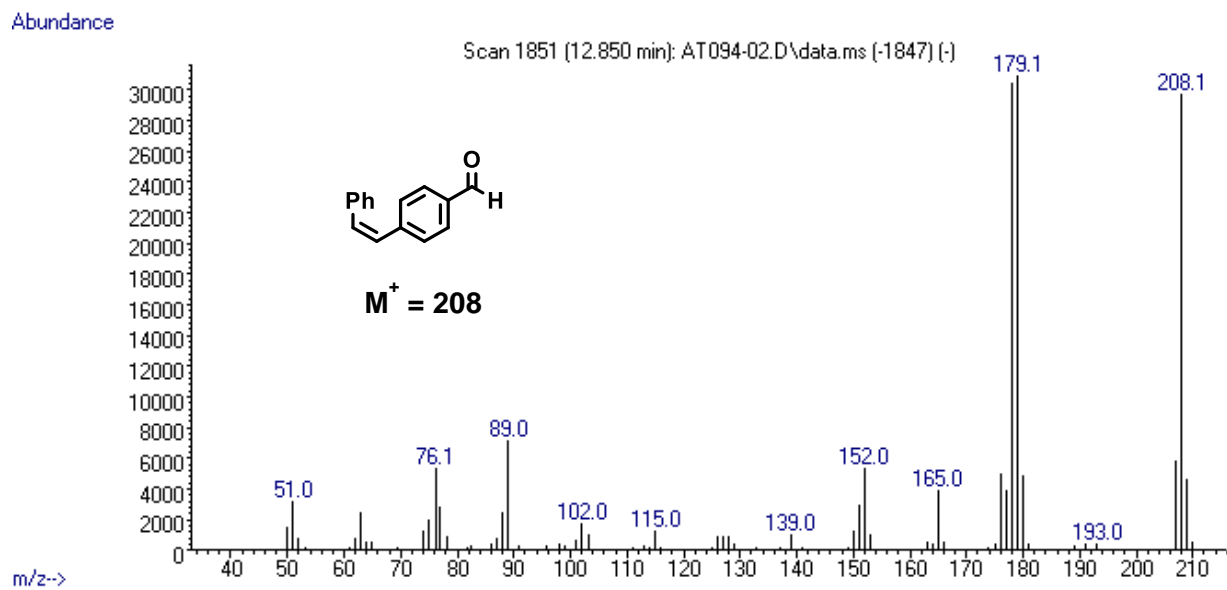


Figura A25. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-4-stilbenzaldehído (**2b**) detectado por cromatografía de gases.

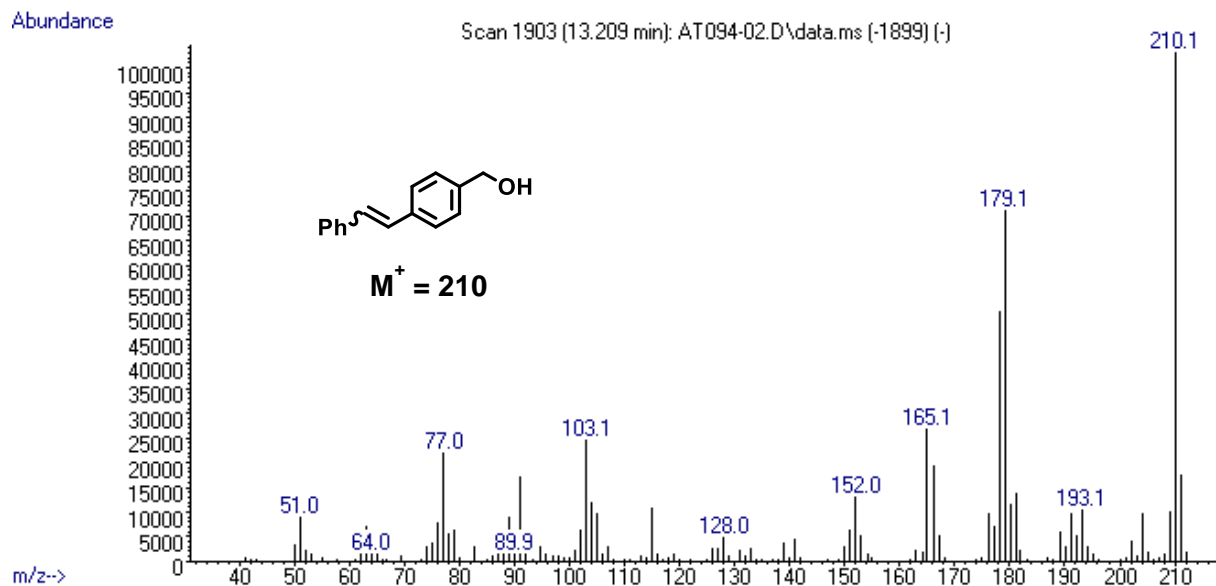


Figura A26. Espectro de masas (IE) de (4-stirilfenil)metanol detectado por cromatografía de gases.

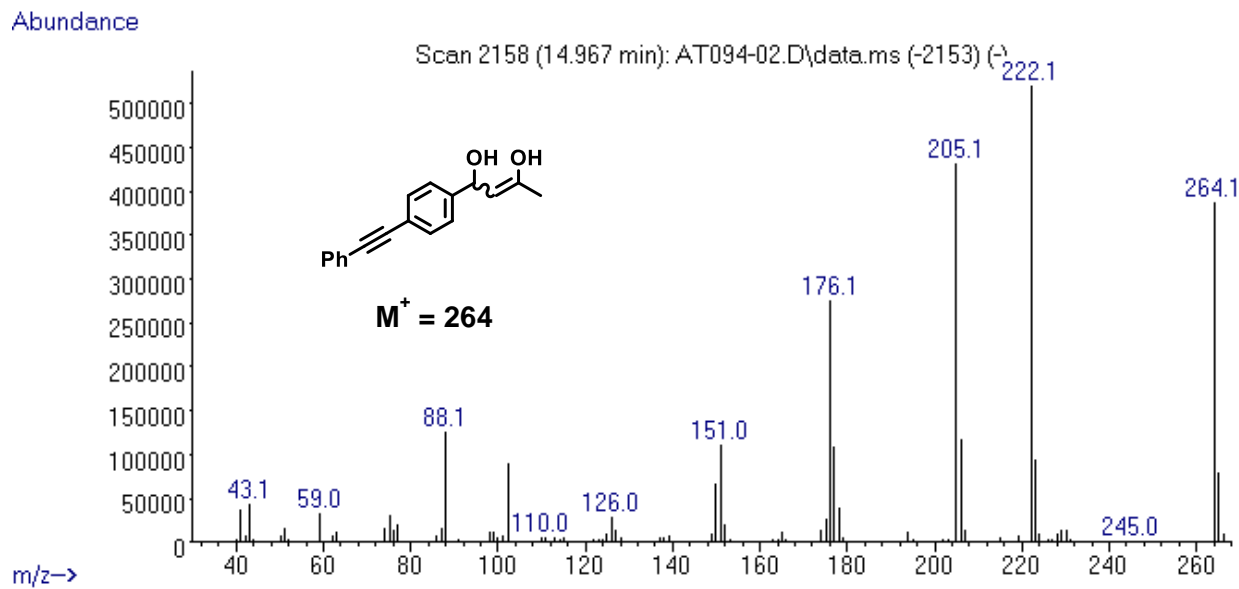


Figura A27. Espectro de masas (IE) de 1-(4-(feniletinil)fenil)but-2-en-1,3-diol detectado por cromatografía de gases.

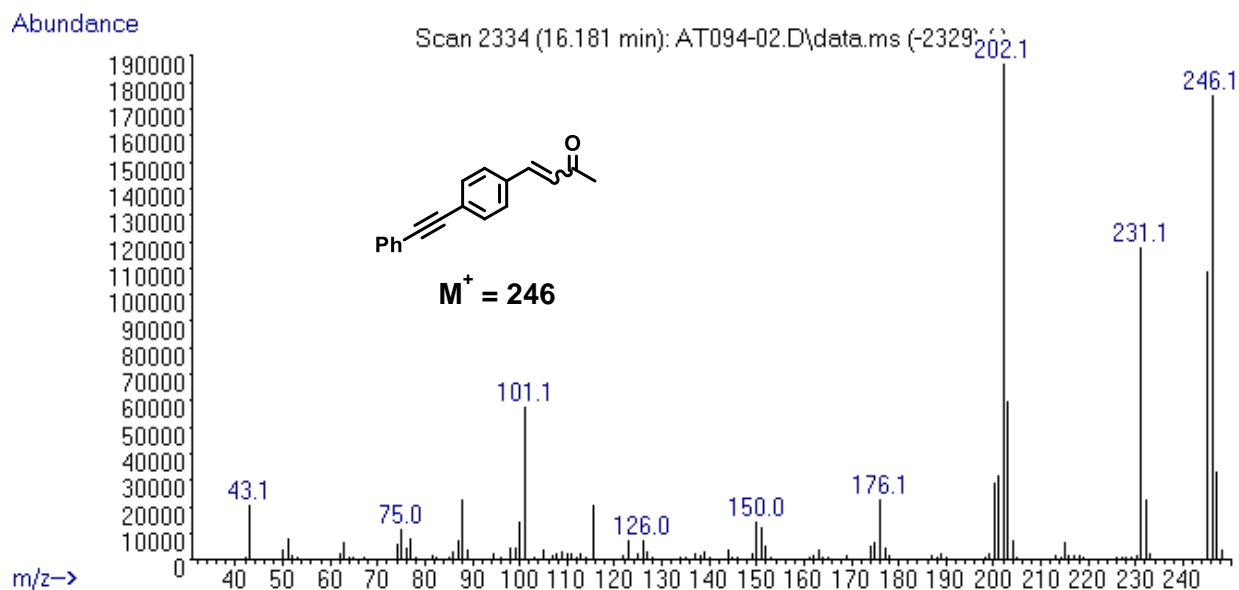


Figura A28. Espectro de masas (IE) de 4-(4-(feniletinil)fenil)but-3-en-2-ona detectado por cromatografía de gases.

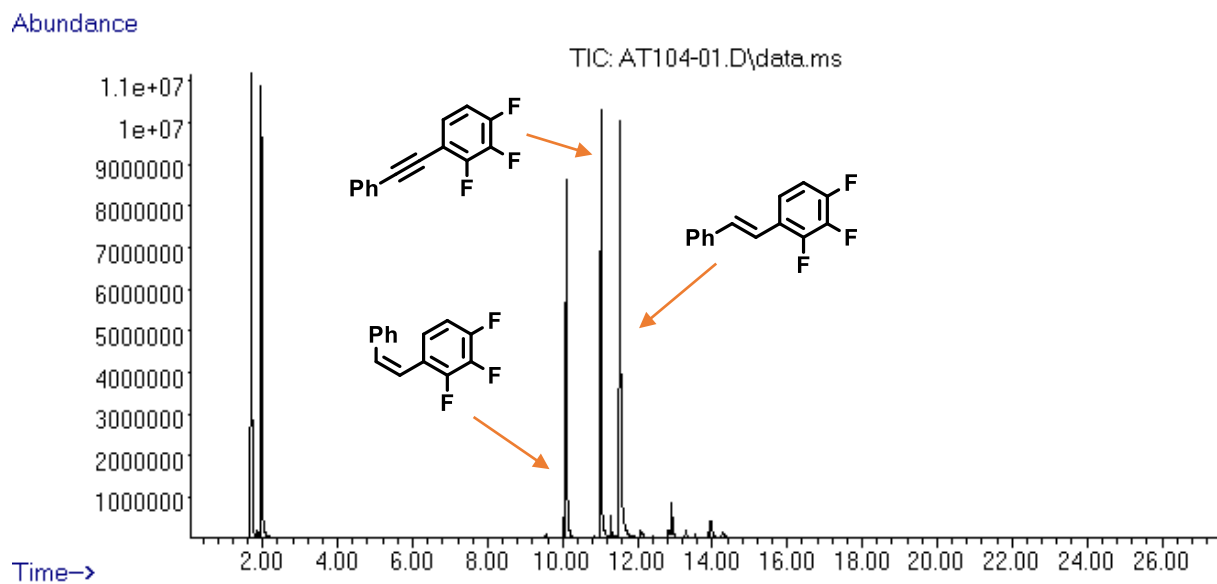


Figura A29. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 1,2,3-trifluoro-4-(feniletinil)benceno (**3**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

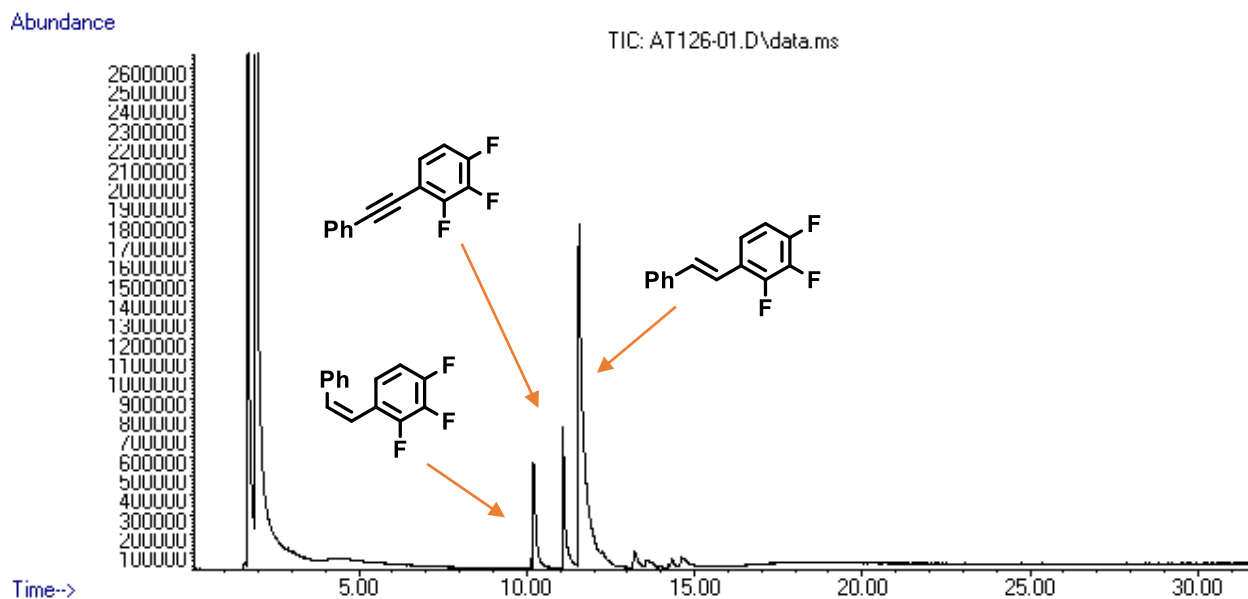


Figura A30. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 1,2,3-trifluoro-4-(feniletinil)benceno (**3**) con iPrOH catalizado por **Mn-2** después de calentar a 100 °C durante 16 h.

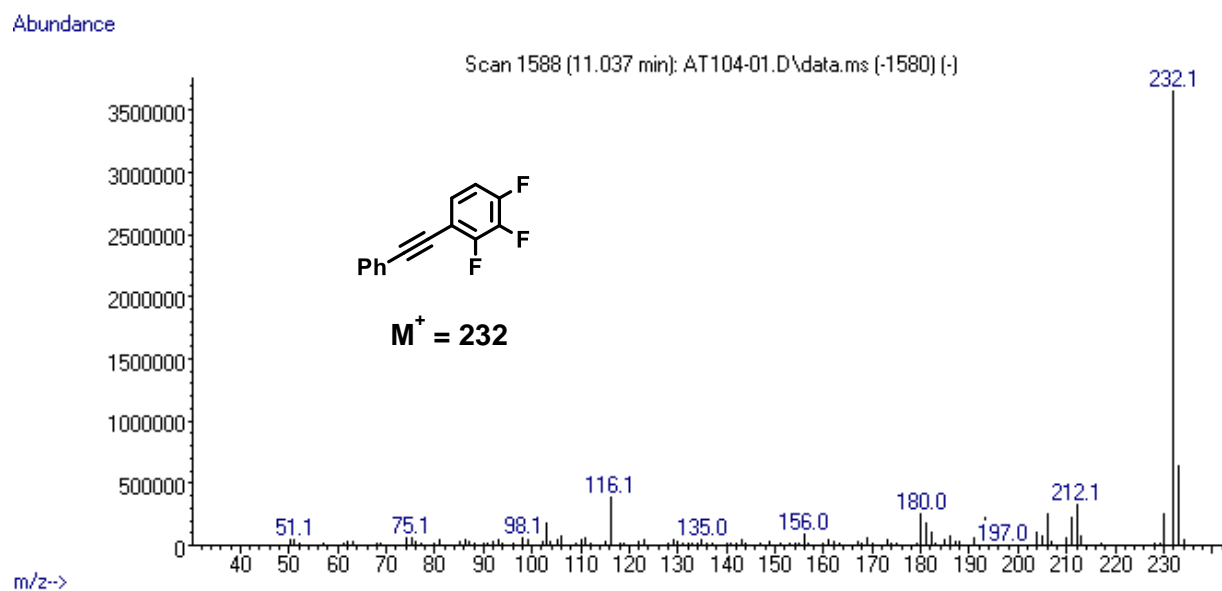


Figura A31. Espectro de masas (IE) de 1,2,3-trifluoro-4-(feniletinil)benceno (**3**) detectado por cromatografía de gases.

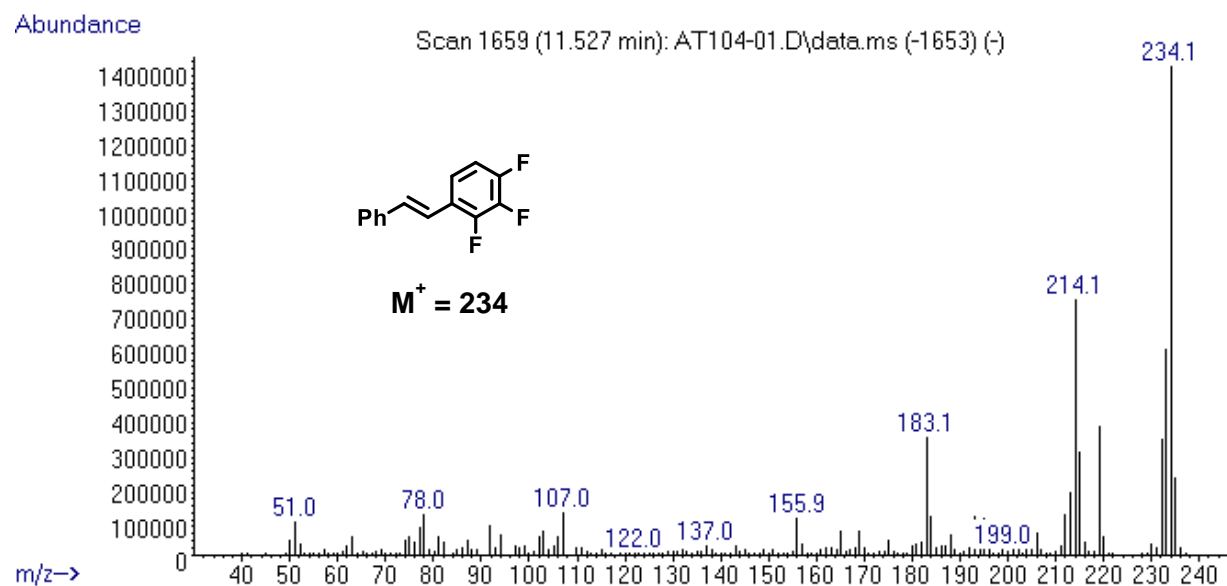


Figura A32. Espectro de masas (IE) de (*E*)-1,2,3-trifluoro-4-stirilbenceno (**3a**) detectado por cromatografía de gases.

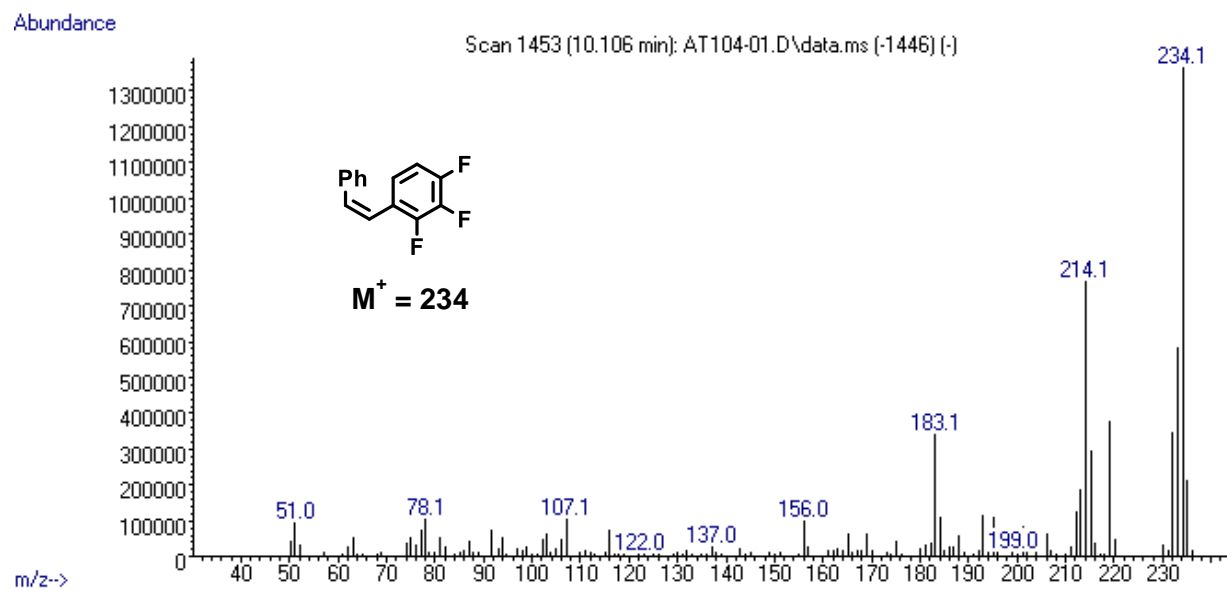


Figura A33. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-1,2,3-trifluoro-4-stirilbenceno (**3b**) detectado por cromatografía de gases.

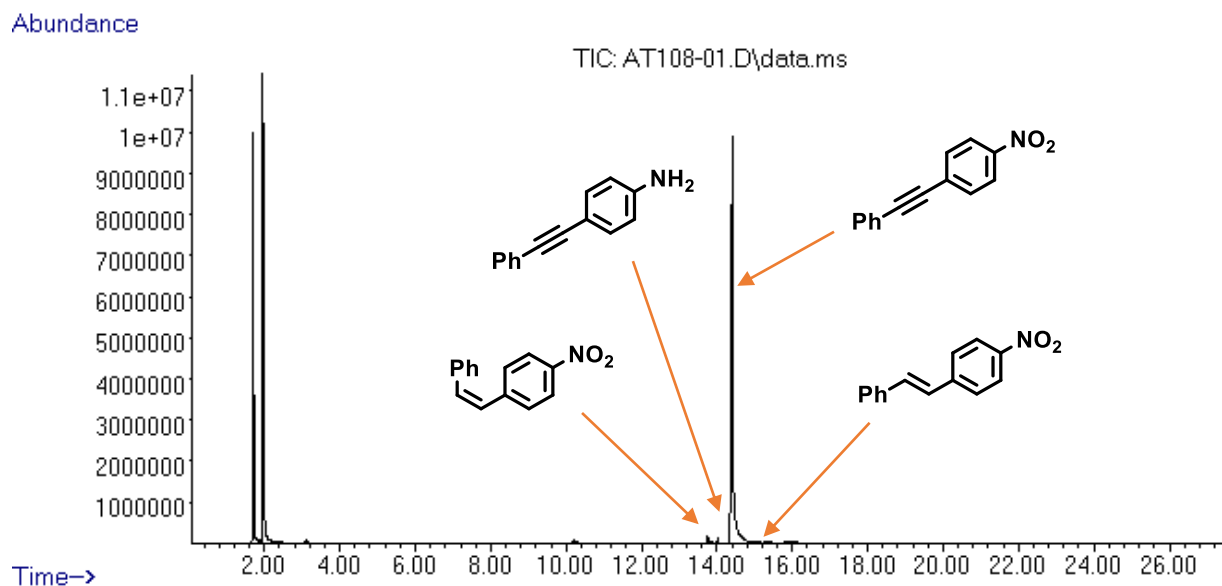


Figura A34. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 1-nitro-4-(feniletinil)benzeno (**4**) con iPrOH catalizado por Mn-2.

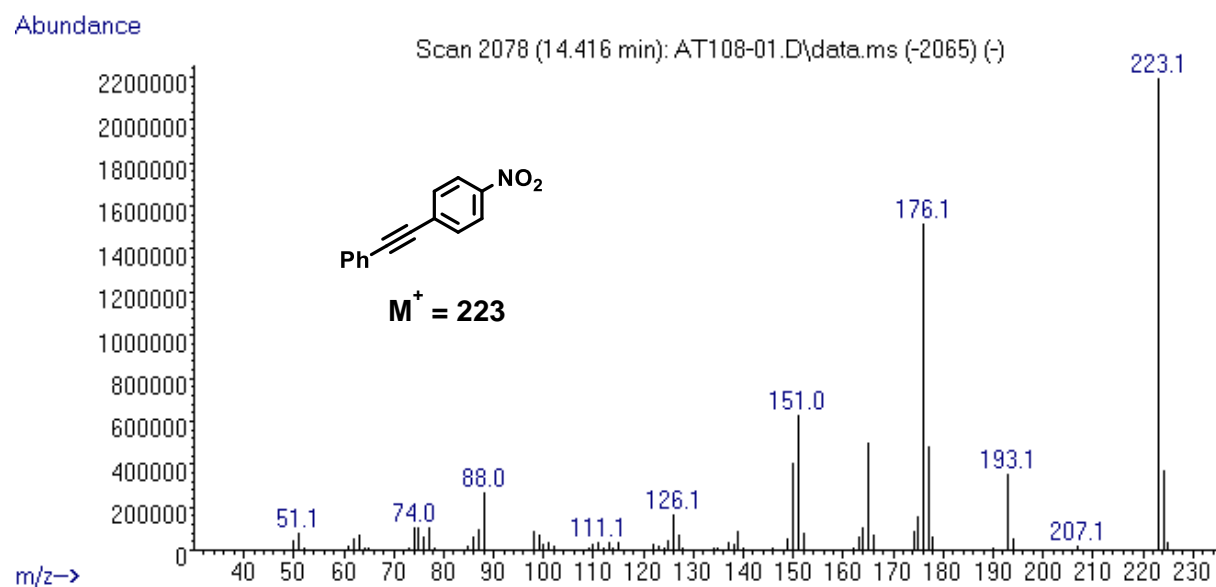


Figura A35. Espectro de masas (IE) de 1-nitro-4-(feniletinil)benzeno (**4**) detectado por cromatografía de gases.

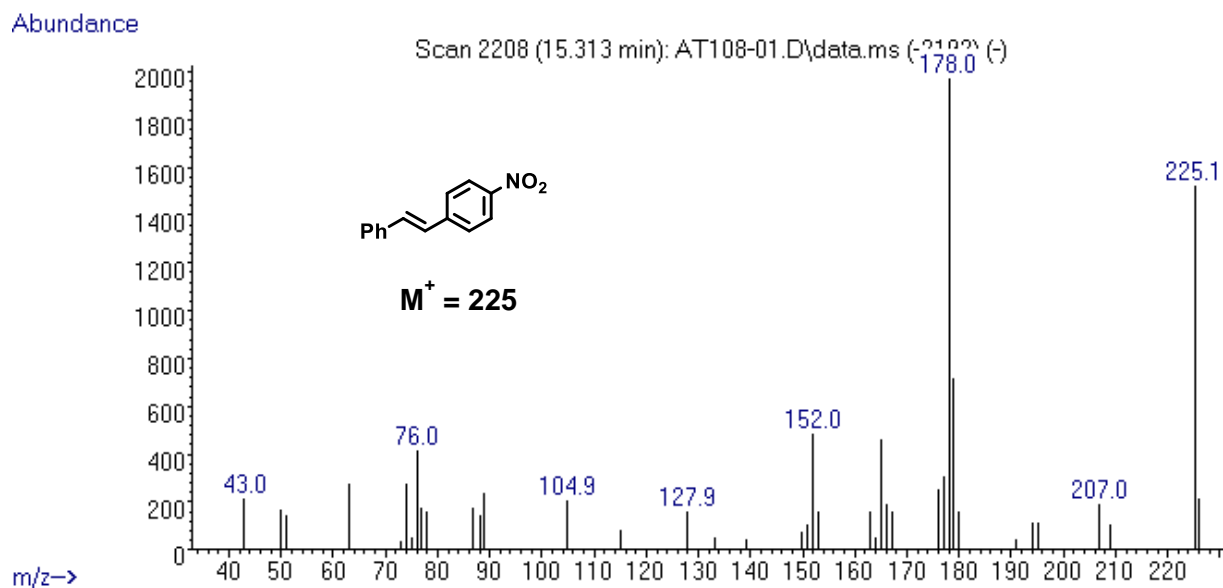


Figura A36. Espectro de masas (IE) de (*E*)-1-nitro-4-stirilbenceno (**4a**) detectado por cromatografía de gases.

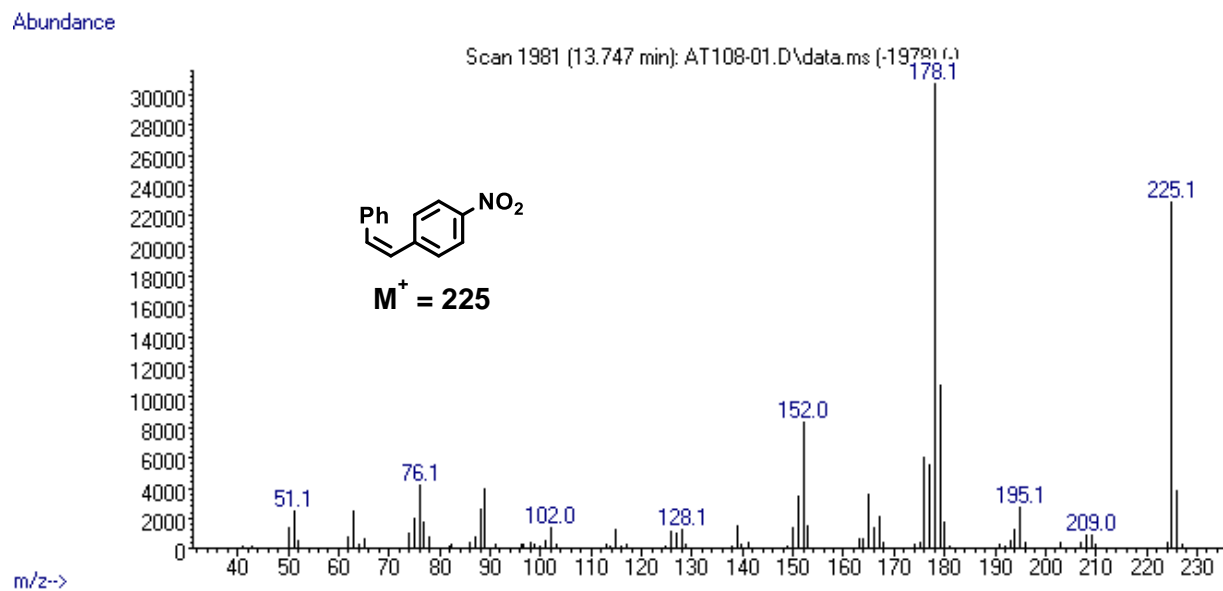


Figura A37. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-1-nitro-4-stirilbenceno (**4b**) detectado por cromatografía de gases.

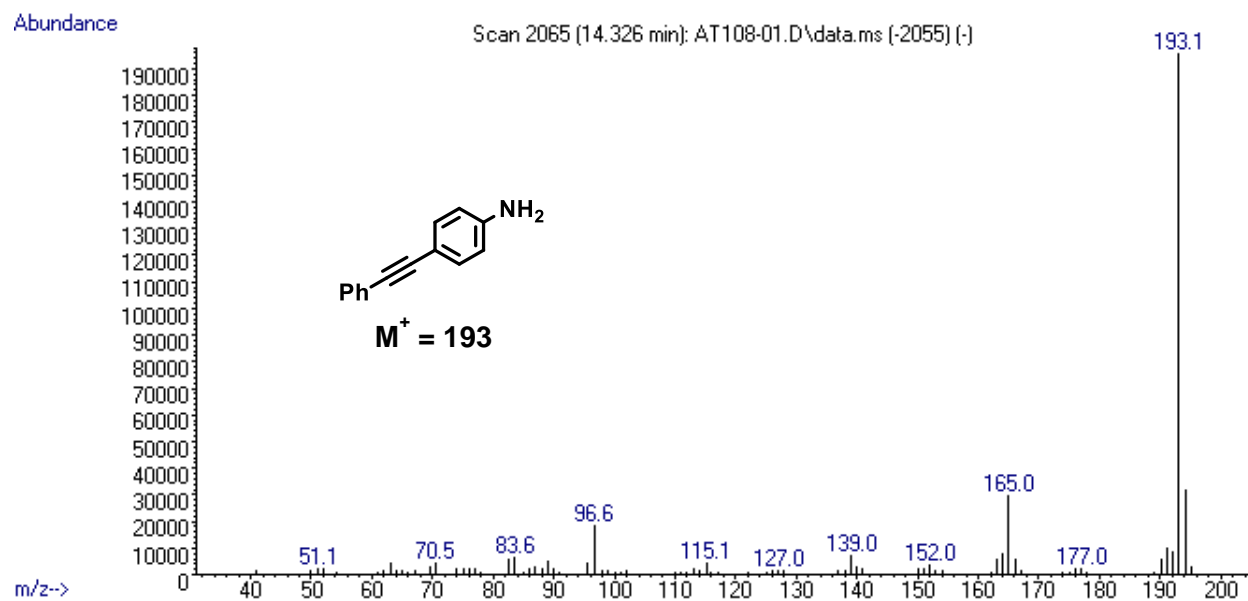


Figura A38. Espectro de masas (IE) de 4-(feniletinil)anilina detectada por cromatografía de gases.

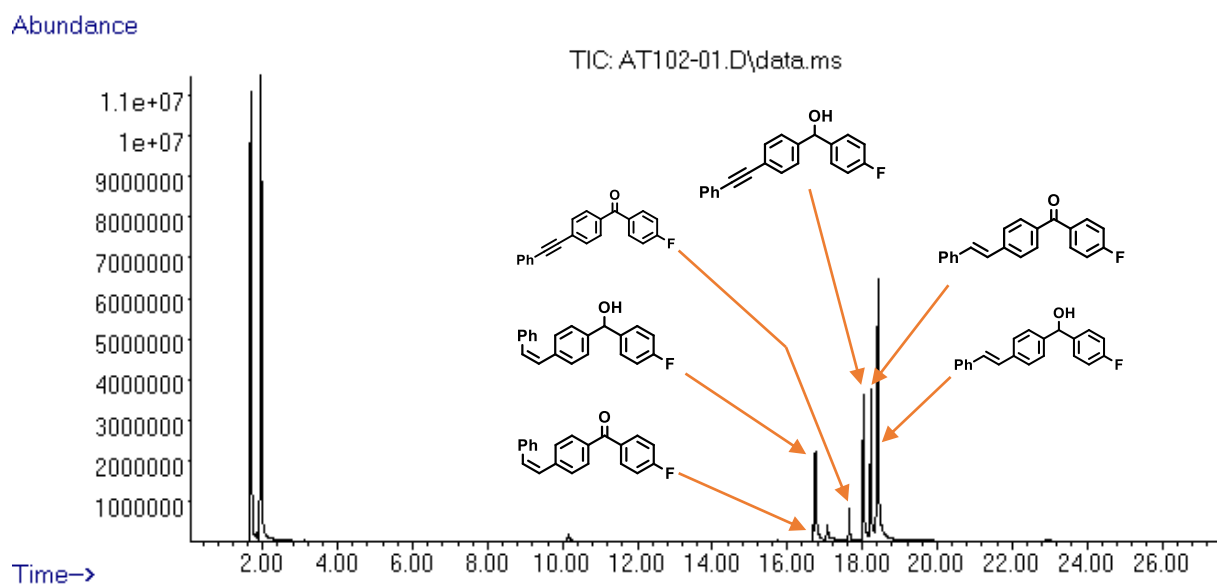


Figura A39. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 4-fluoro-4'-(feniletinil)-benzofenona (**5**) con iPrOH catalizado por **Mn-2** después de calentar a 100 °C durante 8 h.

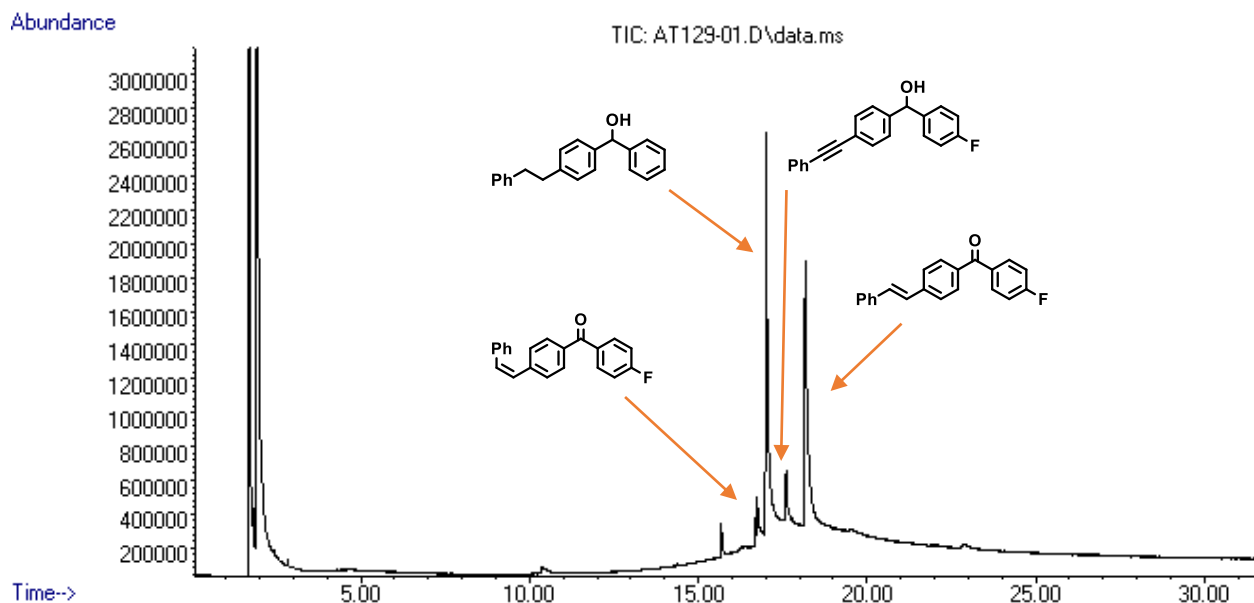


Figura A40. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 4-fluoro-4'-(feniletinil)-benzofenona (**5**) con *i*PrOH catalizado por **Mn-2** después de calentar a 100 °C durante 16 h.

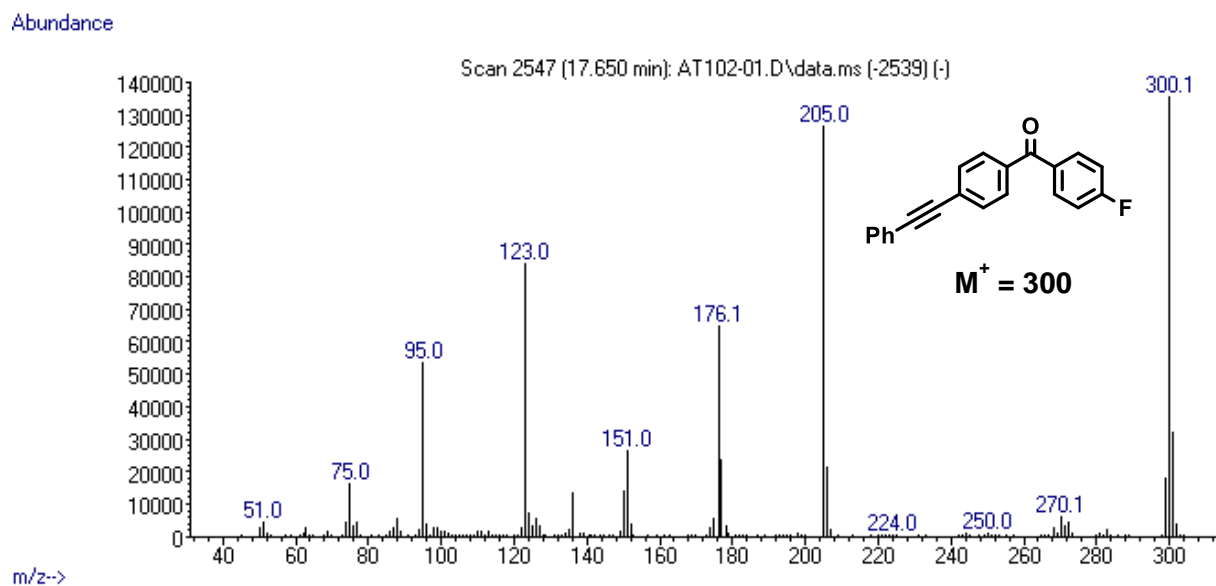


Figura A41. Espectro de masas (IE) de 4-fluoro-4'-(feniletinil)-benzofenona (**5**) detectada por cromatografía de gases.

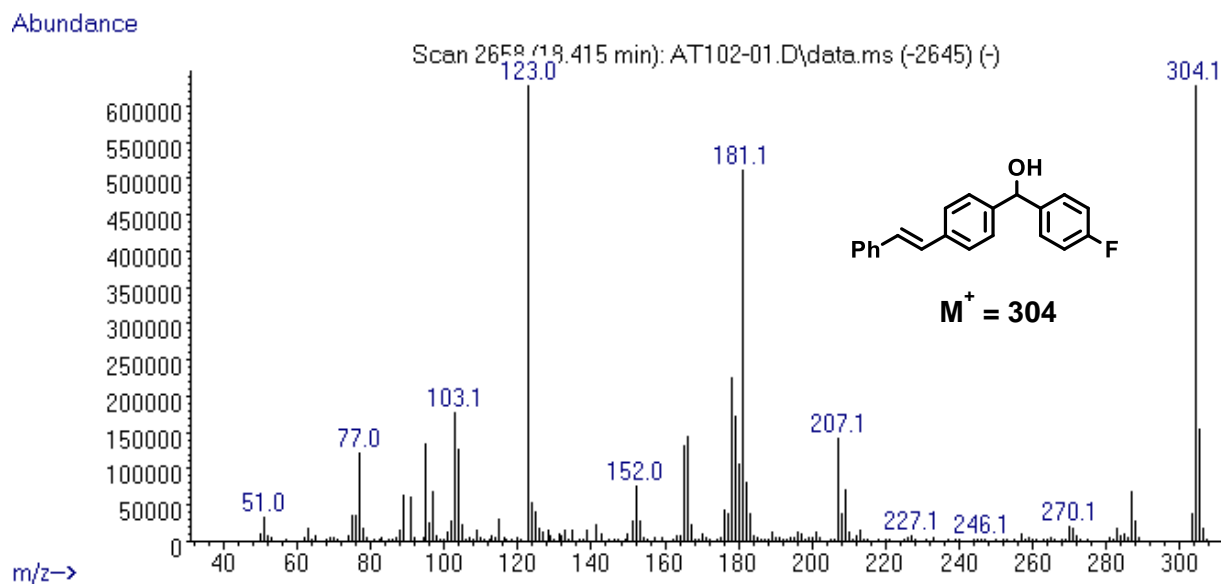


Figura A42. Espectro de masas (IE) de (*E*)-(4-fluorofenil)(4-stirilfenil)metanol (**5a**) detectado por cromatografía de gases.

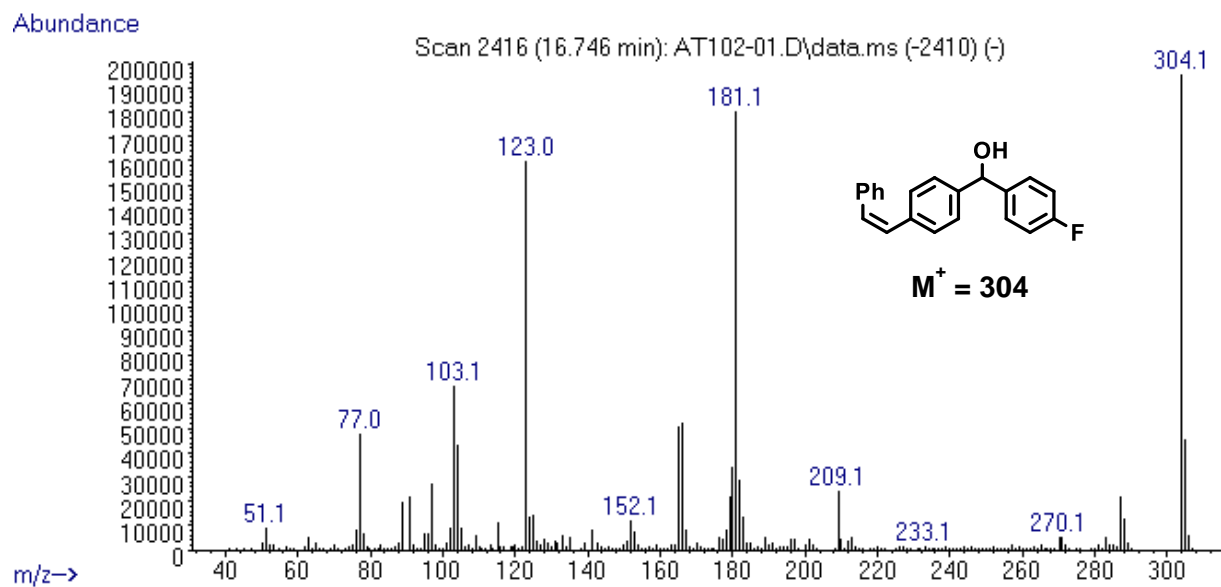


Figura A43. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-(4-fluorofenil)(4-stirilfenil)metanol (**5b**) detectado por cromatografía de gases.

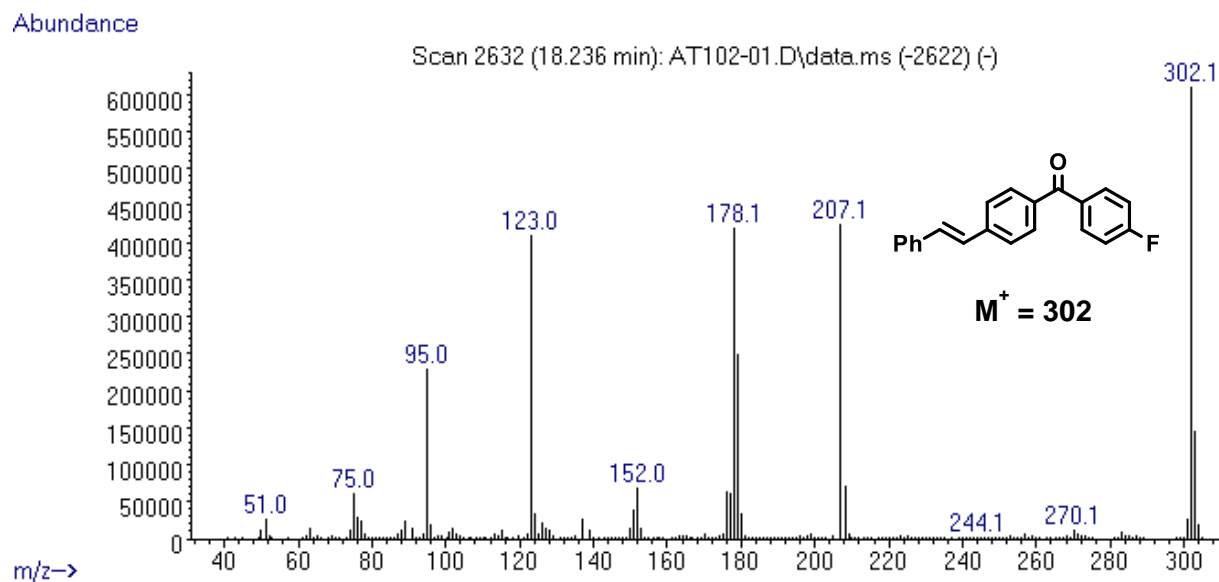


Figura A44. Espectro de masas (IE) de (*E*)-(4-fluorofenil)(4-stirilfenil)metanona (**5a'**) detectada por cromatografía de gases.

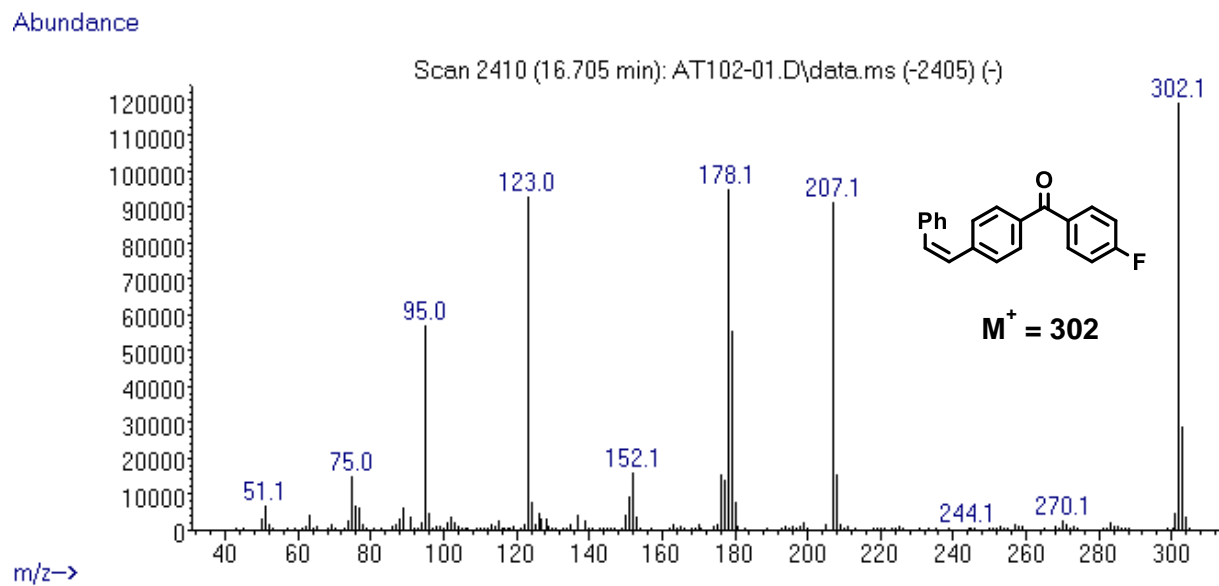


Figura A45. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-(4-fluorofenil)(4-stirilfenil)metanona (**5b'**) detectada por cromatografía de gases.

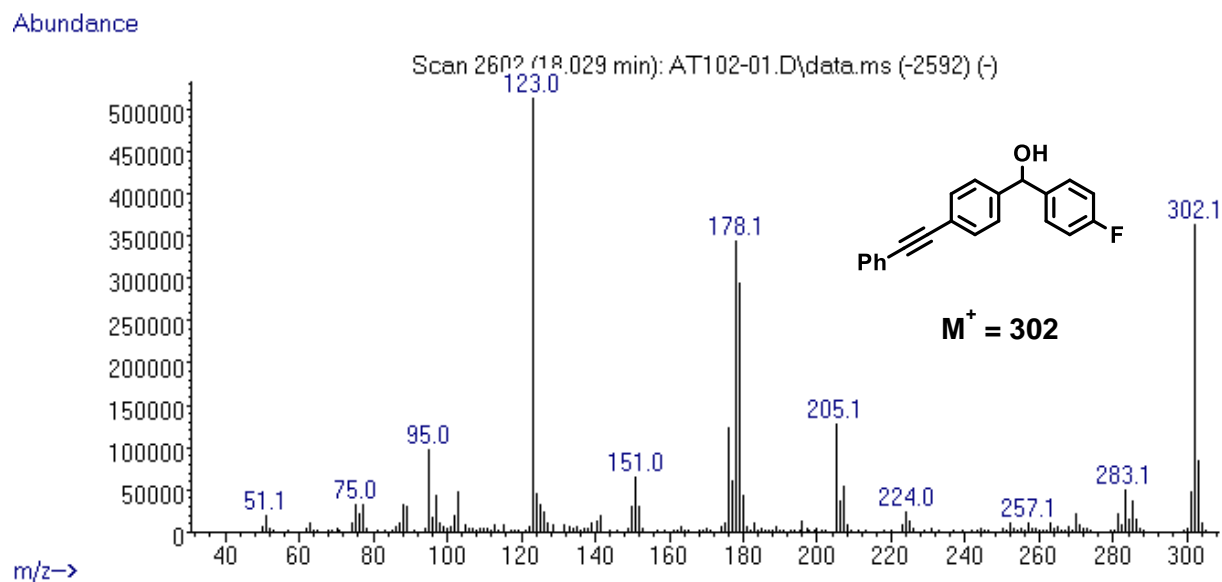


Figura A46. Espectro de masas (IE) de (4-fluorofenil)(4-(fenilethinil)fenil)metanol detectado por cromatografía de gases.

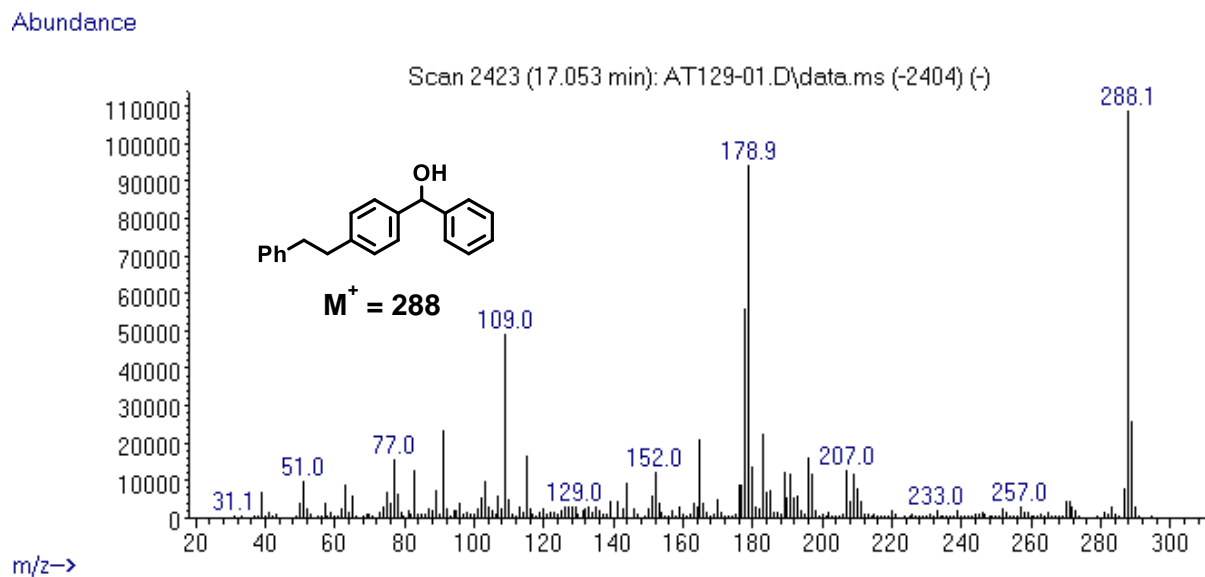


Figura A47. Espectro de masas (IE) de (4-fenilfenil)(fenil)metanol detectado por cromatografía de gases.

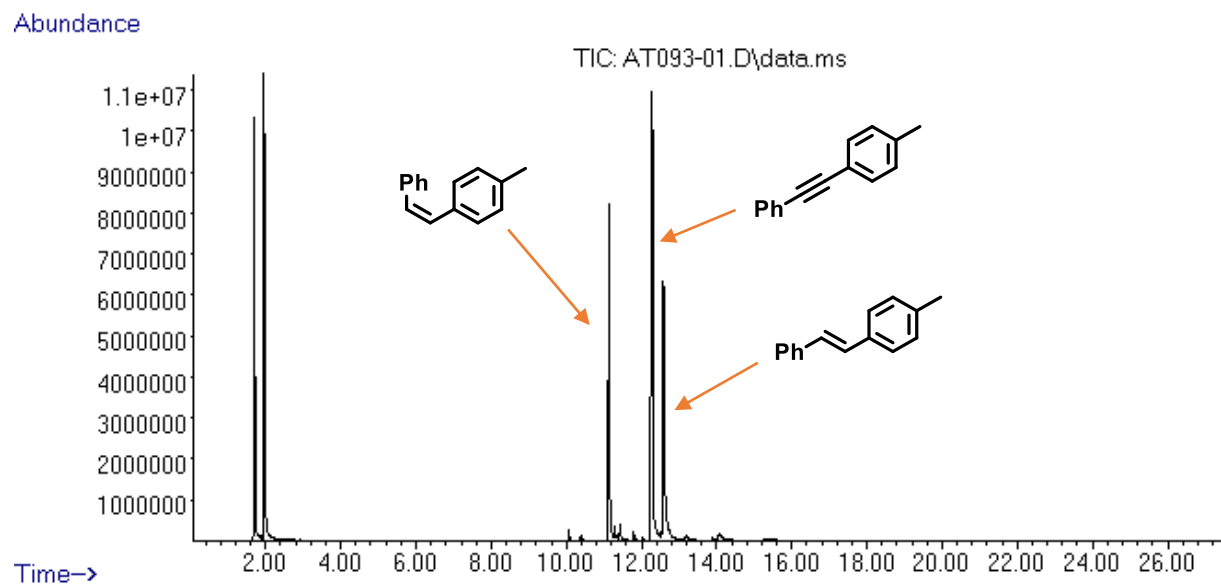


Figura A48. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de metil-4-(feniletinil)benceno (**6**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

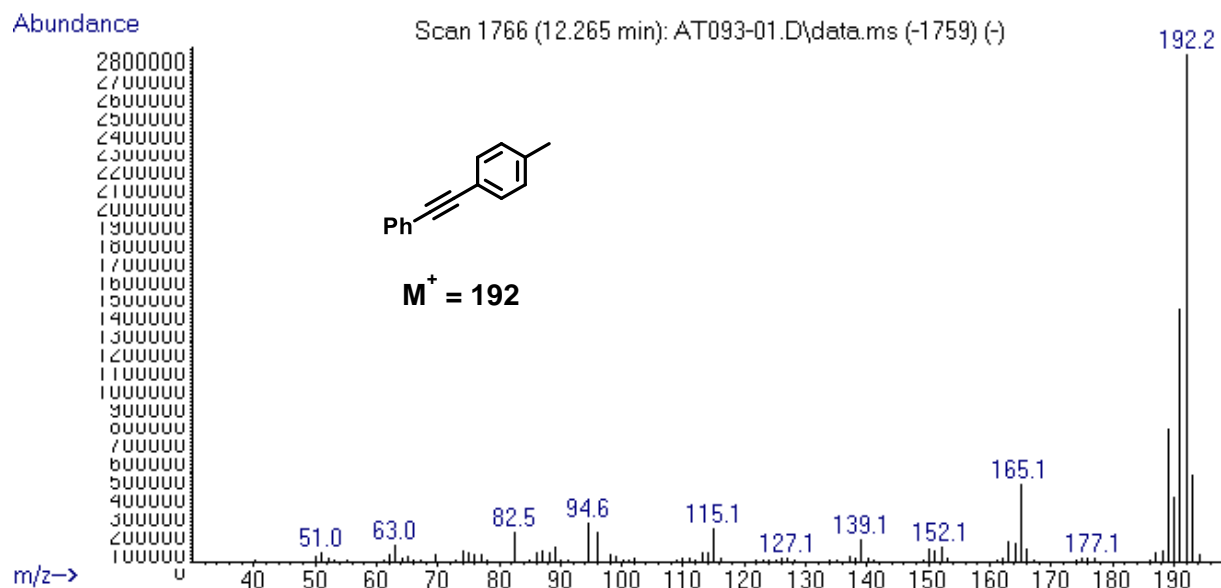


Figura A49. Espectro de masas (IE) de metil-4-(feniletinil)benceno (**6**) detectado por cromatografía de gases.

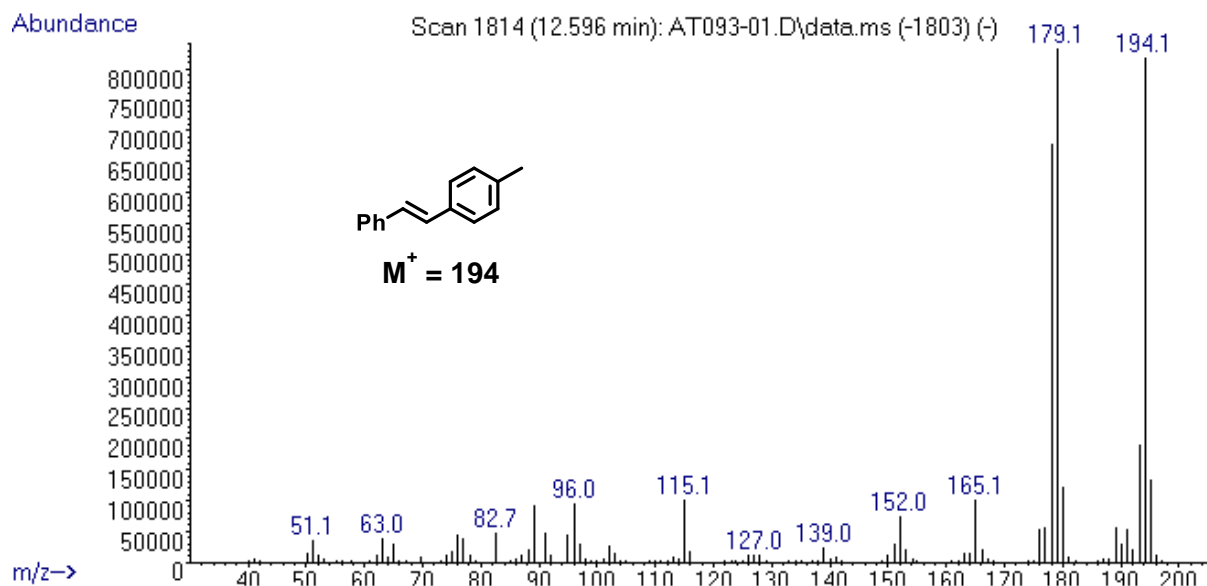


Figura A50. Espectro de masas (IE) de (*E*)-1-metil-4-stirilbenceno (**6a**) detectado por cromatografía de gases.

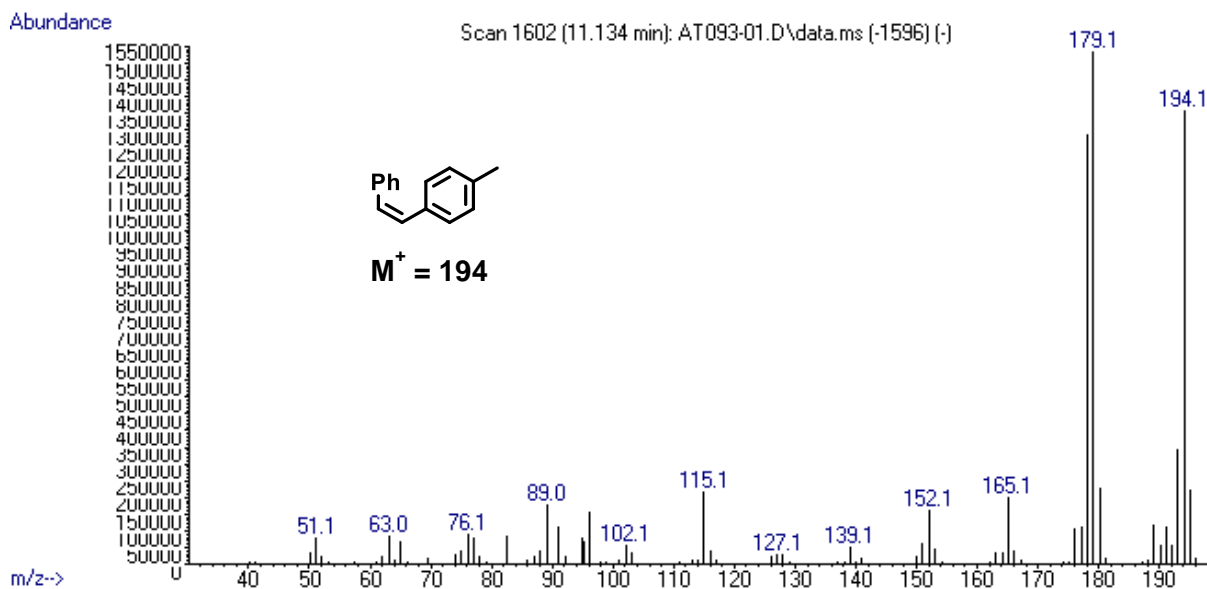


Figura A51. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-1-metil-4-stirilbenceno (**6b**) detectado por cromatografía de gases.

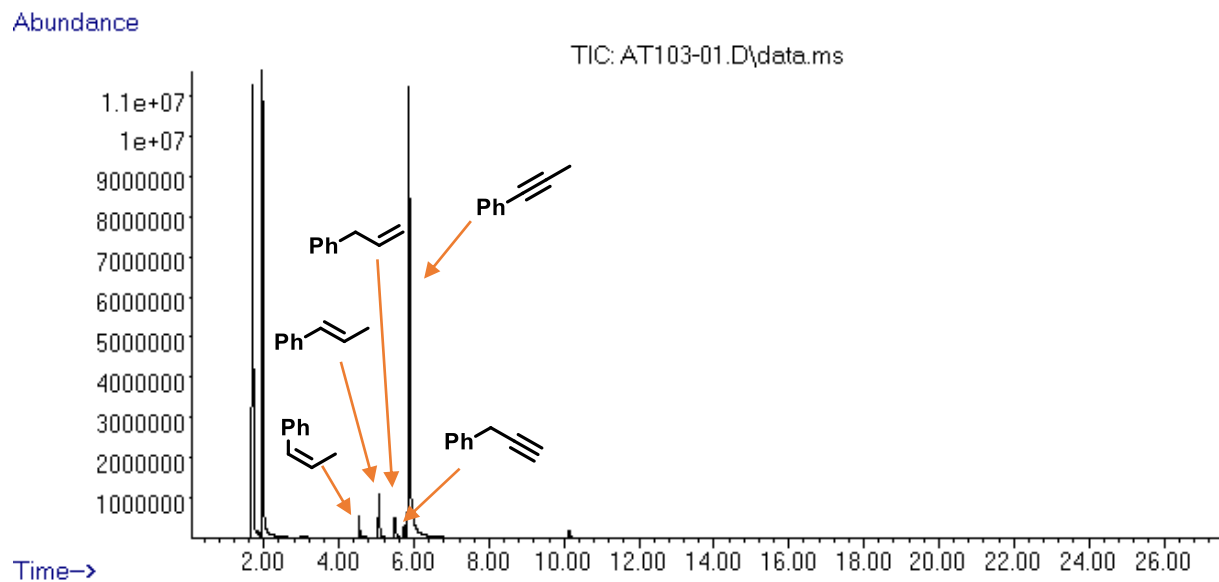


Figura A52. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 1-fenil-1-propino (**7**) con *i*PrOH catalizado por **Mn-2**.

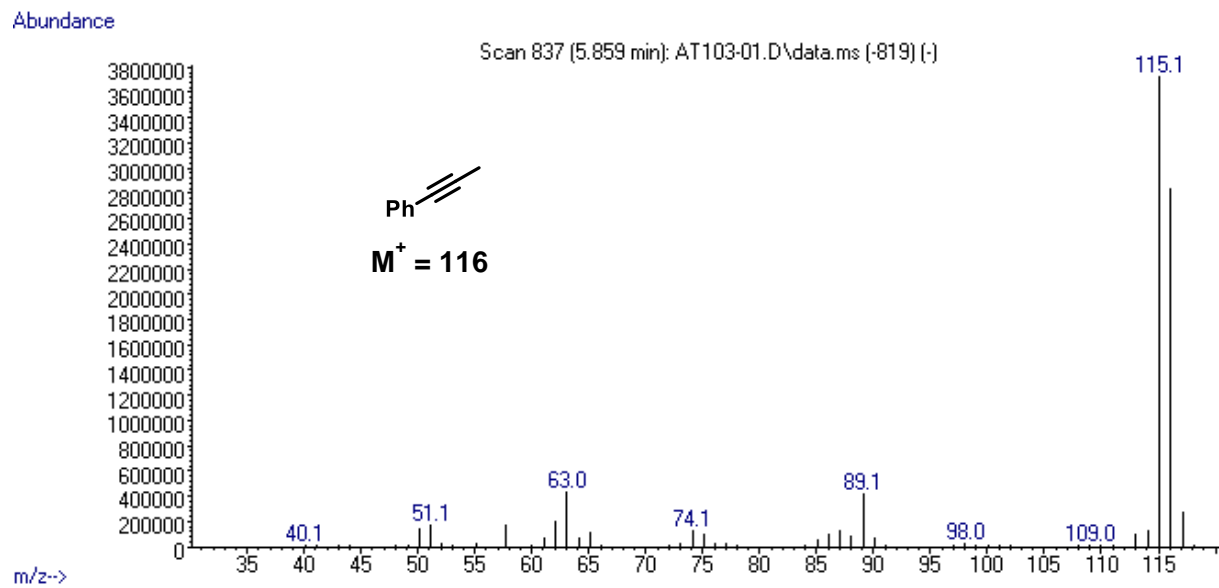


Figura A53. Espectro de masas (IE) de 1-fenil-1-propino (**7**) detectado por cromatografía de gases.

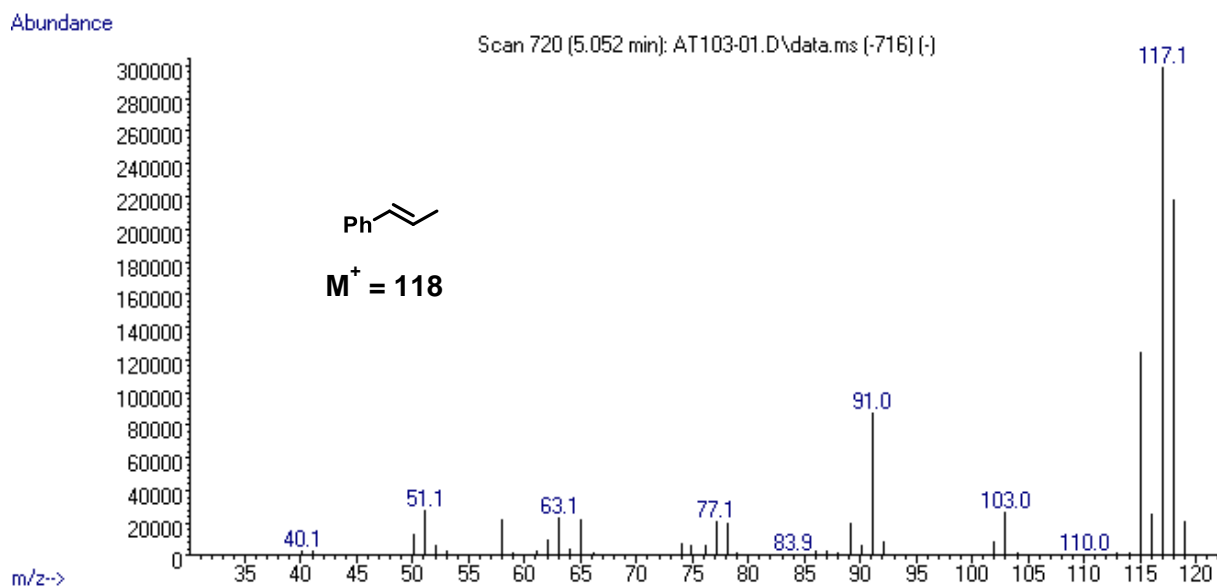


Figura A54. Espectro de masas (IE) de (*E*)-prop-1-en-1-ylbenzene (**7a**) detectado por cromatografía de gases.

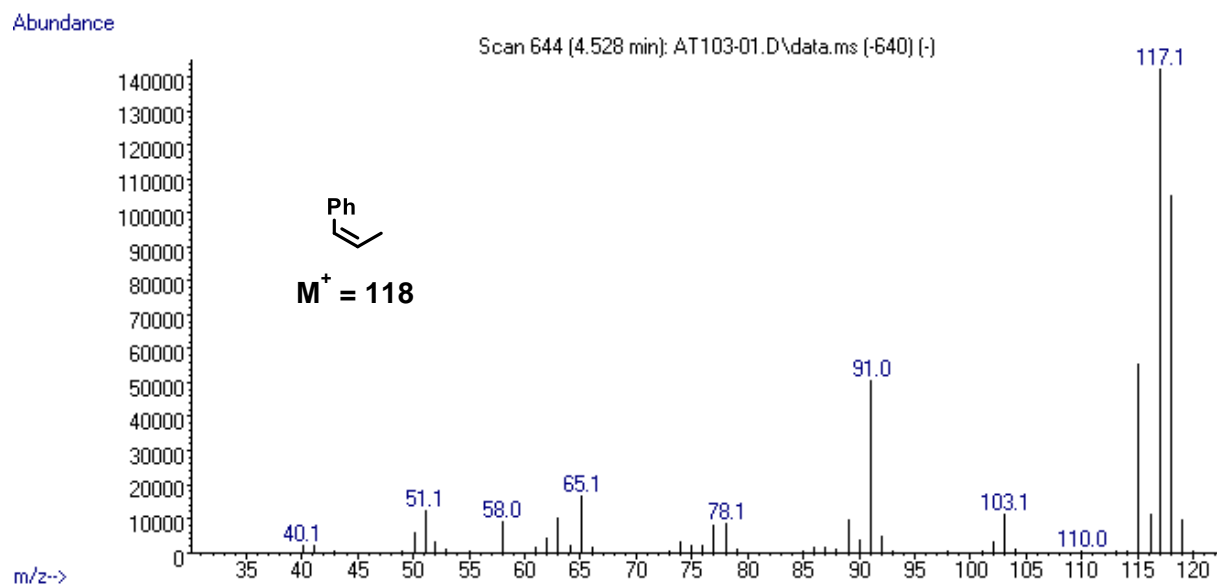


Figura A55. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-prop-1-en-1-ylbenzene (**7b**) detectado por cromatografía de gases.

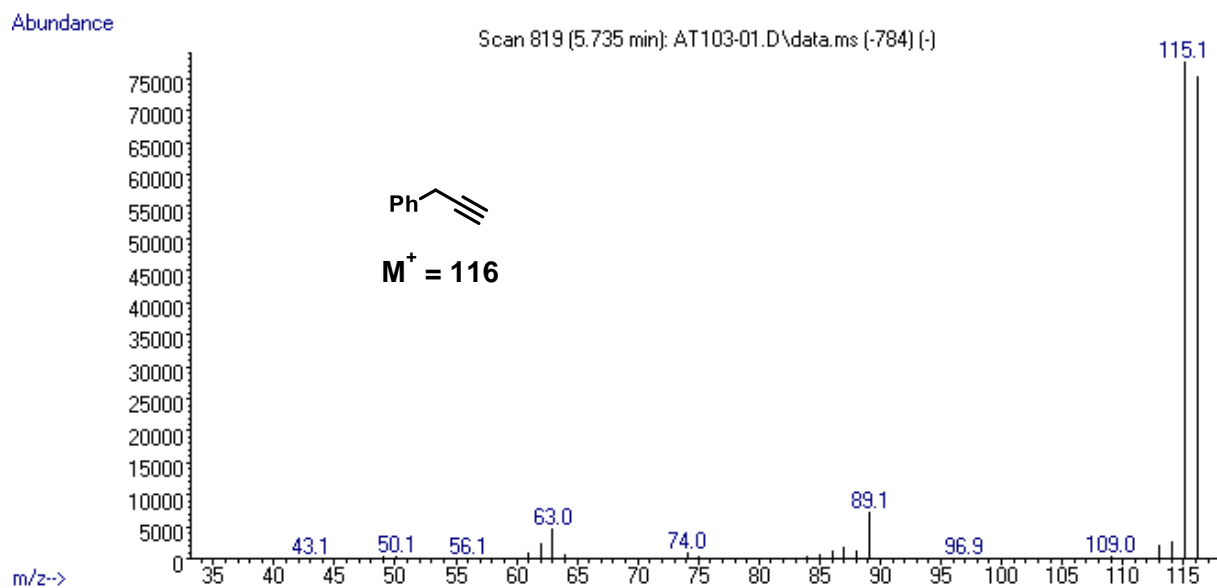


Figura A56. Espectro de masas (IE) de 3-fenil-1-propino detectado por cromatografía de gases.

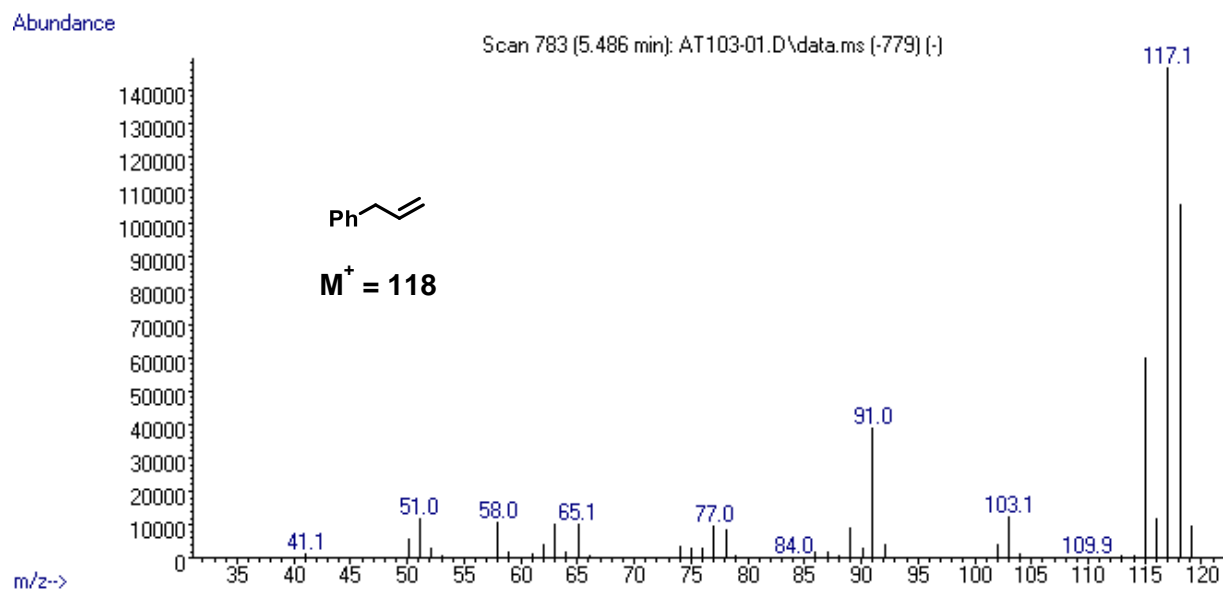


Figura A57. Espectro de masas (IE) de alilbenceno detectado por cromatografía de gases.

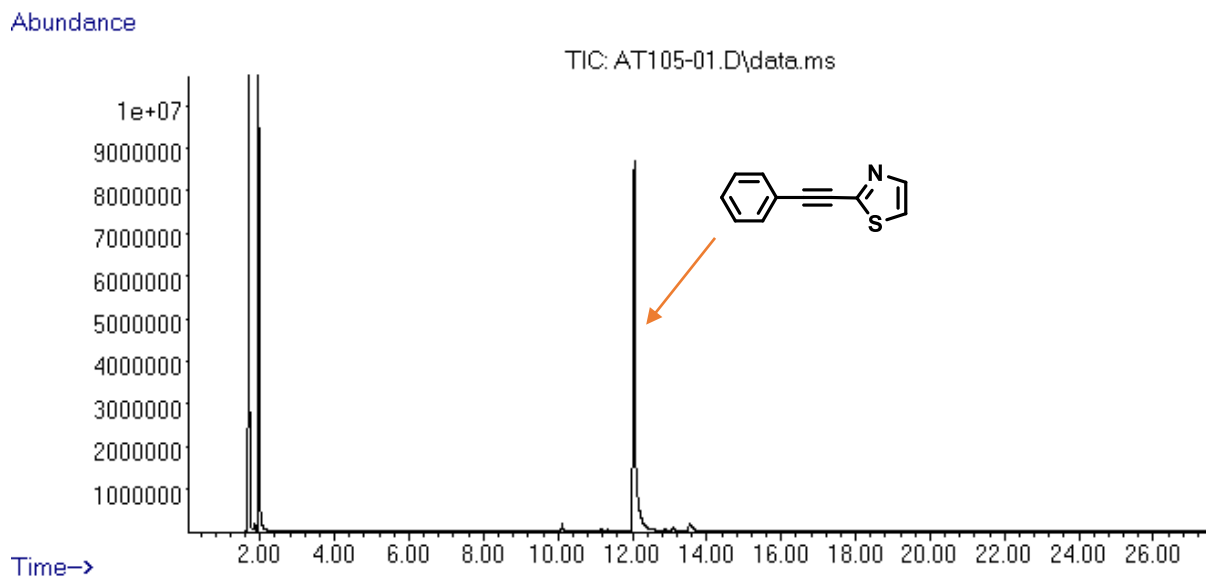


Figura A58. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 2-(feniletinil)tiazol (**8**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

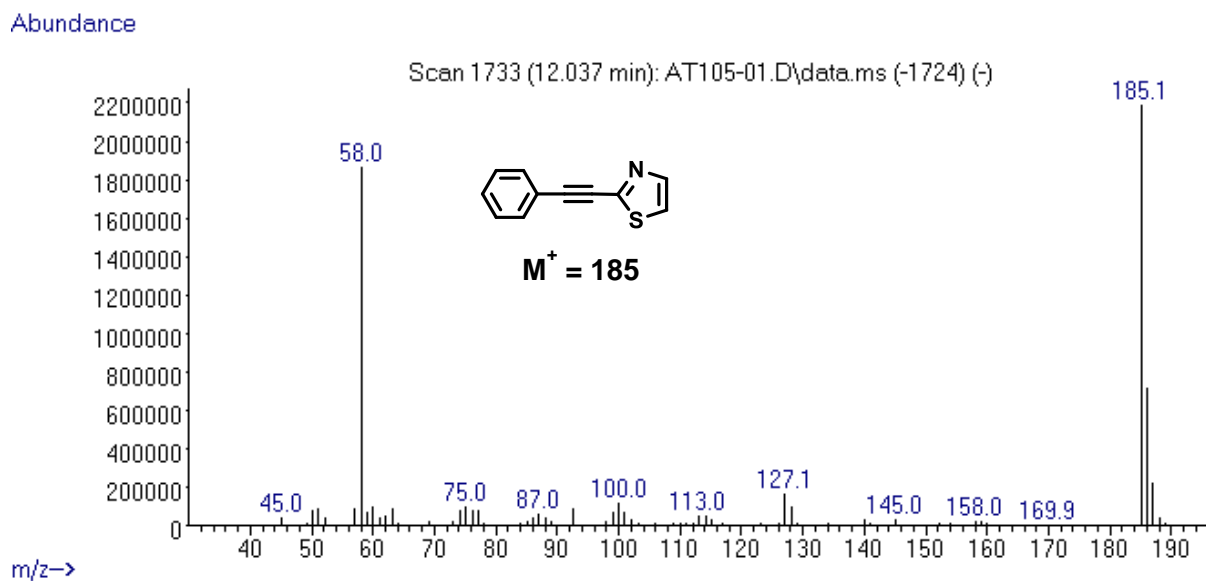


Figura A59. Espectro de masas (IE) de 2-(feniletinil)tiazol (**8**) detectado por cromatografía de gases.

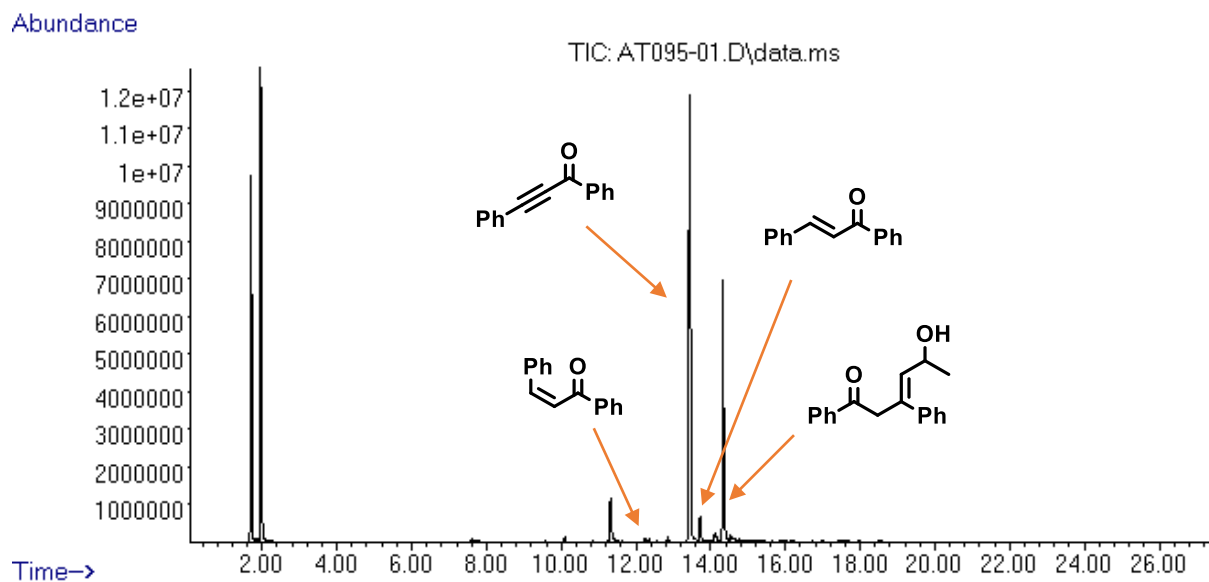


Figura A60. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 1,3-difenilprop-2-in-1-ona (**9**) con *i*PrOH catalizado por **Mn-2**.

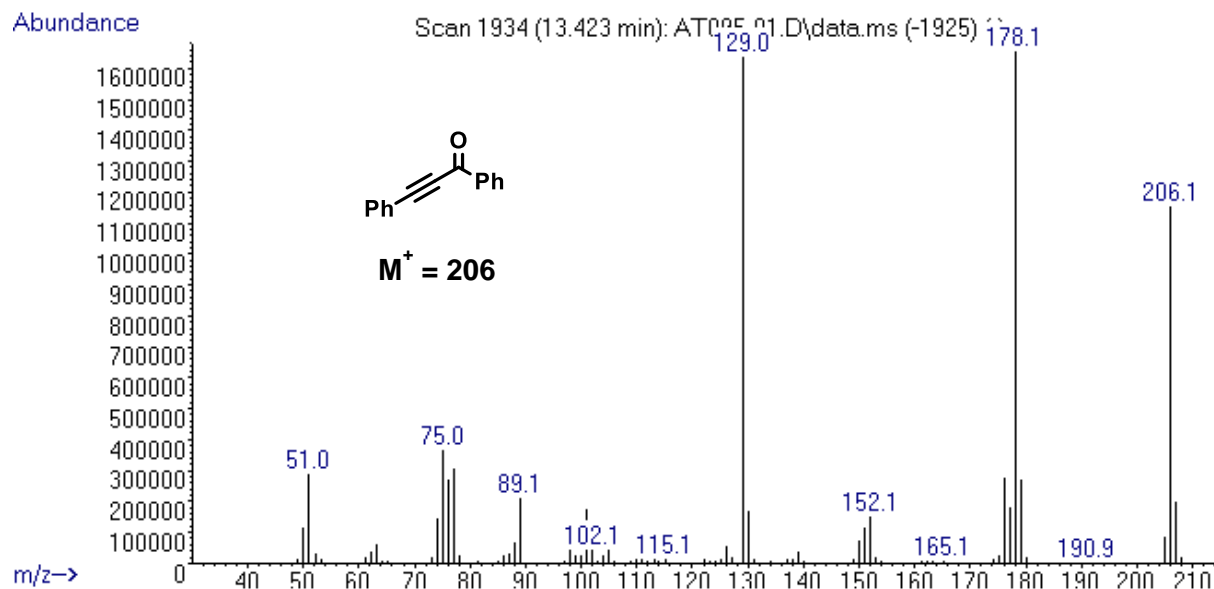


Figura A61. Espectro de masas (IE) de 1,3-difenilprop-2-in-1-ona (**9**) detectada por cromatografía de gases.

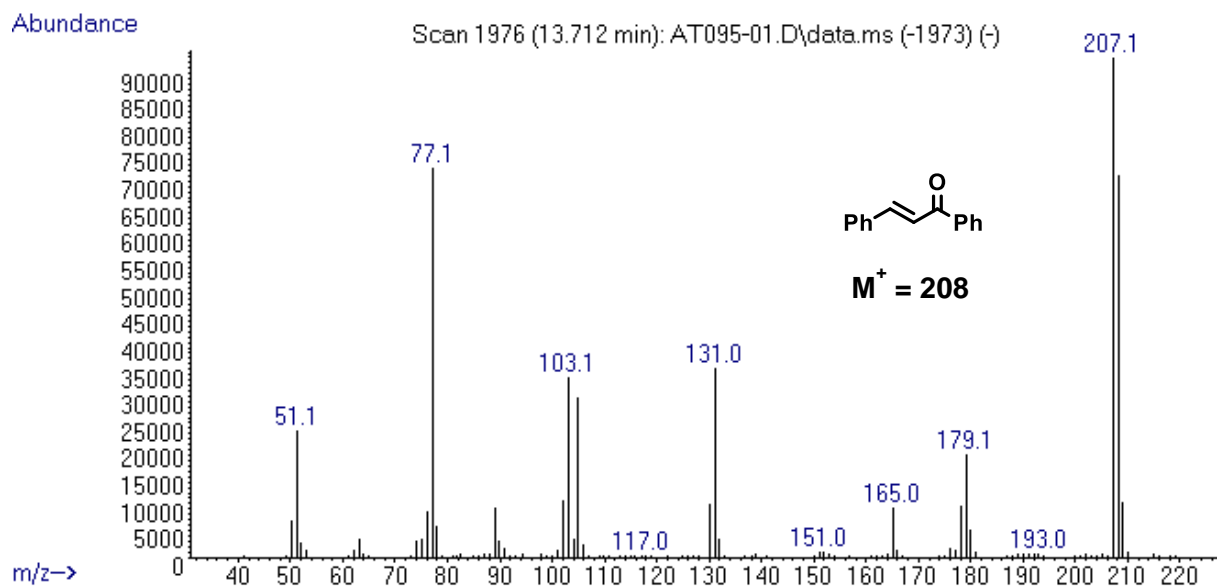


Figura A62. Espectro de masas (IE) de (*E*)-chalcona (**9a**) detectada por cromatografía de gases.

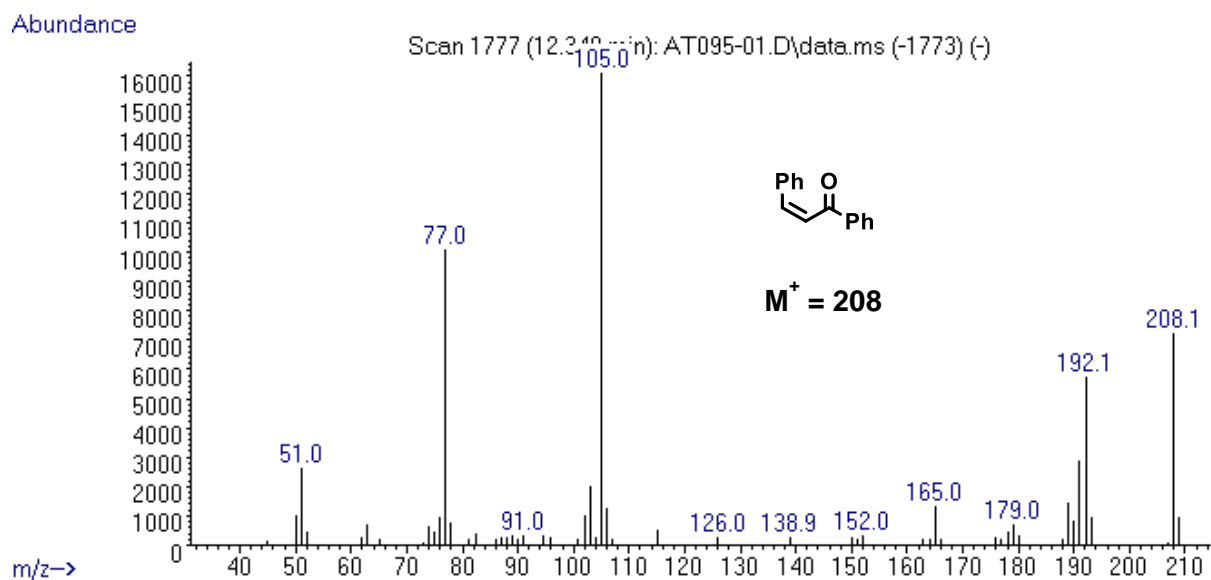


Figura A63. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-chalcona (**9b**) detectada por cromatografía de gases.

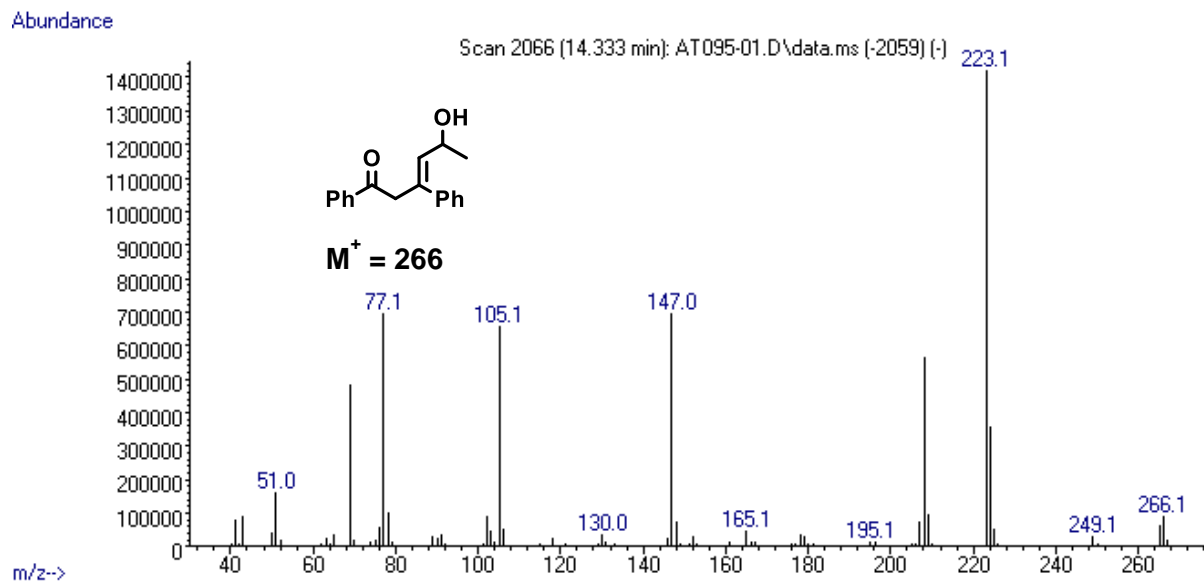


Figura A64. Espectro de masas (IE) de 5-hidroxi-1,3-difenilhex-3-en-1-ona detectada por cromatografía de gases.

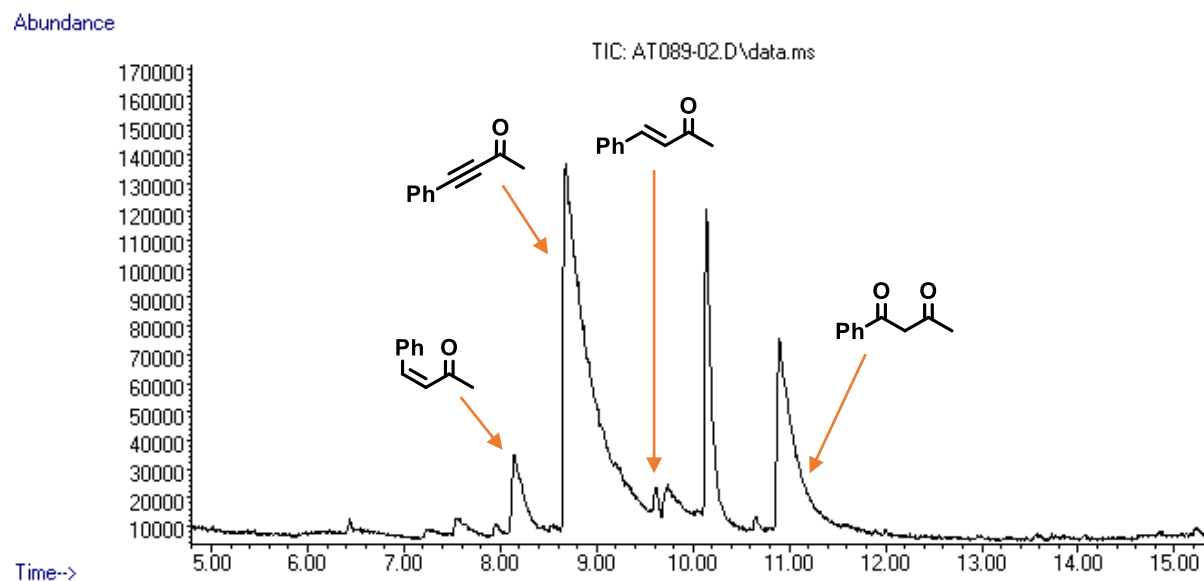


Figura A65. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 4-fenil-3-buten-2-ona (**10**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

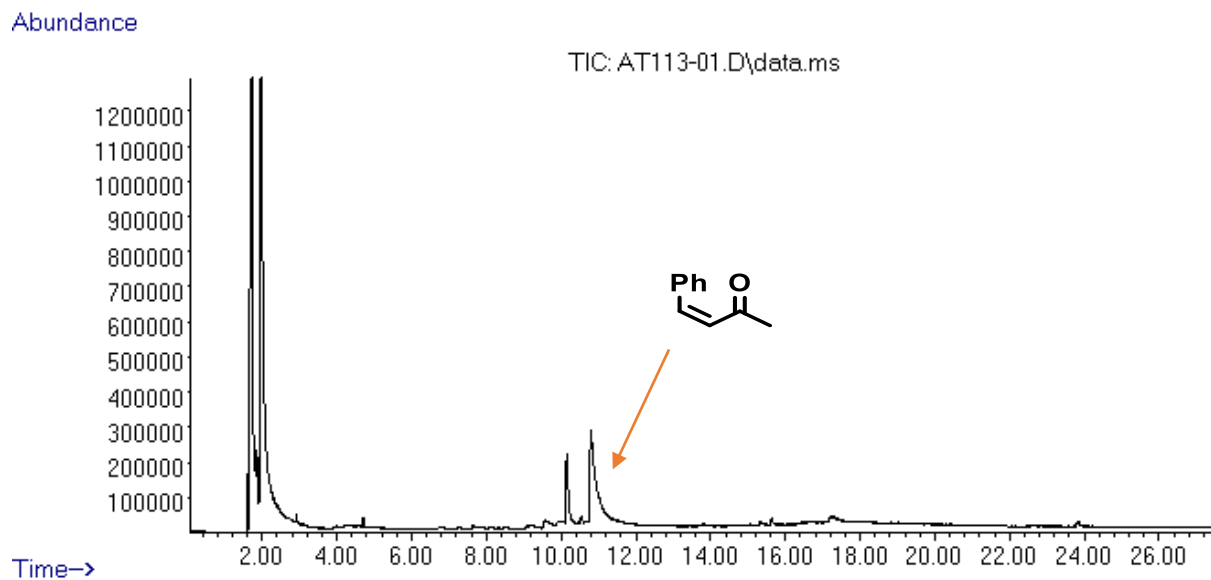


Figura A66. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 4-fenil-3-buten-2-ona (**10**) con *i*PrOH catalizado por **Mn-2** después de calentar a 100 °C durante 24 h.

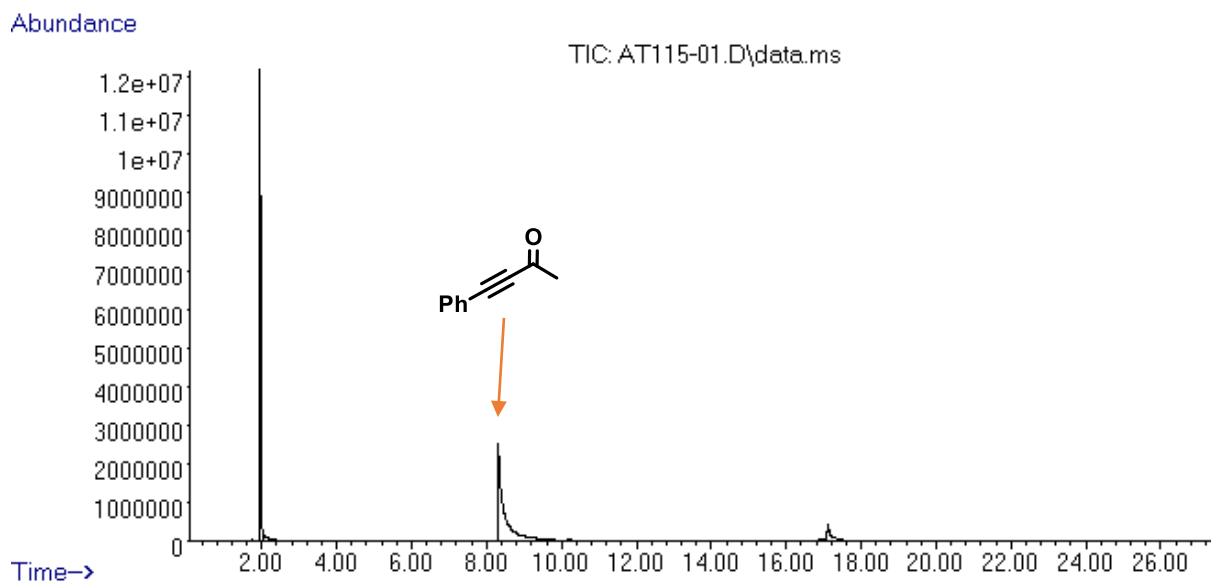


Figura A67. Cromatograma de la mezcla de reacción con 4-fenil-3-buten-2-ona (**10**) (0.224 mmol), MeONa (10 mol%), THF (1 mL) y agua (1 mL) a 100 °C durante 4 h.

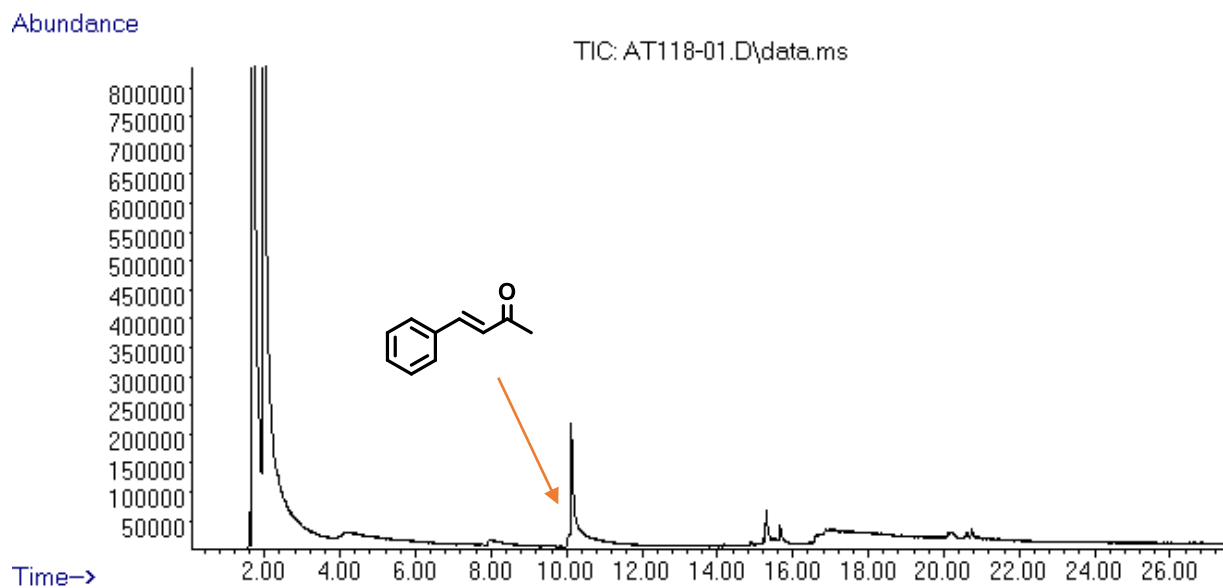


Figura A68. Cromatograma de la mezcla de reacción con (*E*)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**10a**) (0.224 mmol), **Mn-2** (4 mol%), MeONa (10 mol%), THF (1 mL) e iPrOH (1 mL) a 100 °C durante 4 h.

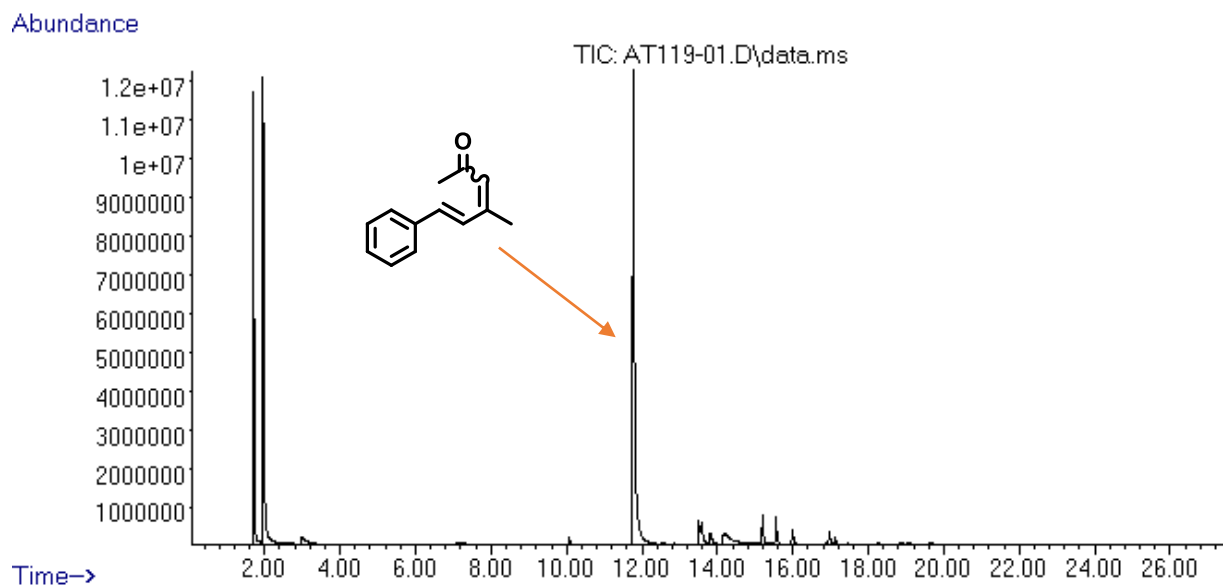


Figura A69. Cromatograma de la mezcla de reacción con (*E*)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**10a**) (0.224 mmol), MeONa (10 mol%), THF (1 mL) y acetona (1 mL) a 100 °C durante 4 h.

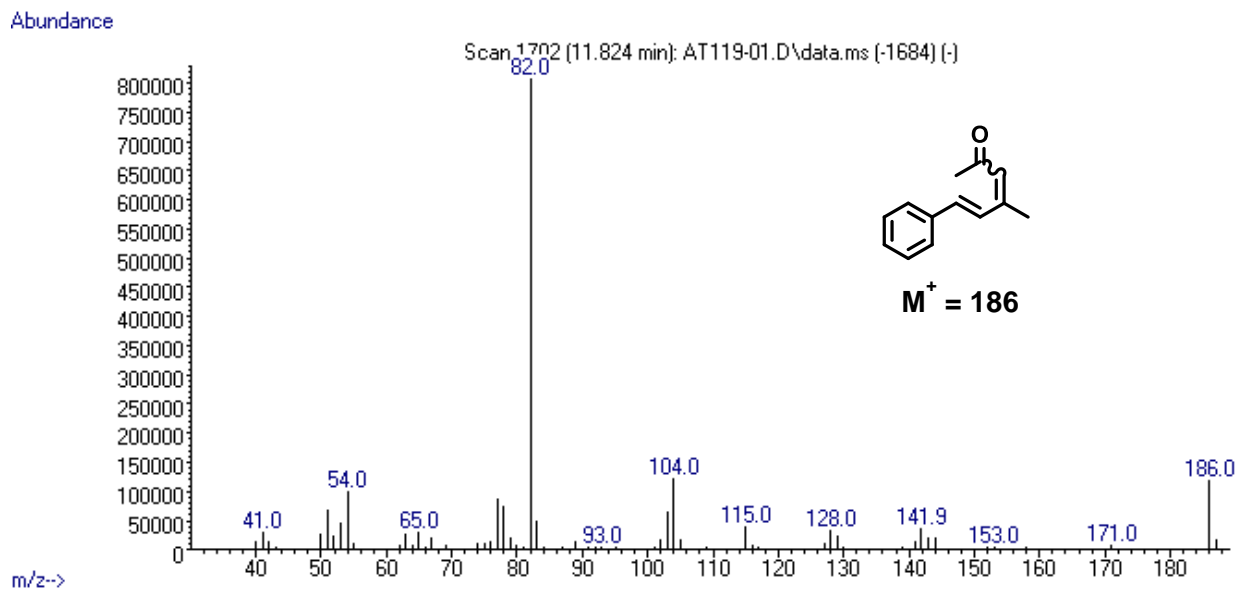


Figura A70. Espectro de masas (IE) de (5E)-4-metil-6-fenilhexa-3,5-dien-2-ona detectada por cromatografía de gases.

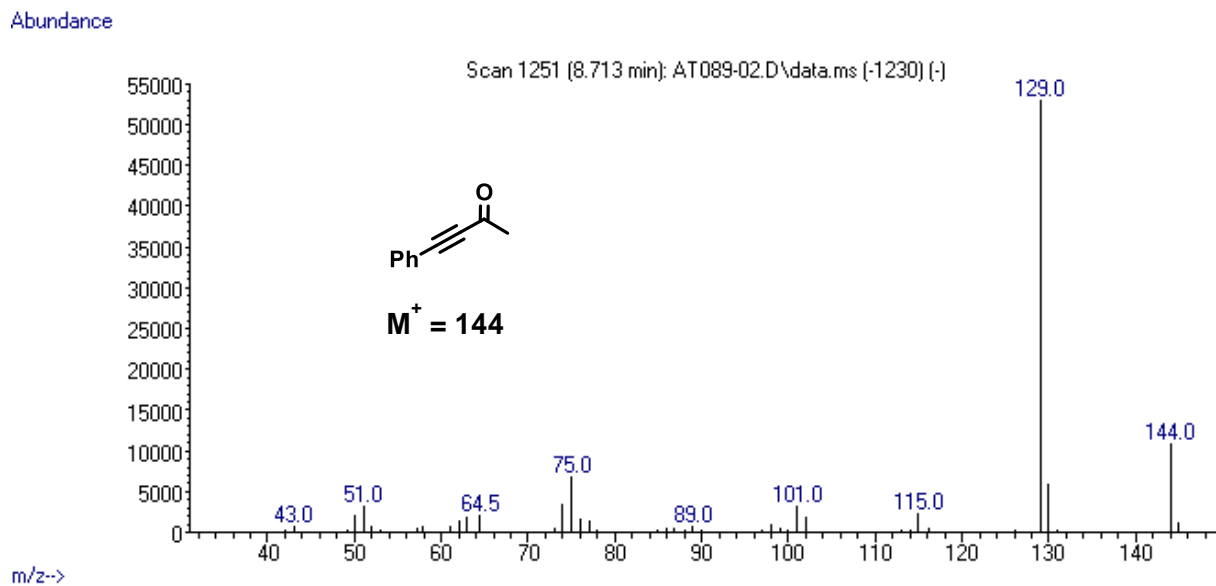


Figura A71. Espectro de masas (IE) de 4-fenil-3-buten-2-ona (**10**) detectada por cromatografía de gases.

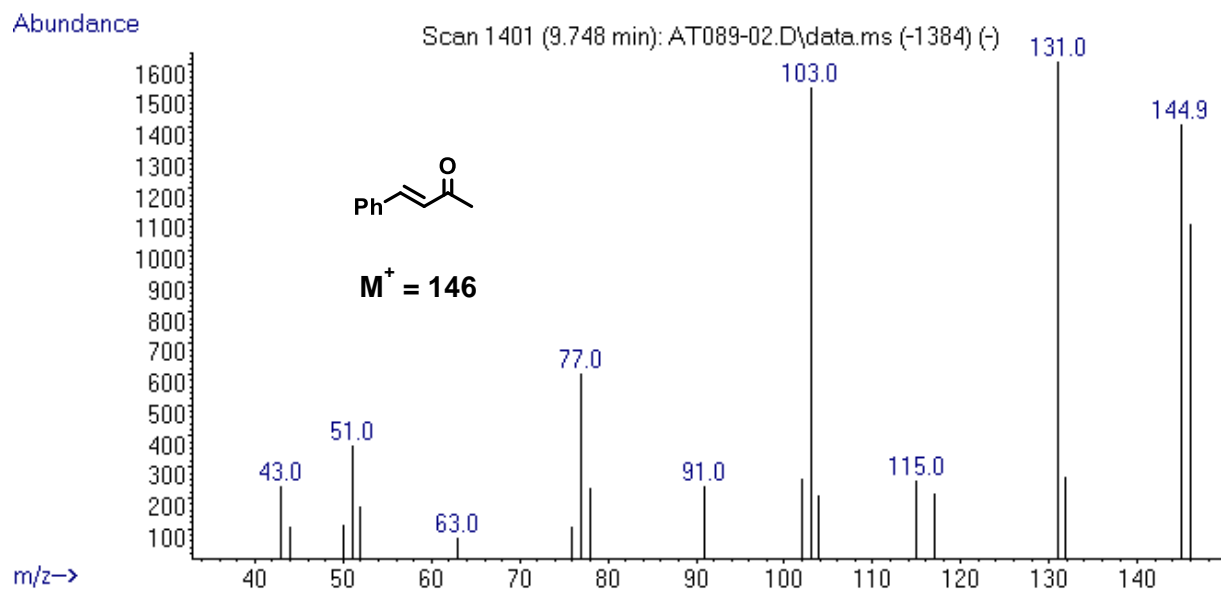


Figura A72. Espectro de masas (IE) de (*E*)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**10a**) detectada por cromatografía de gases.

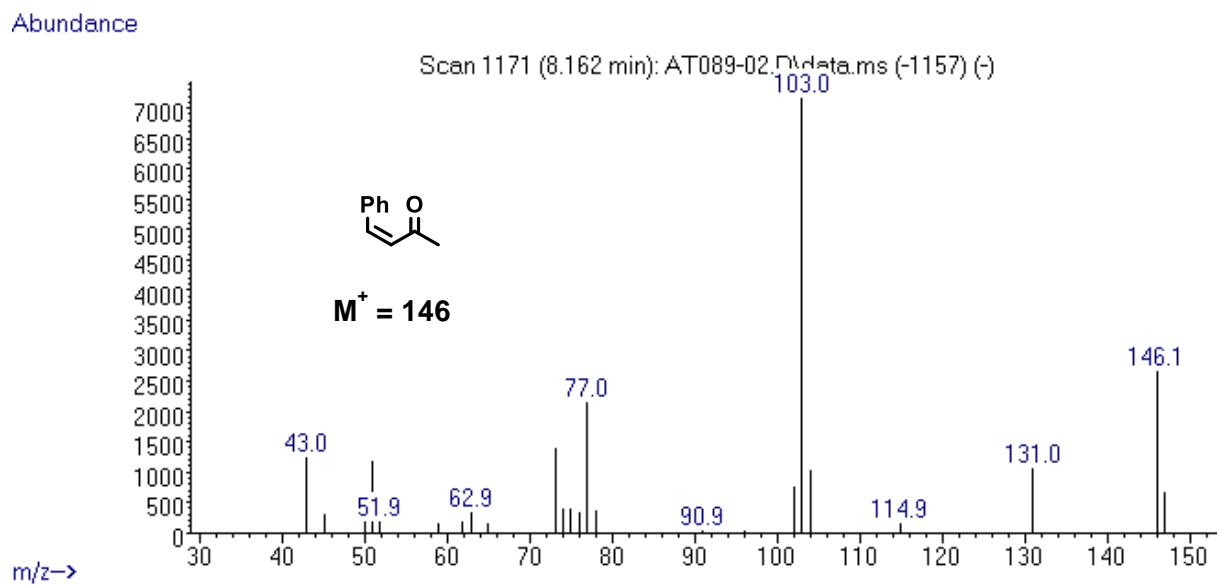


Figura A73. Espectro de masas (IE) de (*Z*)-4-fenilbut-3-en-2-ona (**10b**) detectada por cromatografía de gases.

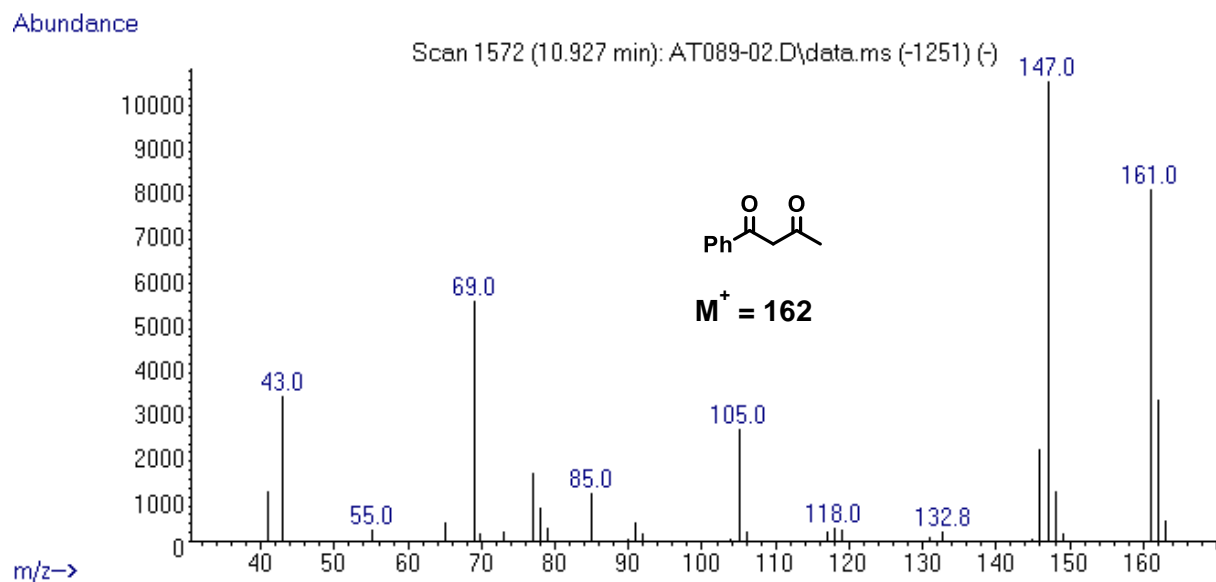


Figura A74. Espectro de masas (IE) de 1-fenilbutana-1,3-diona detectada por cromatografía de gases.

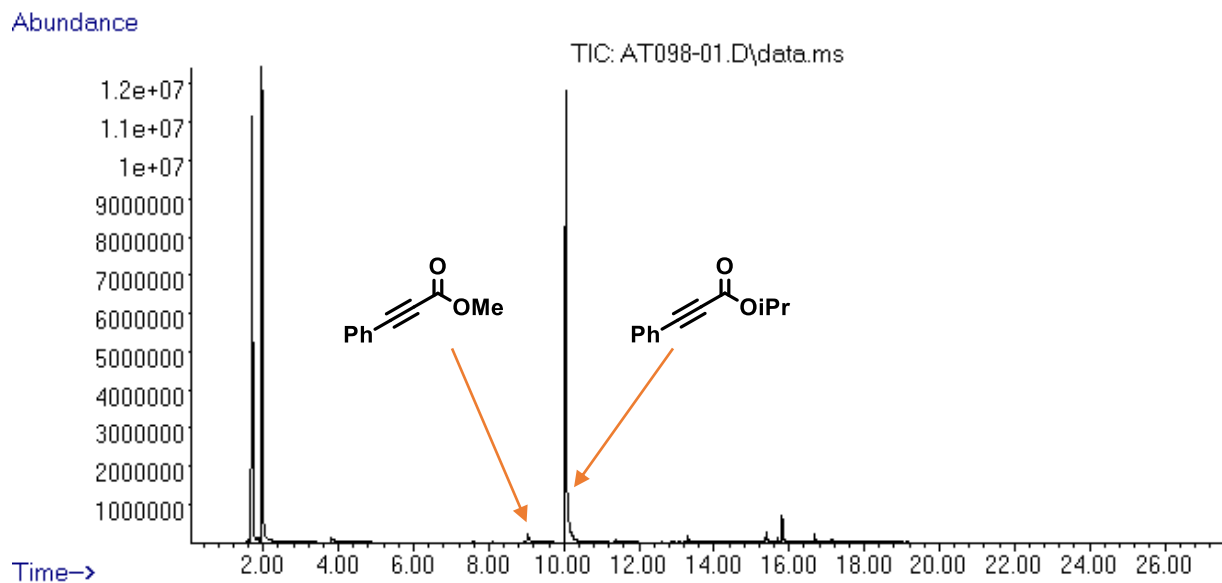


Figura A75. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de fenilpropiolato de metilo (**11**) con *i*PrOH catalizado por **Mn-2**.

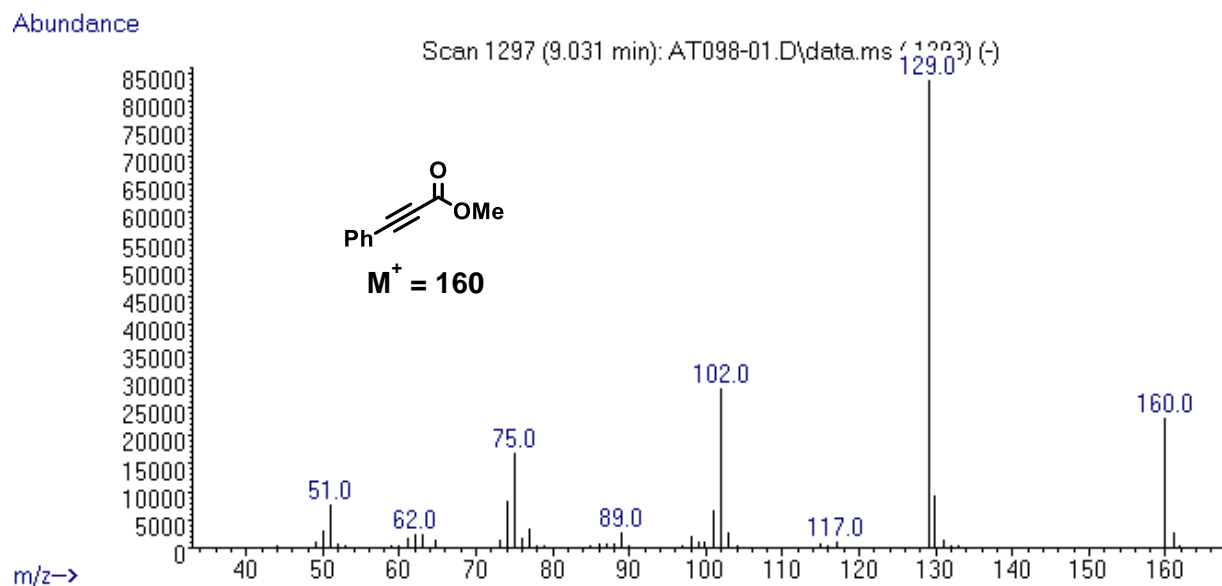


Figura A76. Espectro de masas (IE) de fenilpropiolato de metilo (**11**) detectado por cromatografía de gases.

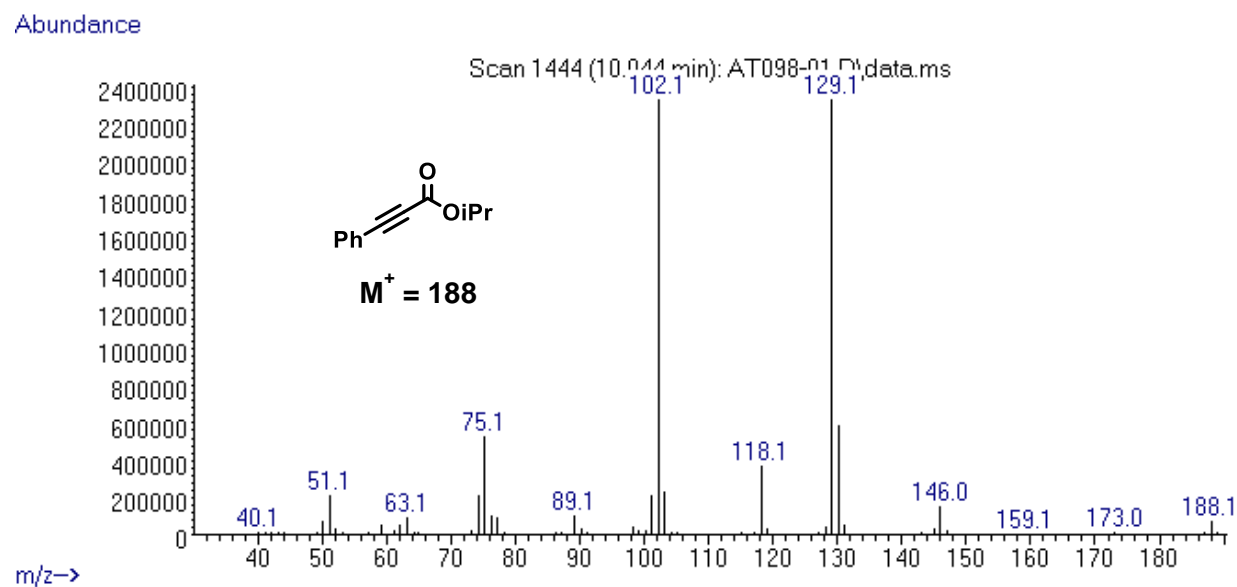


Figura A77. Espectro de masas (IE) de fenilpropiolato de isopropilo (**11**) detectado por cromatografía de gases.

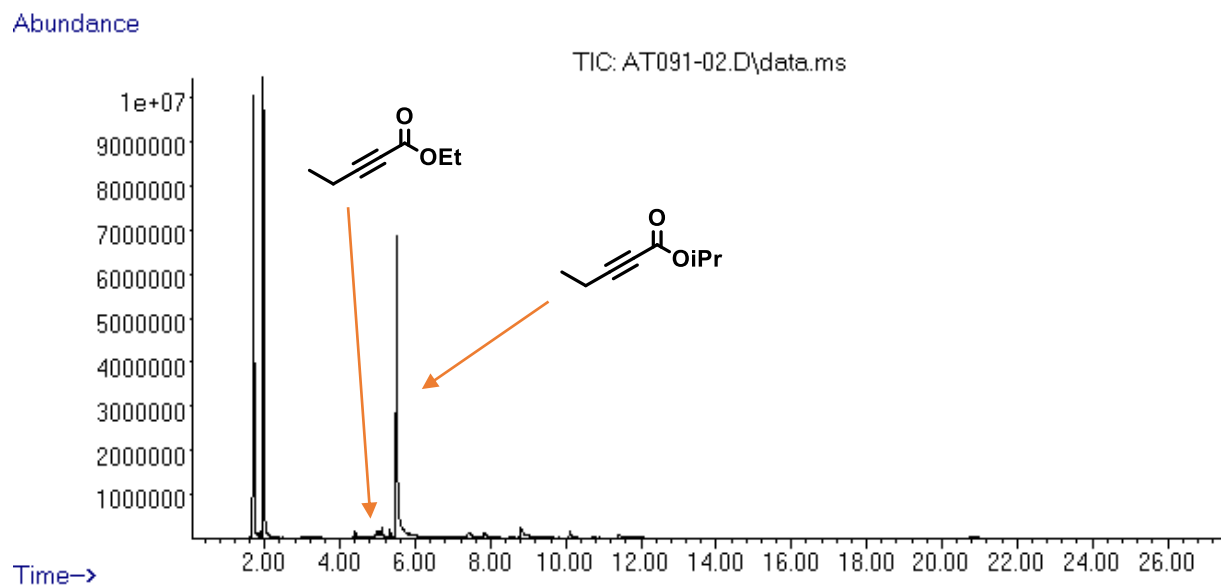


Figura A78. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 2-pentinoato de etilo (**12**) con *i*PrOH catalizado por **Mn-2**.

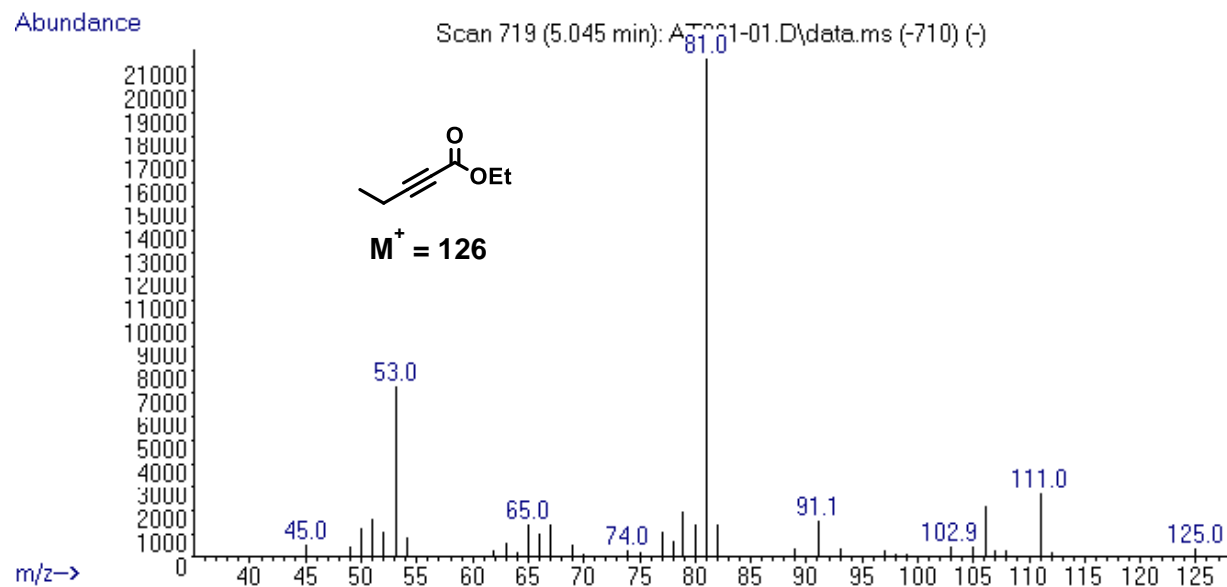


Figura A79. Espectro de masas (IE) de 2-pentinoato de etilo (**12**) detectado por cromatografía de gases.

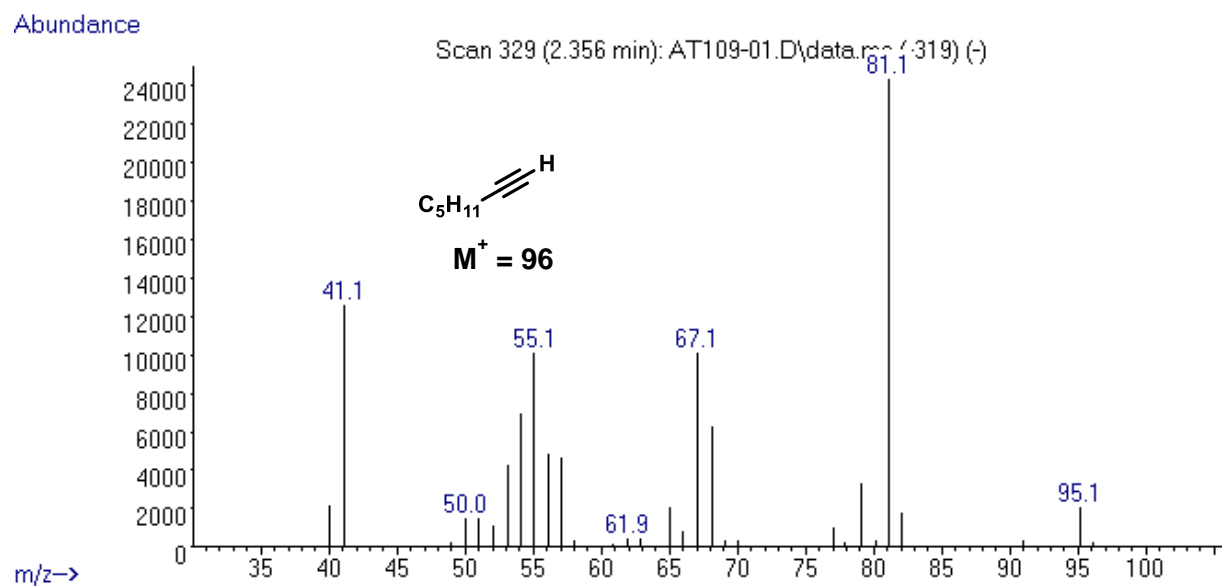


Figura A82. Espectro de masas (IE) de 1-heptino detectado por cromatografía de gases.

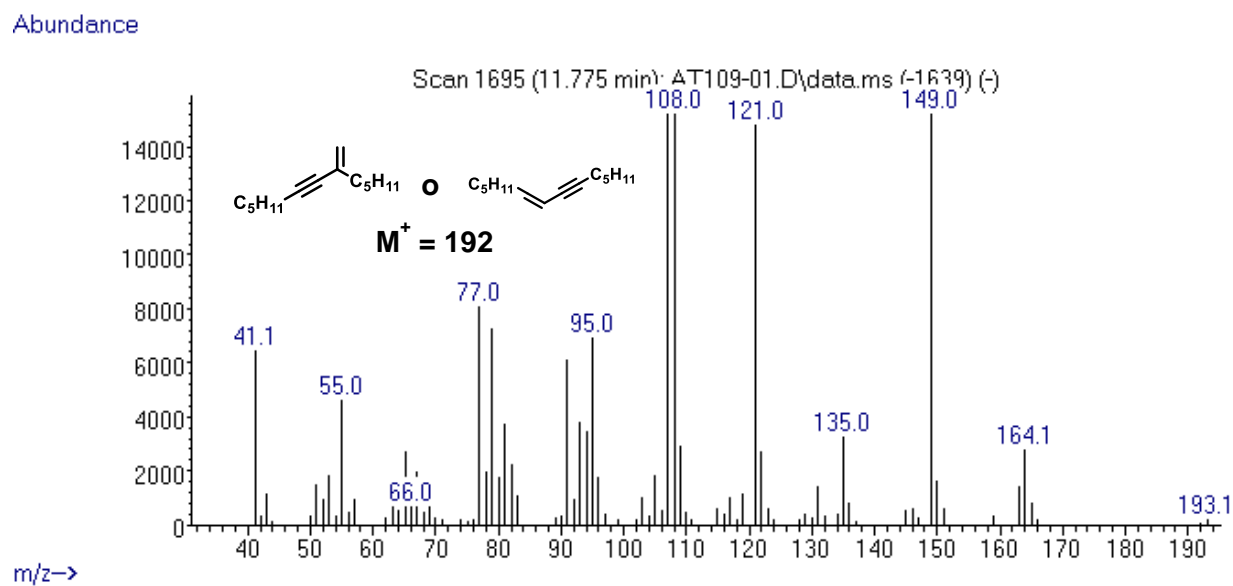


Figura A83. Espectro de masas (IE) del producto de dimerización de 1-heptino detectado por cromatografía de gases.

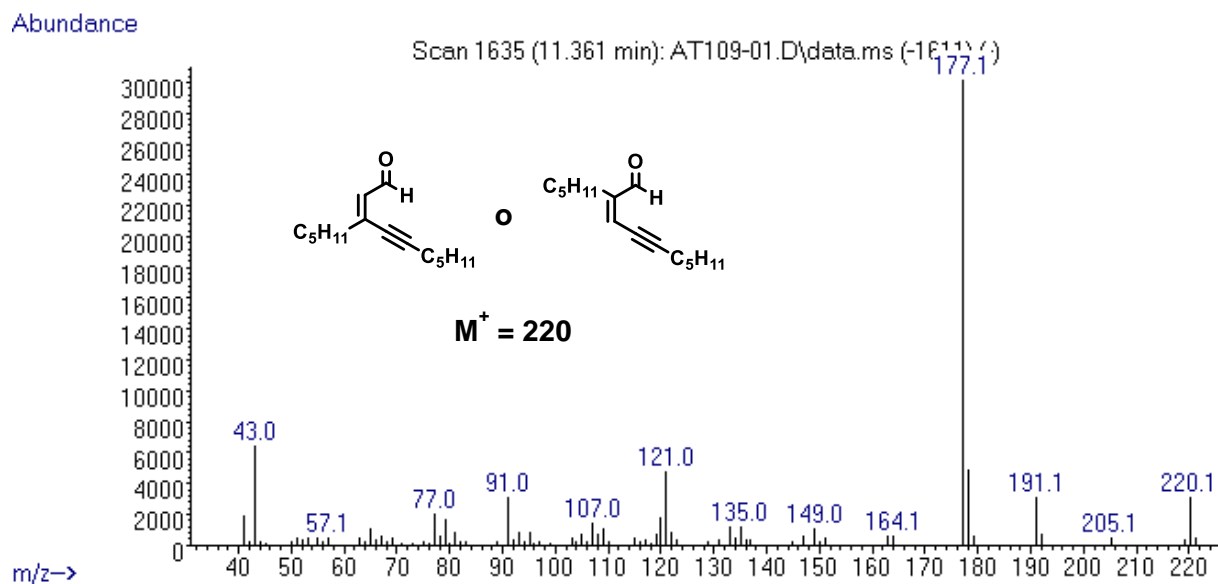


Figura A84. Espectro de masas (IE) del producto de acoplamiento de 1-hepteno y 2-octinal detectado por cromatografía de gases.

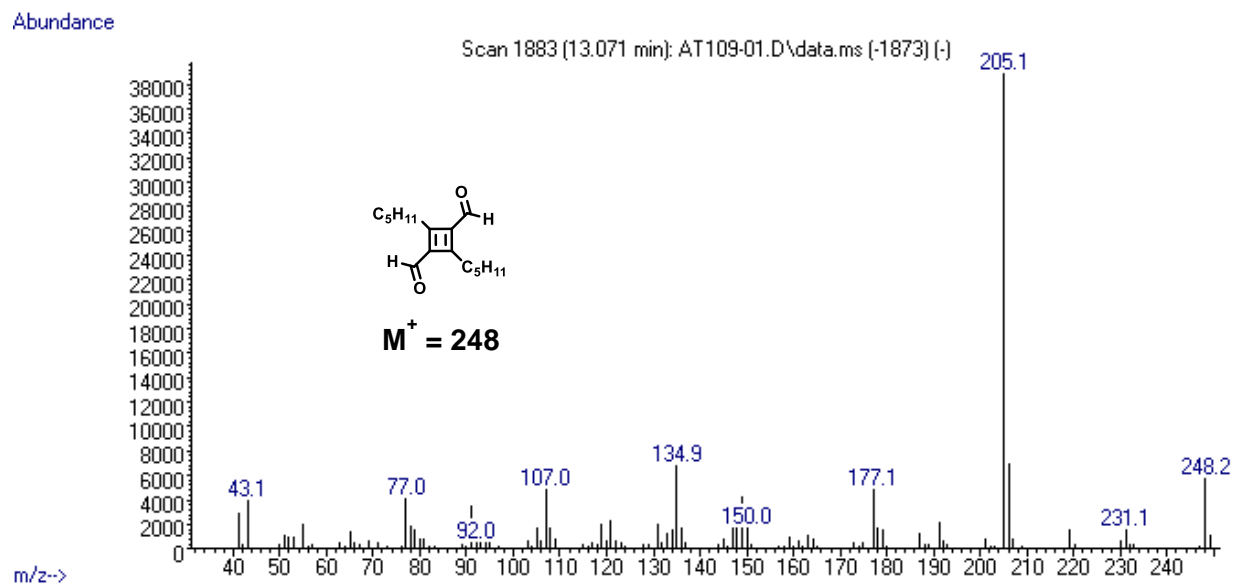


Figura A85. Espectro de masas (IE) del producto de dimerización de 2-octinal detectado por cromatografía de gases.

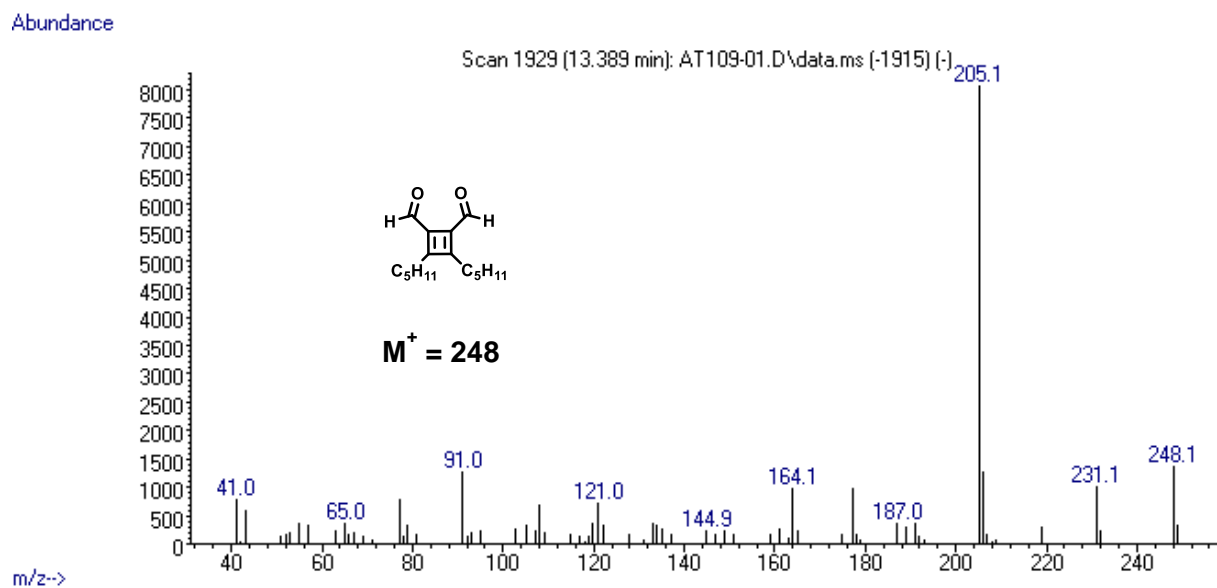


Figura A7. Espectro de masas (IE) del producto de dimerización de 2-octinal detectado por cromatografía de gases.

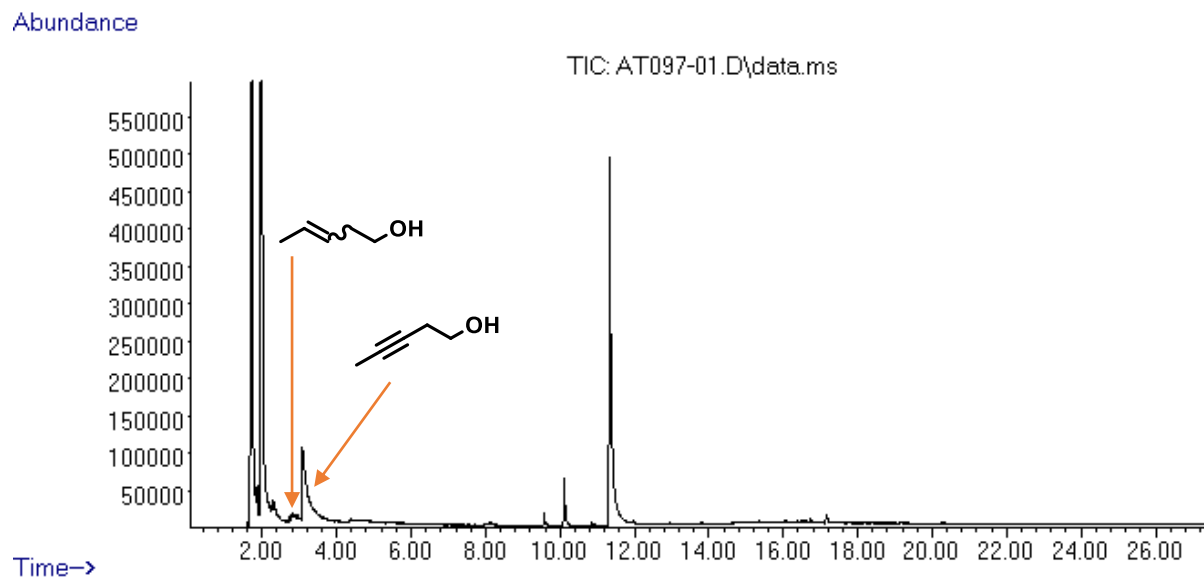


Figura A86. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 3-pentin-1-ol (**14**) con *i*PrOH catalizado por **Mn-2**.

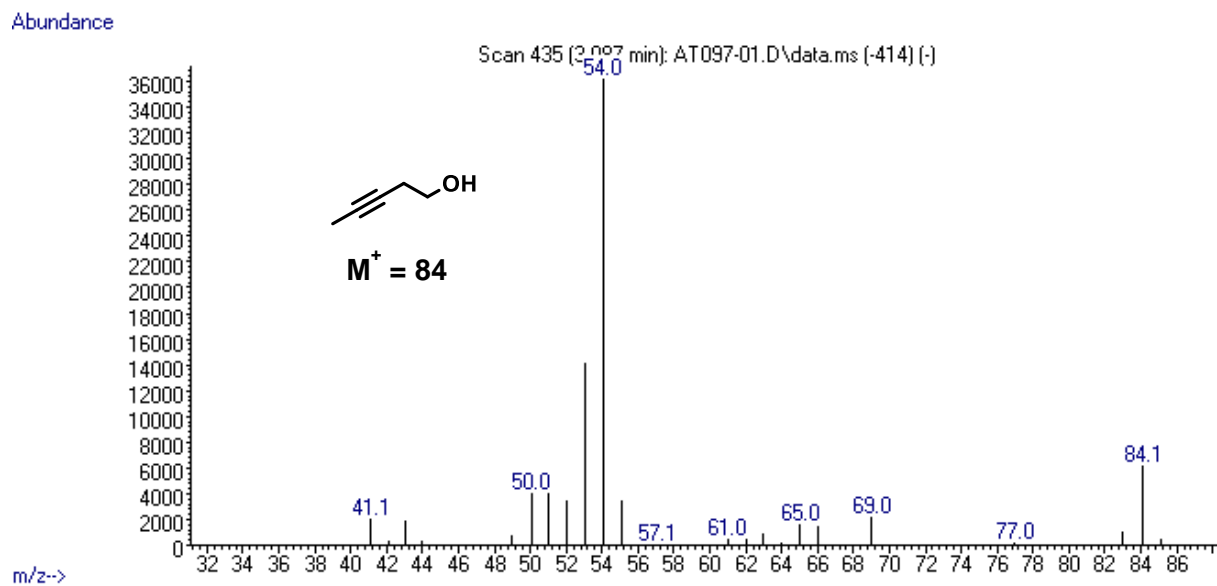


Figura A87. Espectro de masas (IE) de 3-pentín-1-ol (**14**) detectado por cromatografía de gases.

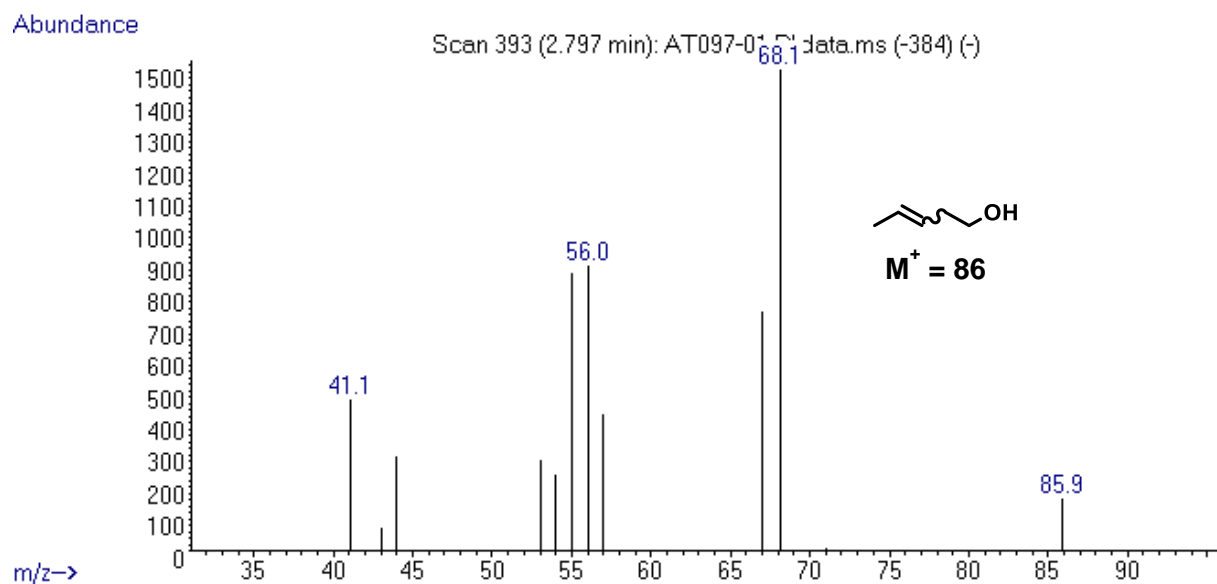


Figura A88. Espectro de masas (IE) de 3-penten-1-ol (**14a**) detectado por cromatografía de gases.

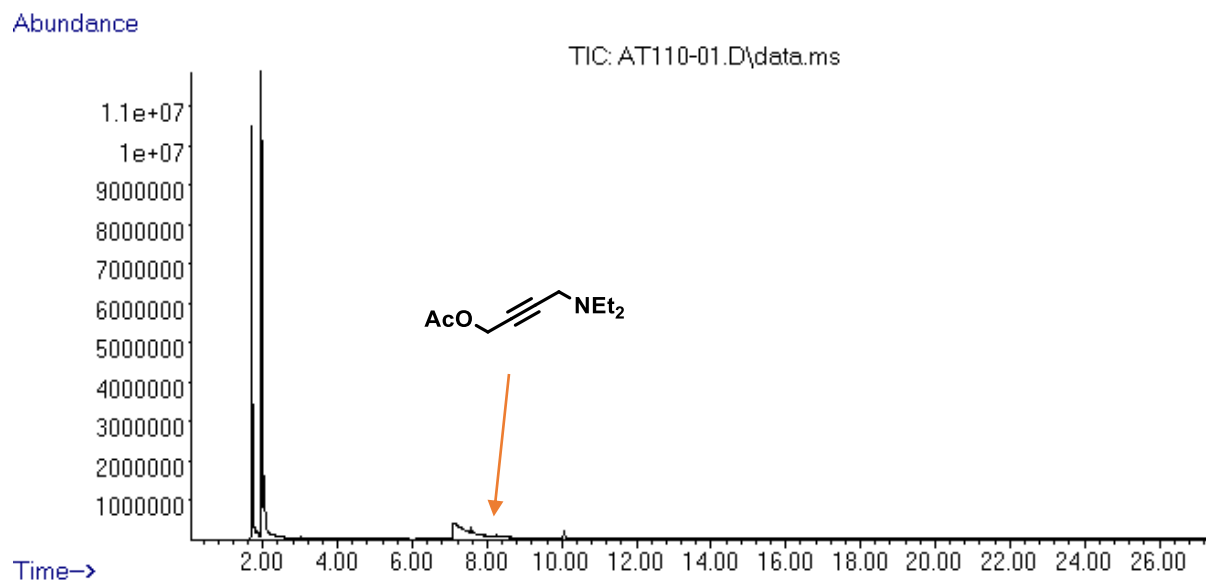


Figura A89. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 1-acetoxi-4-dietilamino-2-butino (**15**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

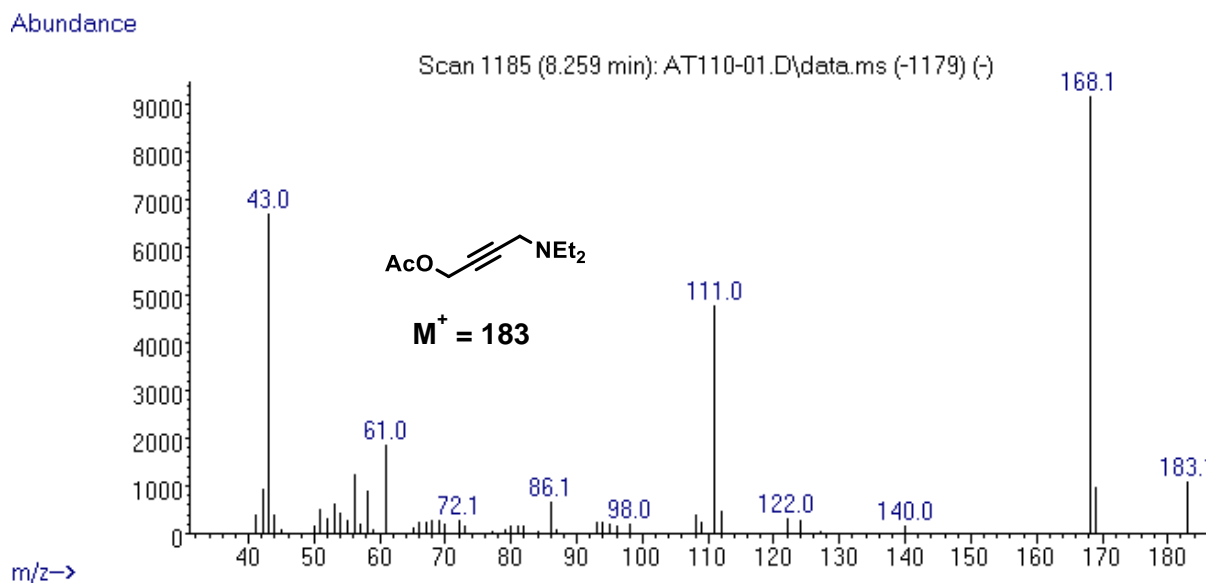


Figura A90. Espectro de masas (IE) de 1-acetoxi-4-dietilamino-2-butino (**15**) detectado por cromatografía de gases.

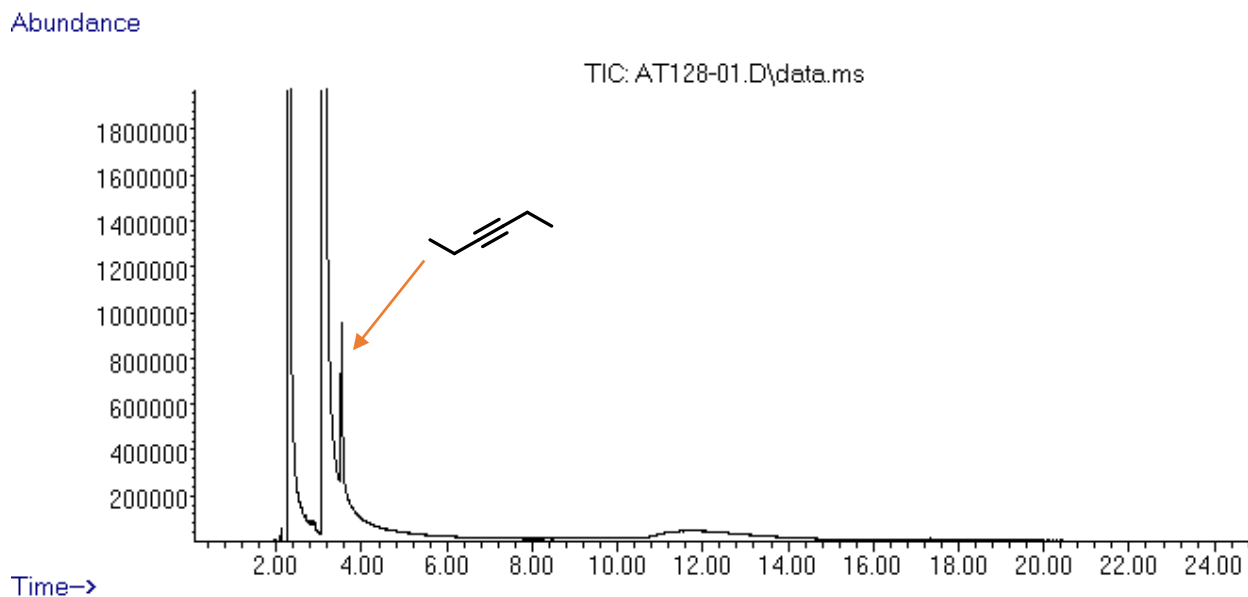


Figura A91. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 3-hexino (**16**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

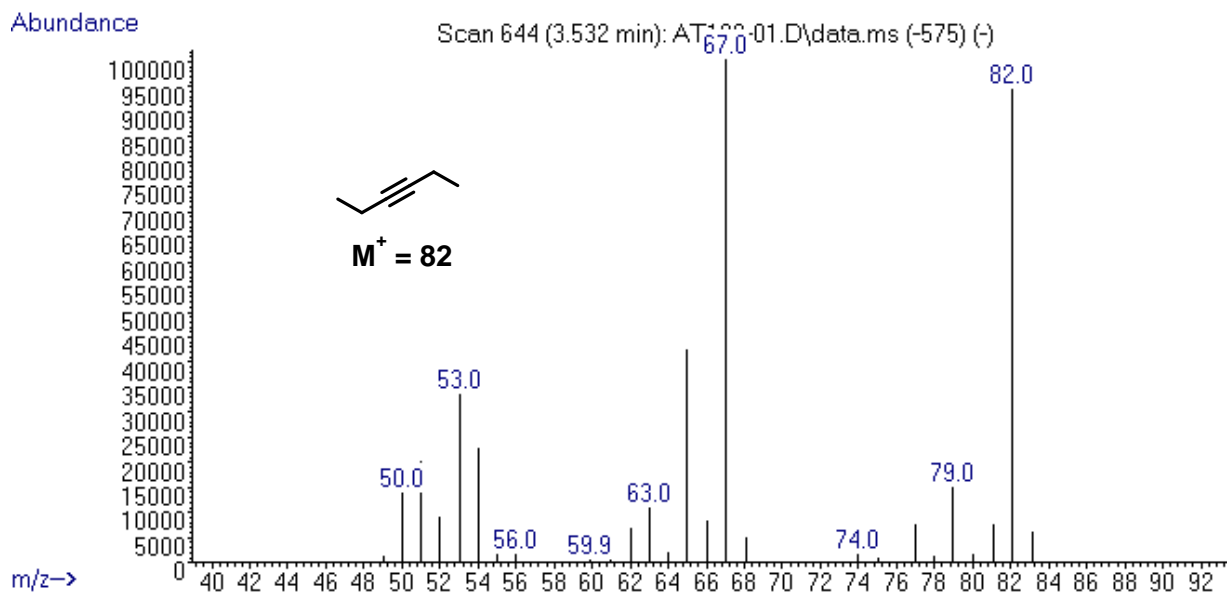


Figura A92. Espectro de masas (IE) de 3-hexino (**16**) detectado por cromatografía de gases.

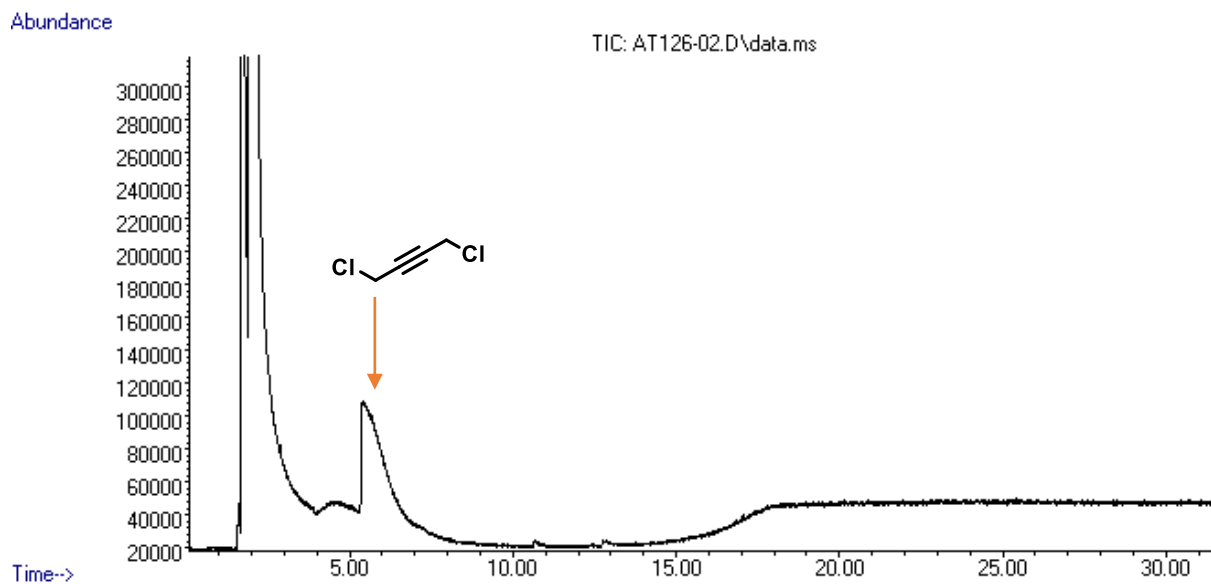


Figura A93. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de 1,4-dicloro-2-butino (**17**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

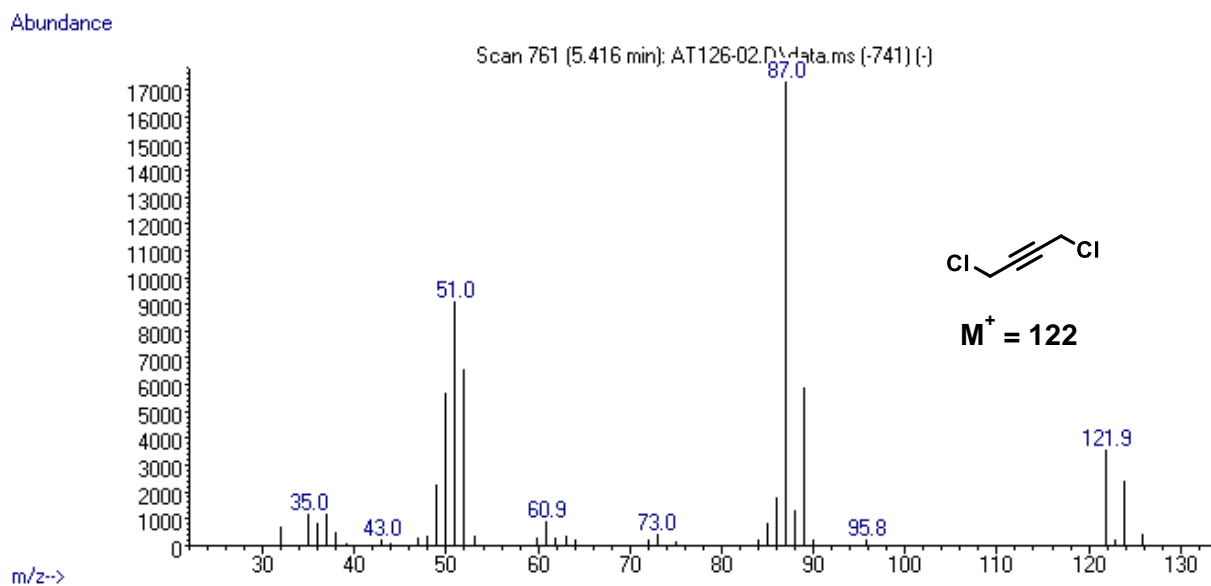


Figura A94. Espectro de masas (IE) de 1,4-dicloro-2-butino (**17**) detectado por cromatografía de gases.

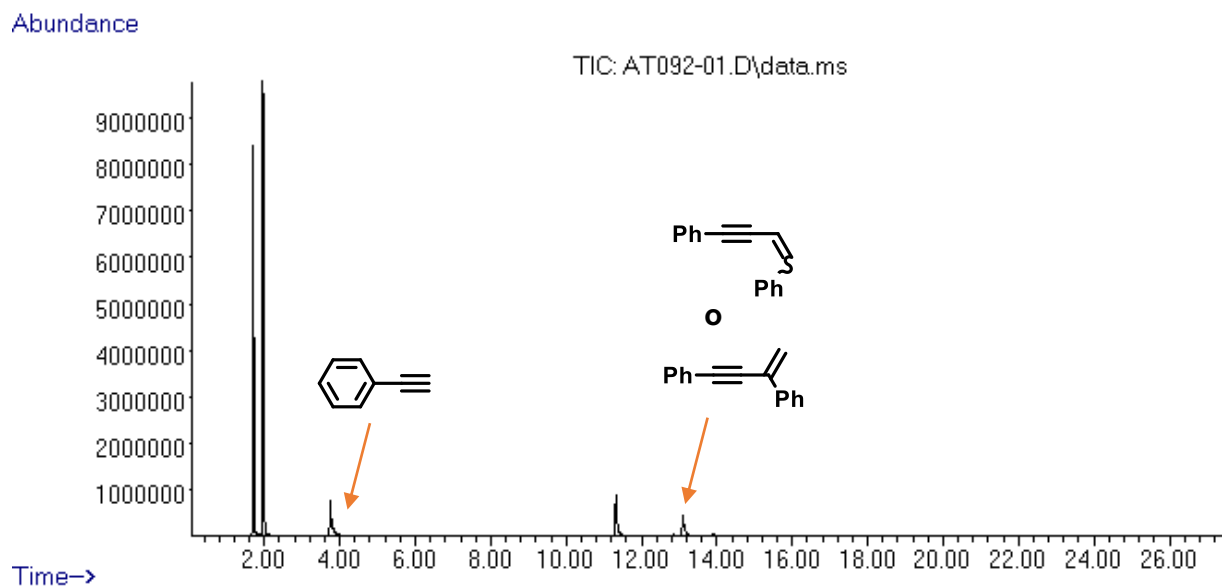


Figura A95. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de fenilacetileno (**18**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

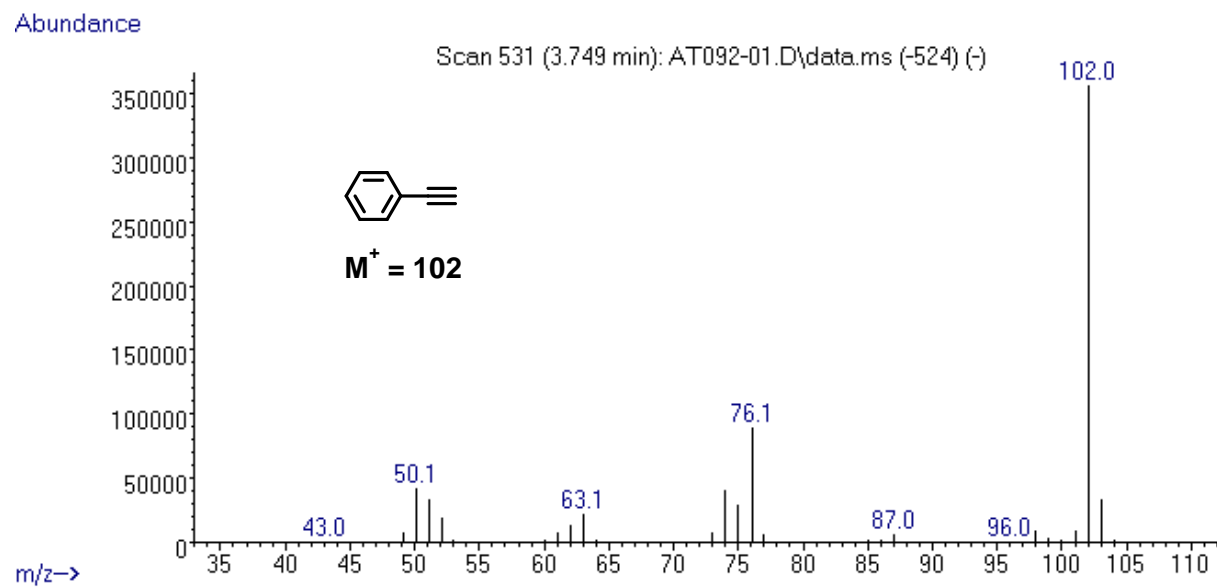


Figura A96. Espectro de masas (IE) de fenilacetileno (**18**) detectado por cromatografía de gases.

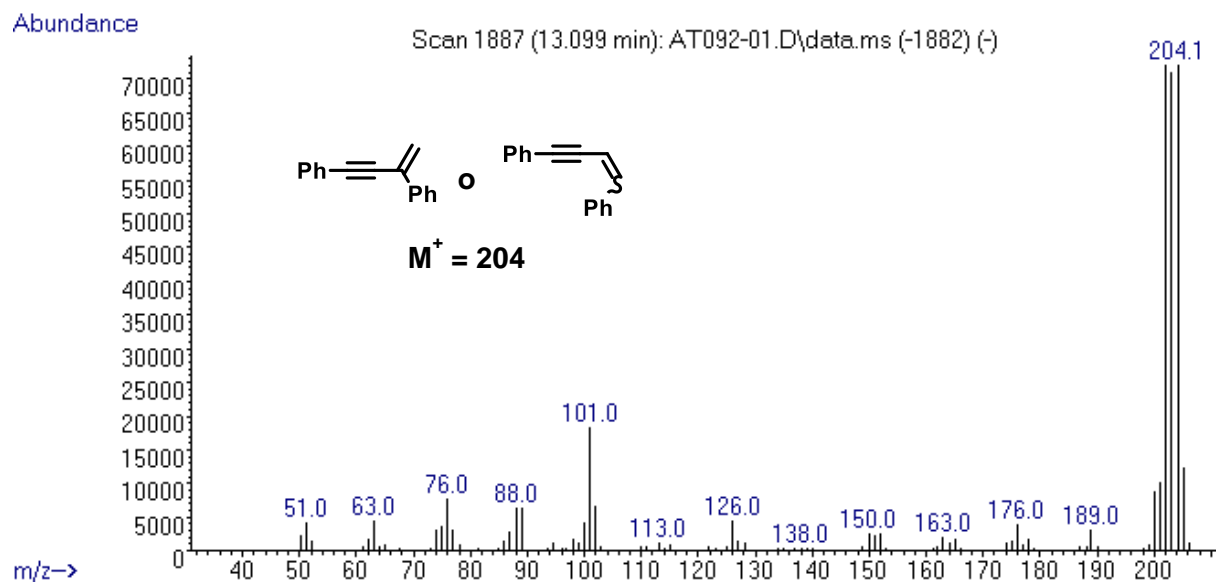


Figura A97. Espectro de masas (IE) del producto de dimerización de fenilacetileno detectado por cromatografía de gases.

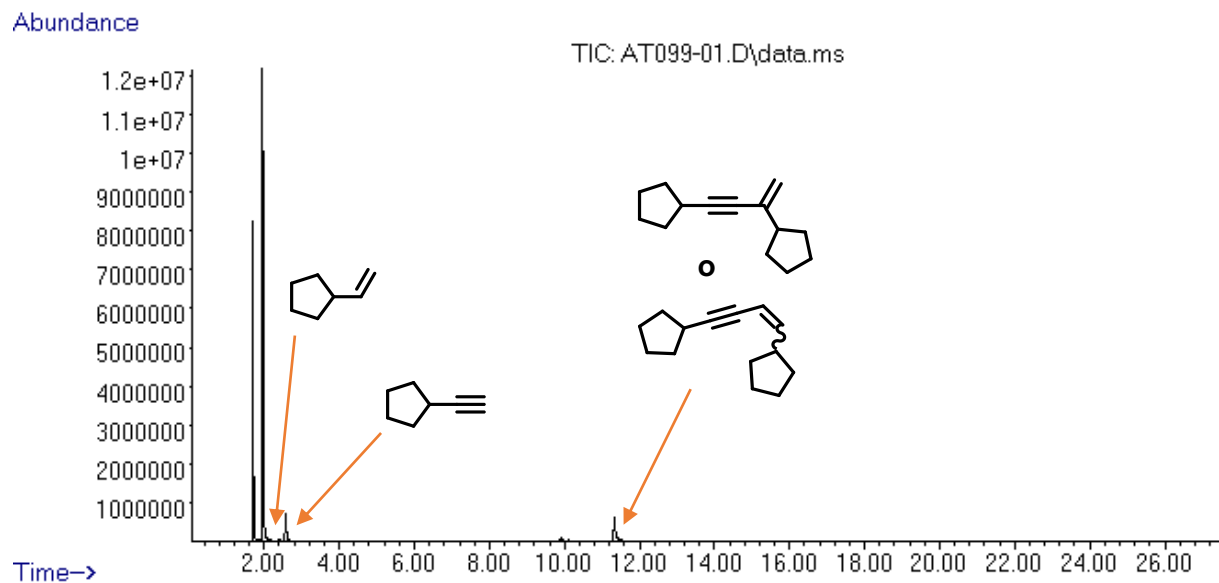


Figura A98. Cromatograma de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de ciclopentilacetileno (**19**) con iPrOH catalizado por **Mn-2**.

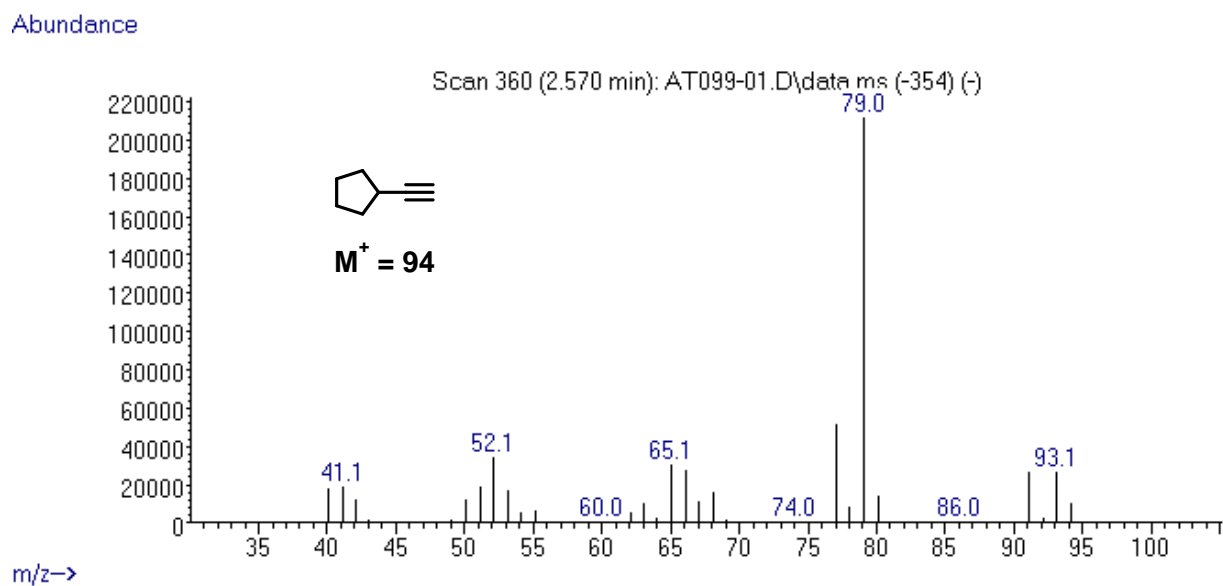


Figura A99. Espectro de masas (IE) de ciclopentilacetileno (**19**) detectado por cromatografía de gases.

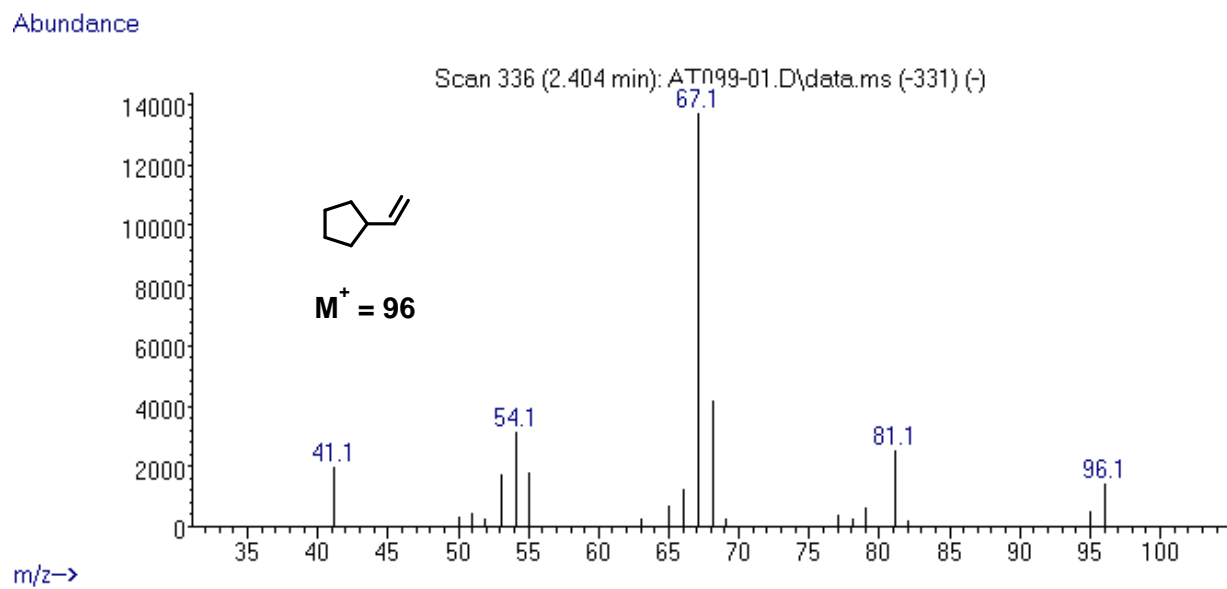


Figura A100. Espectro de masas (IE) de vinilciclopentano (**19**) detectado por cromatografía de gases.

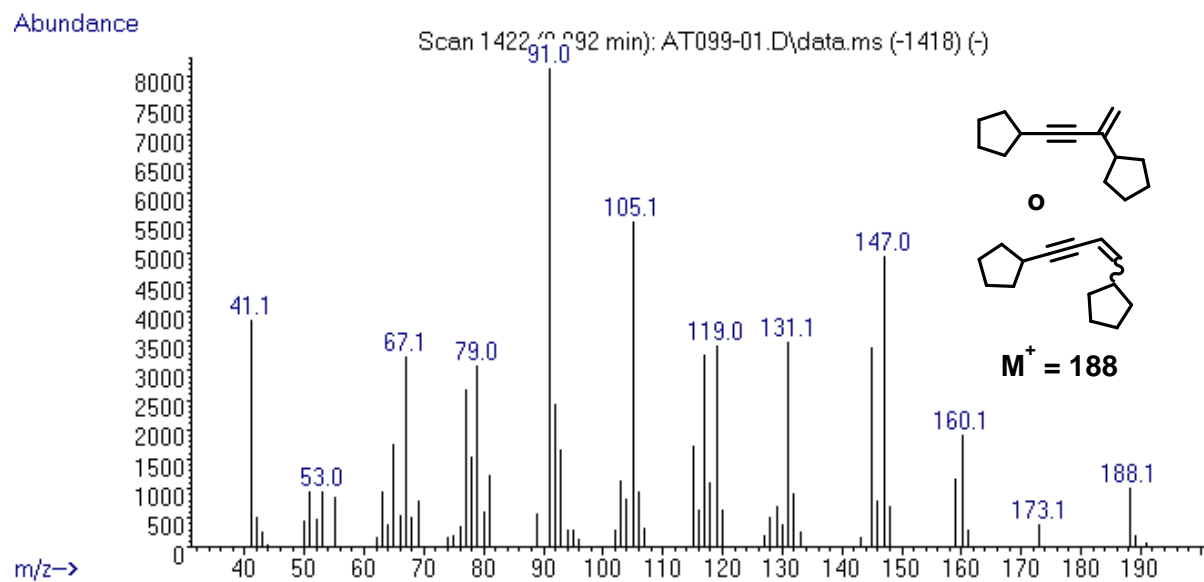


Figura A101. Espectro de masas (IE) del producto de dimerización de ciclopentilacetileno detectado por cromatografía de gases.

A1.4. Resultados de los experimentos selectos para la propuesta mecanística de la semihidrogenación por transferencia de alquinos internos con iPrOH como fuente de hidrógeno y Mn-2 como catalizador

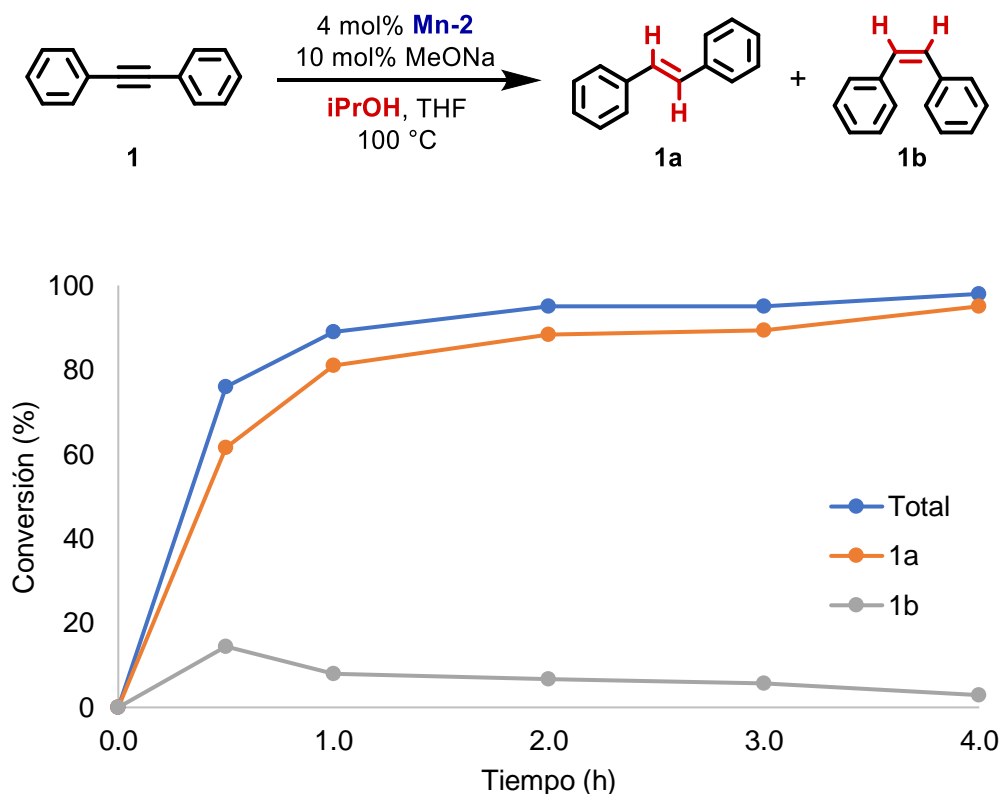


Figura A102. Perfil cinético de la semihidrogenación de **1** con iPrOH como agente de transferencia y **Mn-2** como precursor catalítico. Conversiones determinadas por CG-EM.

Experimentos adicionales para la isomerización y determinación de un mecanismo por esfera interna

Se realizaron experimentos independientes a las condiciones optimizadas, pero con *cis*- y *trans*-estilbeno como sustrato, o en presencia de 1.1 equivalentes de trifenilfosfina. Los rendimientos fueron determinados por CG-EM. Los espectros de masas de las otras moléculas detectadas se presentan en la parte de la optimización (página A9).

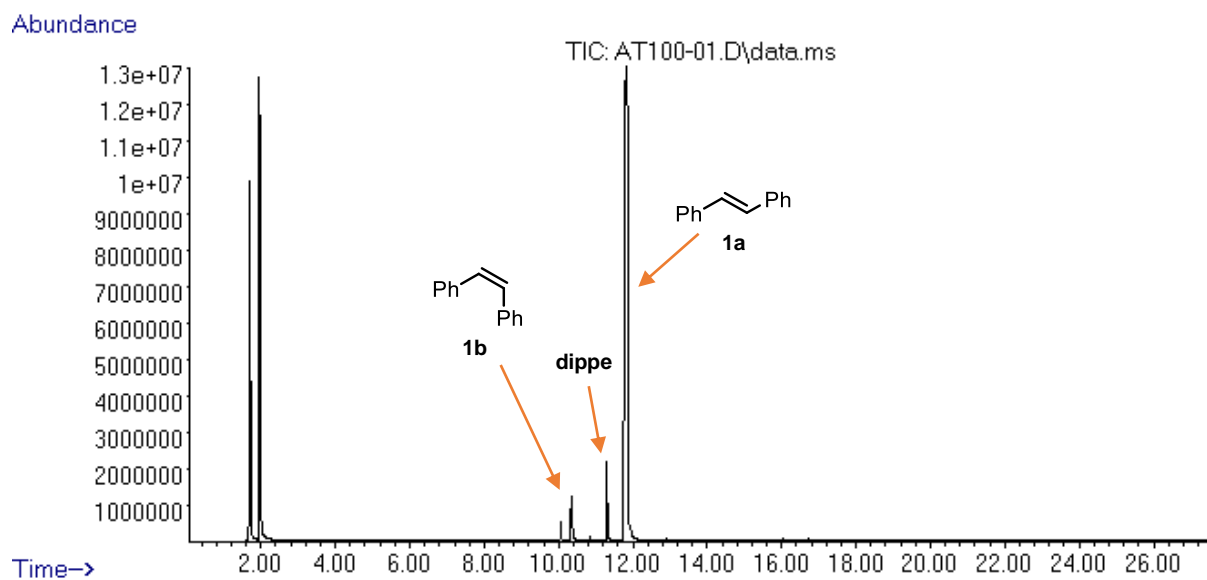


Figura A103. Cromatograma de la mezcla de reacción de la prueba con *cis*-estilbeno (**1b**) para la isomerización catalizada por **Mn-2** en presencia de *iPrOH*.

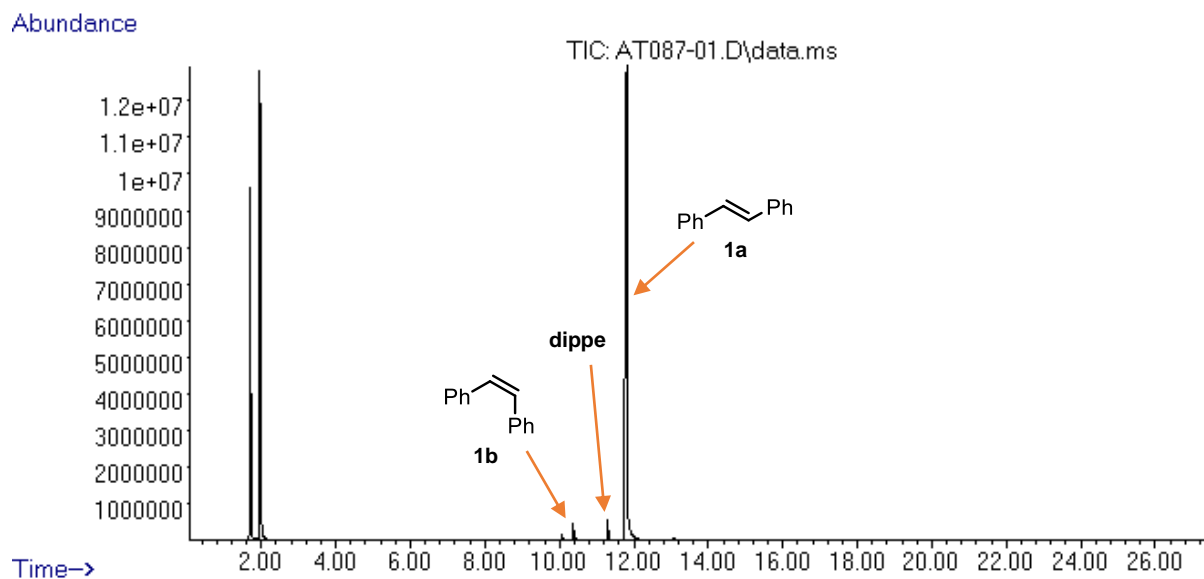
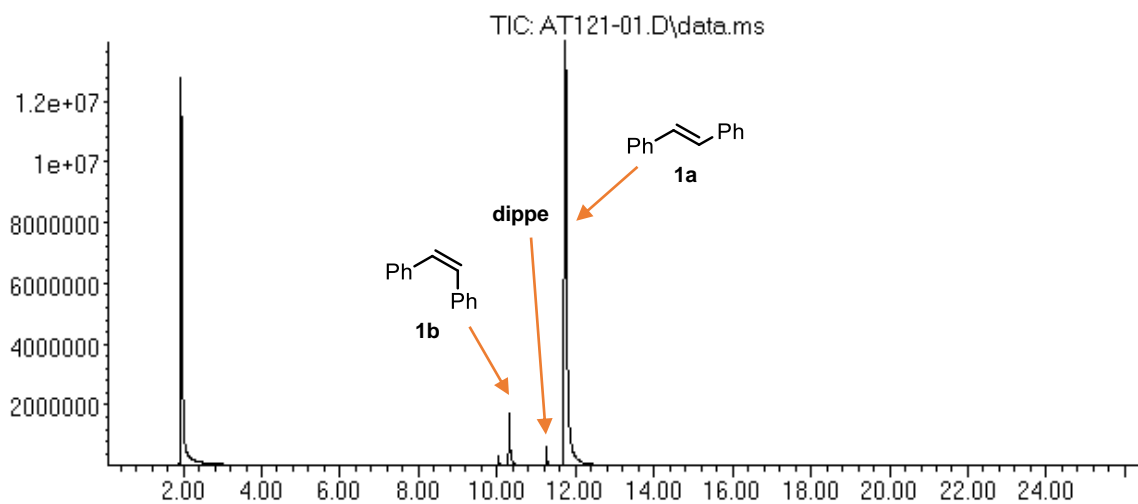


Figura A104. Cromatograma de la mezcla de reacción de la prueba con *trans*-estilbeno (**1a**) para la isomerización catalizada por **Mn-2** en presencia de *iPrOH*.

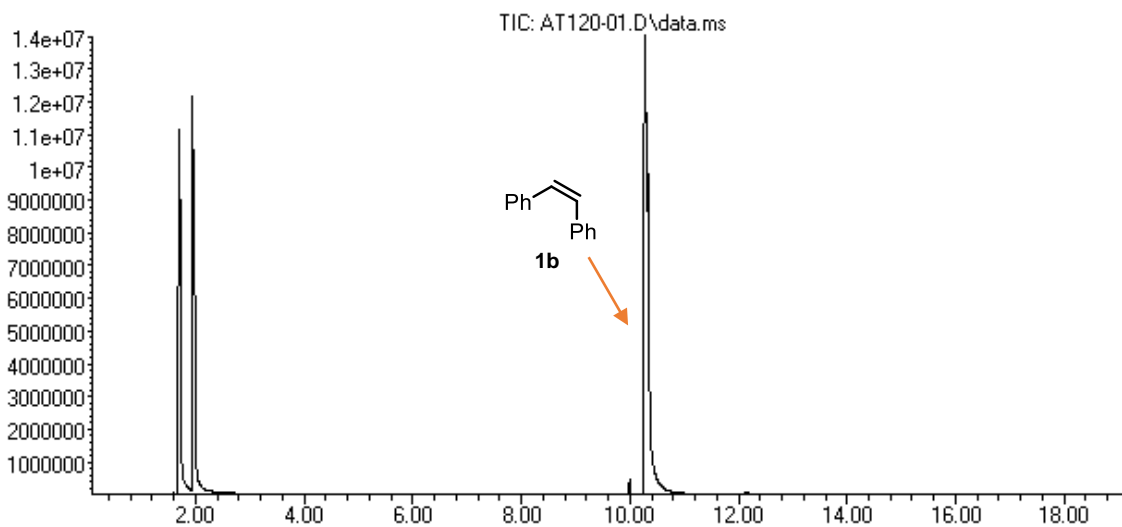
Abundance



Time-->

Figura A105. Cromatograma de la mezcla de reacción de la prueba con *cis*-estilbeno (**1b**) para la isomerización catalizada por **Mn-2** en ausencia de *i*PrOH.

Abundance



Time-->

Figura A106. Cromatograma de la mezcla de reacción de la prueba con *cis*-estilbeno (**1b**) para la isomerización en presencia de *i*PrOH pero en ausencia de un precursor catalítico de Mn.

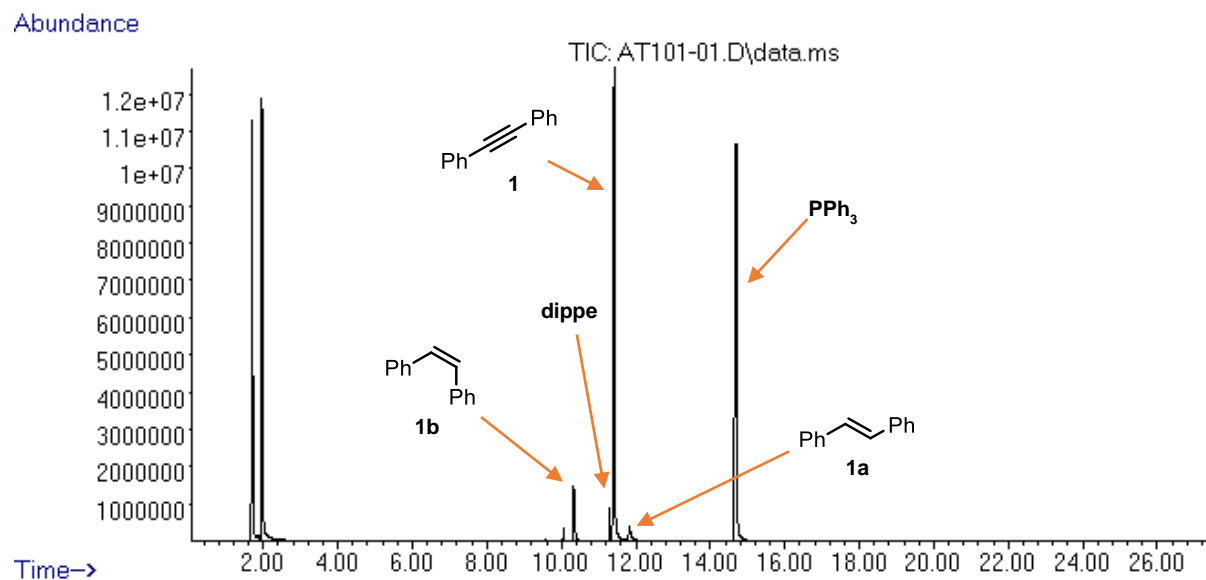


Figura A107. Cromatograma típico de la mezcla de reacción de la semihidrogenación por transferencia de **1** con *i*PrOH catalizada por **Mn-2** en presencia de 1.1 eq de trifenilfosfina.

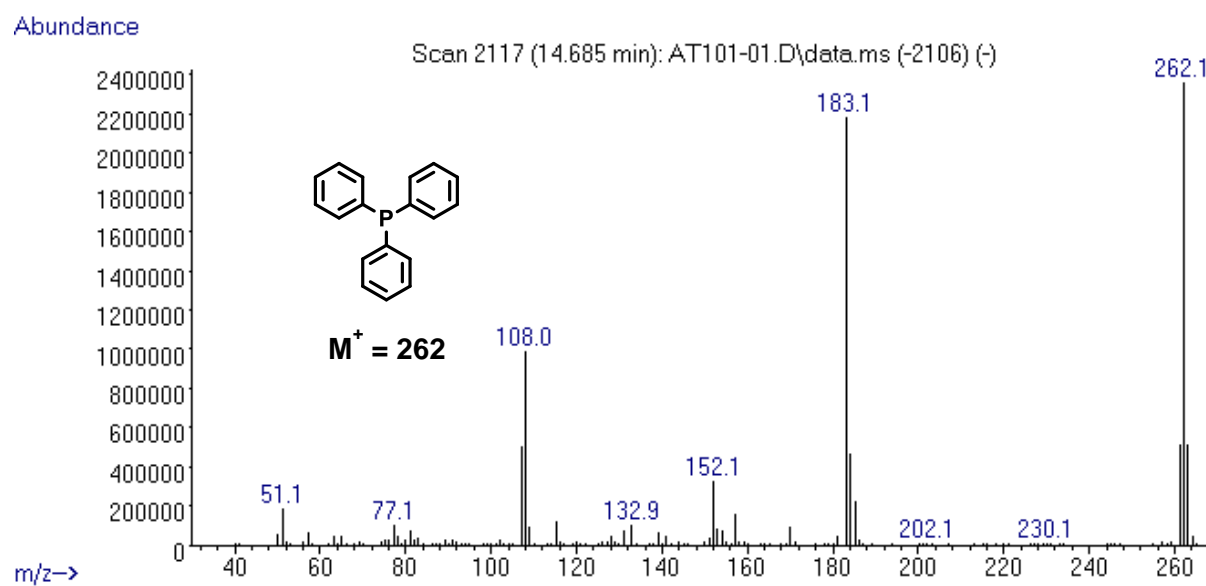


Figura A108. Espectro de masas (IE) de la trifetilfosfina detectado por cromatografía de gases.

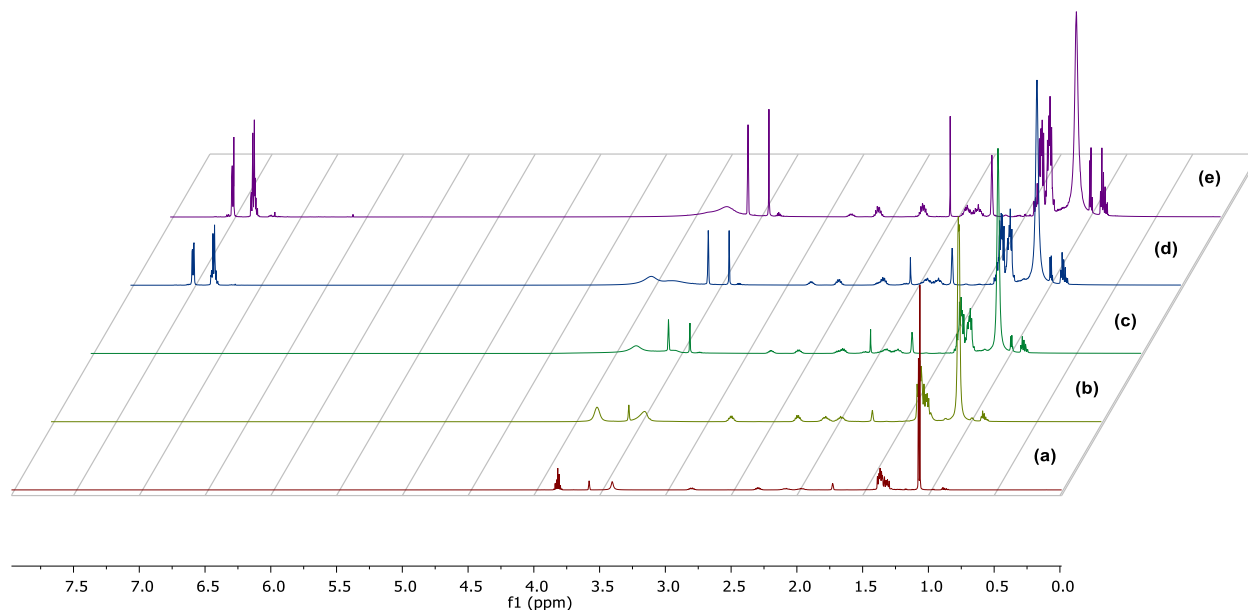


Figura A109. Ampliación del monitoreo por RMN- ^1H (600 MHz, $\text{THF-}d_8$) de la semihidrogenación posttransferencia de **1** con *i*PrOH, catalizada por **Mn-2**. (a) **Mn-2** e *i*PrOH; (b) **Mn-2**, *i*PrOH y MeONa; (c) **b** después de calentar a 70 °C durante 30 min; (d) **c** después de la adición de **1**; (e) **d** después de calentar a 70 °C durante 30 min. La relación molar final de la mezcla de **Mn-2**, *i*PrOH, MeONa y **1** fue 1:4:2:1.

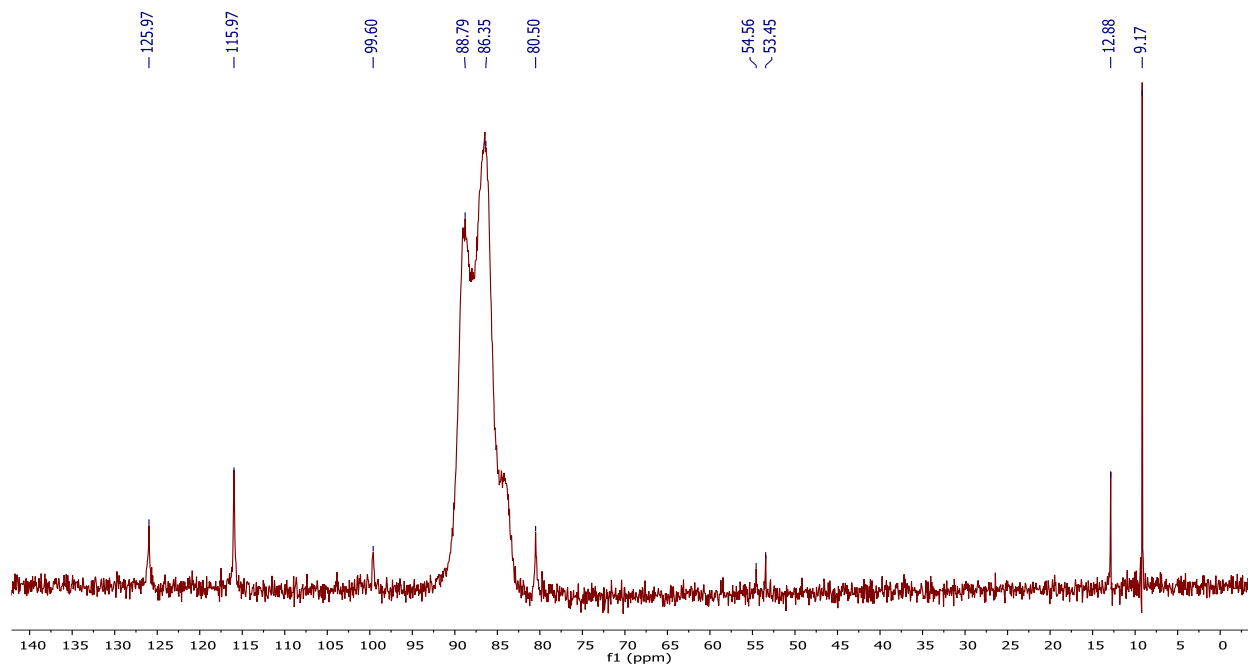


Figura A110. Ampliación del espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (243 MHz, $\text{THF-}d_8$) de la mezcla de reacción **e**. La relación molar final de la mezcla de **Mn-2**, *i*PrOH, MeONa y **1** fue 1:4:2:1.

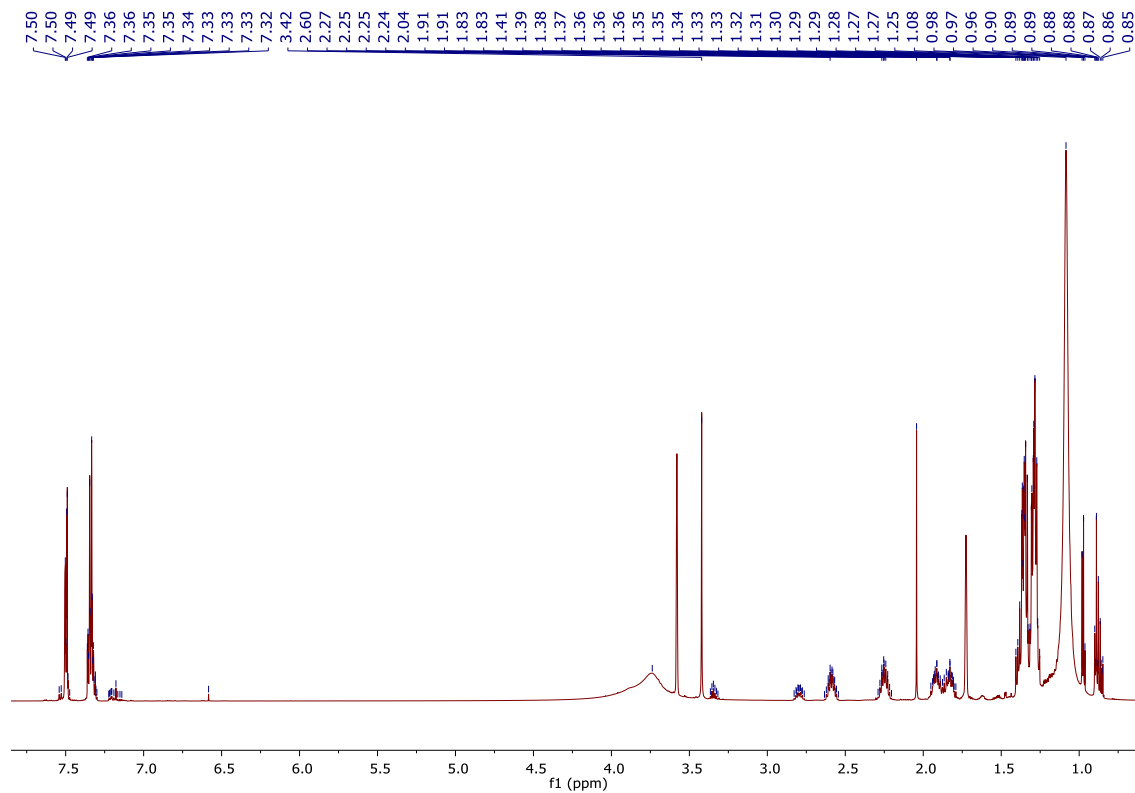


Figura A111. Ampliación de la zona de no hidruros del espectro de RMN-¹H NMR (600 MHz, THF-*d*₈) de la mezcla de reacción **e**. La relación molar final de la mezcla de **Mn-2**, *i*PrOH, MeONa y **1** fue 1:4:2:1.

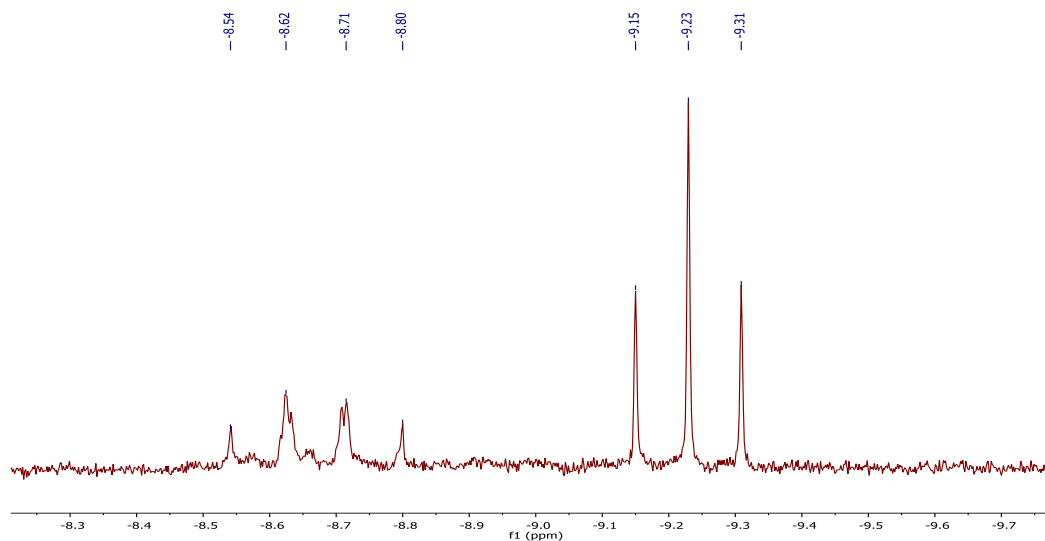



Figura A112. Ampliación de la zona de hidruros del espectro de RMN-¹H NMR (600 MHz, THF-*d*₈) de la mezcla de reacción **e**. La relación molar final de la mezcla de **Mn-2**, *i*PrOH, MeONa y **1** fue 1:4:2:1.

ANEXO 2. Publicaciones derivadas del proyecto

A2.1. Carteles presentados en congresos internacionales

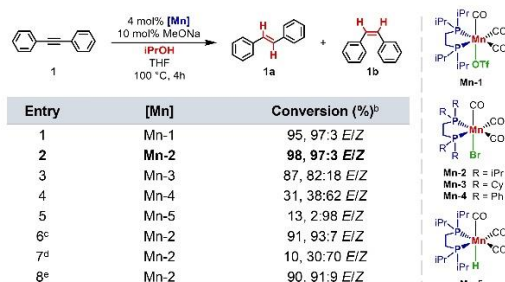


Mn-Catalyzed Transfer Semihydrogenation of Internal Alkynes to E-Alkenes with iPrOH as Hydrogen Source
 A. Torres-Calis and J. J. García*
 *juvent@unam.mx
 Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Mexico City, Mexico

1. Introduction

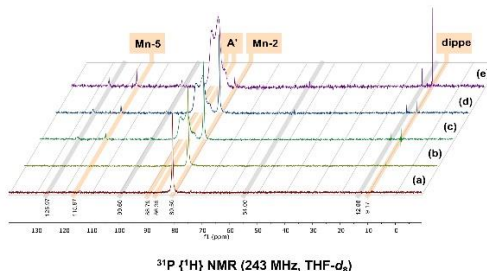
In recent years, Mn has been developed as a promising alternative for late transition metals in catalytic systems owing to its high abundance in the earth's crust (only behind Fe and Ti) and its low toxicity. Specially, molecularly defined Mn-based complexes have shown high activity toward (transfer) hydrogenations.¹ Our group have previously reported the use of *fac*-[Mn(X)(dippe)(CO)₃] (X = OTf, Br) complexes as catalytic precursors for the hydration and (transfer) hydrogenation of nitriles.² Herein we report their use for alkyne transfer semihydrogenation toward *E*-alkenes, what is a relatively low explored reactivity with Mn.³

2. Mn(II)-based Catalytic Precursors Assessment



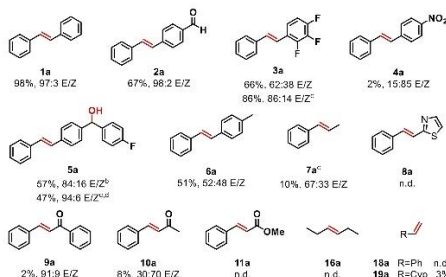
(a) Reaction conditions: diphenylacetylene (0.224 mmol), THF (1 mL), H-Source (1 mL), iPrOH (1 mL), 100 °C, 4 h. (b) Determined by GC-MS. (c) Hg drop test. (d) PPh₃ (1.1 eq) was added. (e) TEMPO (1.1 eq) was added.

5. Mechanistic Insights



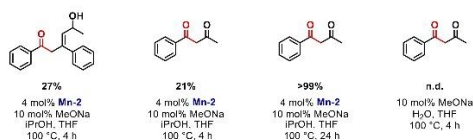
(a) Mn-2, iPrOH; (b) Mn-2, iPrOH, MeONa; (c) b, 70 °C, 30 min; (d) c, 1; (e) d, 70 °C, 30 min. The final molar ratio of Mn-2, iPrOH, MeONa and 1 was 1:4:2:1.

3. Substrate Scope

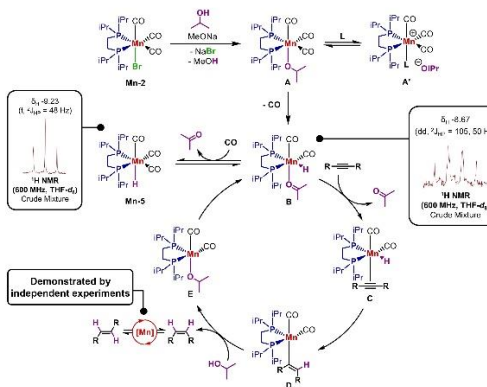


(a) Reaction conditions: alkyne (0.224 mmol), Mn-2 (4 mol%), MeONa (10 mol%), THF (1 mL), iPrOH (1 mL), 100 °C, 4 h. Yields and selectivities were determined by GC-MS. (b) 8 h. (c) 16 h. (d) Alkyne over-reduction and defluorination product was observed (49%).

4. Mn-Catalyzed Hydration of α -keto alkenes



6. Mechanistic Proposal



7. Summary

The Mn-catalyzed transfer semihydrogenation of internal alkynes to *E*-alkenes is reported herein, along with Mn-catalyzed hydration of α -keto alkenes; both processes using *fac*-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (Mn-2) as catalytic precursor. Reversible alkene isomerization was observed, suggesting an equilibrium condition controlling the final stereoselectivity. Mechanistic studies displayed an asymmetrical Mn-hydride species performing the catalytic turnover.

Acknowledgments

We thank CONACyT (A1-S-7657) and DGAPA-UNAM (IN-200119) for financial support. A. T.-C. also thanks CONACyT for a grant (972053). We also thank Dr. Alma Arevalo for technical assistance.

References

1. K. Azouzi, D. A. Valyaev, S. Bastin, J. B. Sortais, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2021**, 31, 100511.
2. (a) J. A. Garduño, A. Arevalo, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 2606–2616; (b) J. A. Garduño, J. J. García, *ACS Catal.* **2019**, 9, 392–401; (c) J. A. Garduño, M. Flores-Alamo, J. J. García, *ChemCatChem*, **2019**, 11, 5330–5338.
3. (a) Y. P. Zhou, Z. Mo, M. P. Luecke, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 4780–4784; (b) R. A. Farnar-Tobar, S. Weber, Z. Csendes, A. Ammatturo, S. Fleissner, H. Hoffmann, L. F. Veiros, K. Kirchner, *ACS Catal.* **2022**, 12, 2253–2260.

A2.2. Artículos publicados en revistas arbitradas

Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2022, 12, 3004

Manganese-catalyzed transfer semihydrogenation of internal alkynes to *E*-alkenes with *i*PrOH as hydrogen source†

Antonio Torres-Calis  and Juventino J. García *

We report herein the homogeneous manganese catalyzed transfer semihydrogenation of internal alkynes to *E*-alkenes using *i*PrOH as the hydrogen source. Manganese-based catalytic precursors of the type *fac*-[Mn(X)(R₂P(CH₂)₂PR₂)(CO)₃] (X = H, Br, and OTf; R = *i*Pr (dippe), Cy (dcype), and Ph (dppe)) were tested and *fac*-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (**Mn-2**) exhibited the best catalytic activity, in the presence of MeONa (10 mol%), for the highly stereoselective transfer semihydrogenation of diphenylacetylene toward *trans*-stilbene. Different alkynes were assessed at the optimized conditions, obtaining from modest to good conversions and stereoselectivities. The best results were obtained with diaryl alkynes, while terminal alkynes and those with potential coordinative functional groups (e.g., alcohols and amines) remained unhydrogenated. Mn-catalyzed alkyne hydration was observed on using α -keto alkynes, resulting in 1,3-dicarbonylic compounds and derivatives. Mechanistic studies were carried out, suggesting an inner-sphere mechanism with reversible alkene isomerization.

Received 3rd February 2022,
Accepted 25th March 2022

DOI: 10.1039/d2cy00246a

rsc.li/catalysis

Introduction

In terms of developing greener methodologies, transfer hydrogenation reactions of different unsaturated compounds are important because they allow the use of renewable, safer, and cheaper hydrogen sources than classic hydrogenation with H₂.¹ Besides, softer reaction conditions and the lack of specialized equipment for pressurized methods are also common for transfer hydrogenations, which present significant advantages.²

The stereoselective semihydrogenation of alkynes to both *Z*- and *E*-olefins is relevant since these are valuable building blocks, with defined configurations, for the synthesis of organic compounds with academic and industrial applications.³ Hence, many stoichiometric and catalytic systems have been reported for this type of transformations, with most of them usually based on late transition metals such as Ir,⁴ Rh,⁵ Ru,⁶ and Pd.⁷ Despite the high activity of noble metals in hydrogenations, due to matters of economy, sustainability and toxicity, efforts have been made in the last decade to develop catalytic processes based on first-row transition metals (e.g., Fe,⁸ Ni,^{9a-f} Cu,¹⁰ and Co (ref. 11)).

Manganese stands out for being a transition metal with low toxicity and high abundance in the earth's crust (only behind iron and titanium). In recent years, Mn has been developed as a promising alternative for late transition metals in catalytic systems.¹² For instance, within the homogeneous catalysis area, molecularly defined Mn compounds have shown good to excellent results in dehydrogenative couplings,¹³ hydroaminations,¹⁴ hydrations,¹⁵ *N*-alkylations,¹⁶ alkyne functionalizations,¹⁷ and (transfer) hydrogenations.¹⁸

Regarding the semihydrogenation of alkynes with manganese complexes, some examples have been recently published using a variety of hydrogen sources.¹⁹ Most of these systems are stereoselective to *Z*-alkenes and operate *via* outer-sphere mechanisms, through metal–ligand cooperative pathways.^{19a-d} On the other hand, stereoselective semihydrogenations yielding *E*-alkenes have been relatively less explored processes. In 2018, Driess and co-workers reported the use of *N*-heterocyclic silylene Mn(*n*)-based precursors for the transfer semihydrogenation of alkynes to *E*-olefins with ammonia–borane as the hydrogen source.^{19e} Very recently, the same stereoselectivity was disclosed by Kirchner's work group but employing direct H₂ or generated *in situ* by alcoholysis of KBH₄ with methanol.^{19f}

We have lately described in our research group the hydration^{20a} and (transfer) hydrogenation^{20b,c} of nitriles with *fac*-[Mn(X)(dippe)(CO)₃] (X = OTf, Br) catalytic precursors. We applied this type of complexes for the catalytic transformation of other relevant substrates. Herein, we disclose the efficient

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, 04510, Mexico. E-mail: juvent@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2cy00246a>

transfer semihydrogenation of alkynes toward *E*-alkenes using *i*PrOH as hydrogen source with a non-pincer Mn(i) precatalyst, along with key mechanistic insights.

Results and discussion

Optimization

Considering the previously reported nitrile reactivity,²⁰ initial experiments were carried out with *fac*-[Mn(OTf)(dippe)(CO)₃] (**Mn-1**) (since triflate is a labile ligand capable of generating a free coordination site), using diphenylacetylene (**1**) as the model substrate (for full optimization conditions see Table S1†). Good yield and stereoselectivity for *trans*-stilbene (**1a**) were obtained in the presence of **Mn-1** as precatalyst, ^tBuOK as promoter (*vide infra*), *i*PrOH as transfer hydrogen agent, and THF as solvent (entry 1, Table 1). Higher temperature and longer reaction time did not result in a better conversion but increasing the precursor and base loads did (entries 2 and 3, Table 1). No conversion was observed without THF owing to the insolubility of **1** in the reaction mixture (entry 7, Table S1†).

Different bases were assessed and excellent yields and stereoselectivities were obtained with ^tBuOK, MeONa, KOH and NaOH. Moderate conversions were detected with potassium, sodium, and cesium carbonates (entries 8–16, Table S1†); these changes could be related to their basicity

and solubility in the reaction mixture. Low conversion was obtained in the absence of base (entry 19, Table S1†), indicating that it might favor the formation of the catalytic active species. Using MeONa, reaction time (4 h) and catalytic and base loads were lowered (4 and 10 mol%, respectively) without a significant decrease in yield and stereoselectivity (entry 5, Table 1). However, shorter reaction time and lower temperature decreased either total conversion or stereoselectivity (entries 23 and 24, Table S1†).

As previously reported by our research group, triflate is a more labile ligand than bromide in Mn(i)-dippe complexes, which makes it easier to generate a free coordination site for the interaction with the substrate or the hydrogen source.²⁰ Nevertheless, *fac*-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (**Mn-2**) showed a similar catalytic activity for **1** transfer semihydrogenation under the optimized conditions (entry 6, Table 1). Additionally, reactivity of **Mn-2** analogues with dcype (**Mn-3**) and dppe (**Mn-4**) exhibited lower conversions (entries 7 and 8, Table 1). Reduced activity using a π -acceptor ligand (**Mn-4**) reveals that a more basic ligand is necessary to promote the transfer semihydrogenation reaction. However, the test with **Mn-3** highlights the relevance of the steric hindrance in this process. Since cyclohexyls are bulkier substituents than isopropyls, this could obstruct the alkyne coordination to the metal center and hamper the reaction. On the other hand, the precatalyst *fac*-[Mn(H)(dippe)(CO)₃] (**Mn-5**) exhibited a

Table 1 Optimization of transfer semihydrogenation of diphenylacetylene (**1**) with Mn-based precursors^a

Entry	[Mn] (mol%)	Base (mol%)	H-Source	T (°C)	t (h)	Conversion ^b (%)
1 ^c	Mn-1 (3)	^t BuOK (10)	<i>i</i> PrOH	100	18	88, 90:10 <i>E/Z</i>
2 ^c	Mn-1 (3)	^t BuOK (10)	<i>i</i> PrOH	120	22	88, 91:9 <i>E/Z</i>
3	Mn-1 (5)	^t BuOK (20)	<i>i</i> PrOH	100	18	97, 97:3 <i>E/Z</i>
4	Mn-1 (5)	MeONa (20)	<i>i</i> PrOH	100	18	98, 98:2 <i>E/Z</i>
5	Mn-1 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH	100	4	95, 97:3 <i>E/Z</i>
6	Mn-2 (4)	MeONa (10)	<i>i</i>PrOH	100	4	98, 97:3 <i>E/Z</i>
7	Mn-3 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH	100	4	87, 82:18 <i>E/Z</i>
8	Mn-4 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH	100	4	31, 38:62 <i>E/Z</i>
9	Mn-5 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH	100	4	13, 2:98 <i>E/Z</i>
10	Mn(Br)(CO) ₅ (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH	100	4	n.d.
11	Mn-2 (4)	MeONa (10)	2-BuOH	100	4	88, 89:11 <i>E/Z</i>
12 ^d	Mn-2 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH	100	4	91, 93:7 <i>E/Z</i>
13 ^e	Mn-2 (4)	MeONa (10)	<i>i</i> PrOH	100	4	90, 91:9 <i>E/Z</i>

^a Reaction conditions: diphenylacetylene (0.224 mmol), THF (1 mL), H-source (1 mL). ^b Yields and stereoselectivities were determined by GC-MS. ^c 3 mL of *i*PrOH. ^d Hg drop test. ^e TEMPO (1.1 eq.) was added.

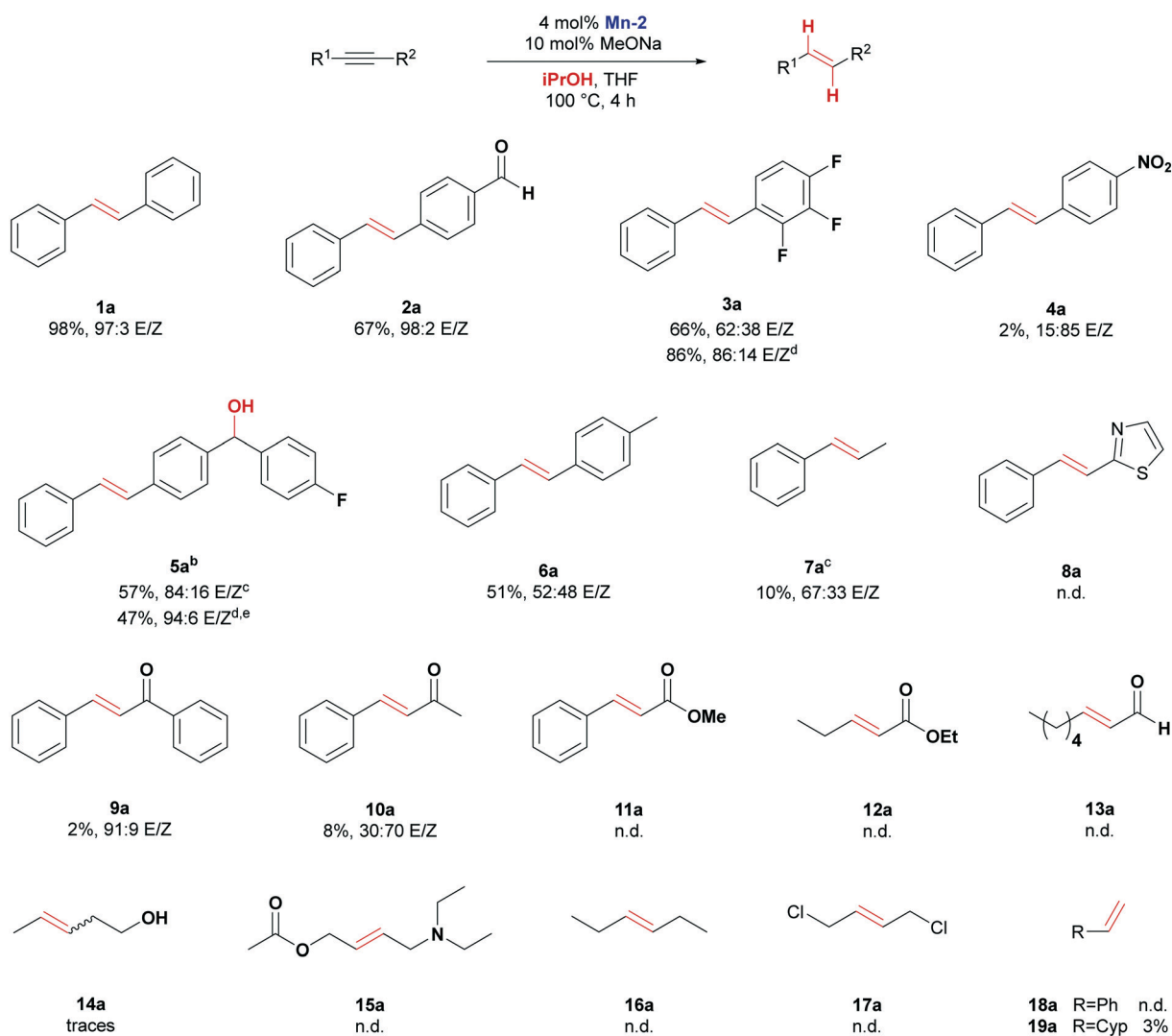
very low activity toward the alkyne semihydrogenation (entry 9, Table 1), showing that not only a metallic hydride is required for the reduction but also a free coordination site available. Finally, no conversion was observed in control experiments with $[\text{Mn}(\text{Br})(\text{CO})_5]$ (entry 10, Table 1) and without catalytic precursor (entry 30, Table S1), demonstrating the central role of the Mn-based catalyst in this process.

Notably, at the optimized conditions and employing **Mn-2** as precatalyst, 93% (93:7 *E/Z*) and 92% (93:7 *E/Z*) yields were obtained using KOH and NaOH, respectively (entries 31 and 32, Table S1†). Comparing these with the result using MeONa (entry 6, Table 1), the decrease in reactivity is likely to be related to a lower solubility of the inorganic bases in the reaction mixture and, thus, a slower formation of the active catalytic species (*vide infra*).

Furthermore, various potential transfer agents were used (entries 33–39, Table S1†) but only 2-BuOH reduced preferably and efficiently **1** to *trans*-stilbene (**1a**) (entry 11, Table 1), although not as good as *i*PrOH. Terminal alcohols (MeOH, EtOH, and *n*BuOH) and biomass derived products such as formic acid, ethylene glycol, and glycerol, did not work as competent transfer agents for the system here reported. Lower reactivity of the formers may be associated with potential redox differences or a higher reactivity of the possible carbonyl products toward their further rehydrogenation. The slight activity of both ethylene glycol and glycerol might be related to the low solubility of the reagents.

Finally, the Hg drop test and the reaction in the presence of TEMPO were carried out and none of them showed a significant decrease in reactivity (entries 12 and 13, Table 1).

Table 2 Substrate scope for the transfer semihydrogenation of alkynes with *i*PrOH catalyzed by **Mn-2**^a



^a Reaction conditions: alkyne (0.224 mmol), **Mn-2** (4.3 mg, 0.009 mmol), MeONa (1.2 mg, 0.022 mmol), THF (1 mL), *i*PrOH (1 mL). Yields and selectivities were determined by GC-MS. ^b 2 mL of THF. ^c Reaction time: 8 h. ^d Reaction time: 16 h. ^e Alkyne over-reduction and defluorination product was observed (49%).

These are indicative of a homogeneous catalytic system and a non-radical pathway, respectively.

Scope

To evaluate the versatility of this system, several alkynes were tested under optimized reaction conditions (Table 2). Modest to good conversions and stereoselectivities were obtained with internal alkynes. In general, deactivated alkynes presented a higher activity than those richer in electron density, what is consistent with the proposed hydride migratory insertion as the rate-determining step (*vide infra*). However, although electron-deficient substrates showed to be more reactive, their conversion was limited by their restricted coordinative ability.

From the reaction with 4-(phenylethynyl)benzaldehyde (**2**), the respective alkenes were the main products. Around 6% corresponded only to the aldehyde reduction and another 20% to aldol condensation byproducts between the substrate and acetone (Fig. S22[†]).

Defluorination was not observed in the test with 1,2,3-trifluoro-4-(phenylethynyl)benzene (**3**). The stereoselectivity could be related to the lower electron density available for coordination in the early formed *cis*-alkene or steric hindrance by the fluoride closest to the alkene; the total conversion and stereoselectivity increased at a longer reaction time. A similar conversion to this strongly deactivated alkyne was expected with a deactivation by resonance; however, almost negligible alkyne semihydrogenation was detected using 1-nitro-4-(phenylethynyl)benzene (**4**) as substrate. A small amount (2%) of the respective amine was identified in the crude mixture (Fig. S33[†]), which could be hampering the reaction by a competition for the coordination site. Also, the reduction of the nitro could be degrading the catalyst, obstructing the advance of the transfer semihydrogenation.

Despite the general conversion of 4-fluoro-4'-(phenylethynyl)-benzophenone (**5**) was 96% after 8 hours, only 57% corresponded to the double hydrogenated alkyne and ketone products (**5a**). The rest was distributed between the specific alkyne partially hydrogenated products (21%, 92 : 8 *E/Z*) and the alcohol (18%). Over-reduction and defluorination was observed only at a longer reaction time.

A diaryl alkyne slightly richer in electron density was moderately semihydrogenated (**6a**), what could be related with the acceptance of the alkyne for the hydride migratory insertion. The same could be occurring in the case of the internal aryl-alkyl alkyne (**7a**), added to the presence of a terminal alkyne in the raw material, which probably hinder the reduction (as explained later). The latter was very similar in polarity as the main alkyne, impeding its separation.

When an aryl-heterocycle alkyne was used as the substrate, no conversion toward any product was detected (**8a**). The absence of hydrogenation could be related to the presence of nitrogen and sulfur as potential coordinating elements that compete with the alkyne for the interaction

with the metal center and its further transformation. Moreover, the electronic properties of the substrate also might be influencing the reactivity. Since the thiazole group is richer in electron density than the phenyl group, this could significantly change the alkyne's acceptance for the hydride migratory insertion.

Since the reaction conditions were constant and lower conversions were obtained for structurally similar electron-rich alkynes, then the hydride migratory insertion should be the rate-determining step. The lower activity of electron-rich alkynes (*e.g.*, diaryl alkynes with electron-donating groups or dialkyl alkynes) also has been observed in other semihydrogenation processes.^{19a,e,21}

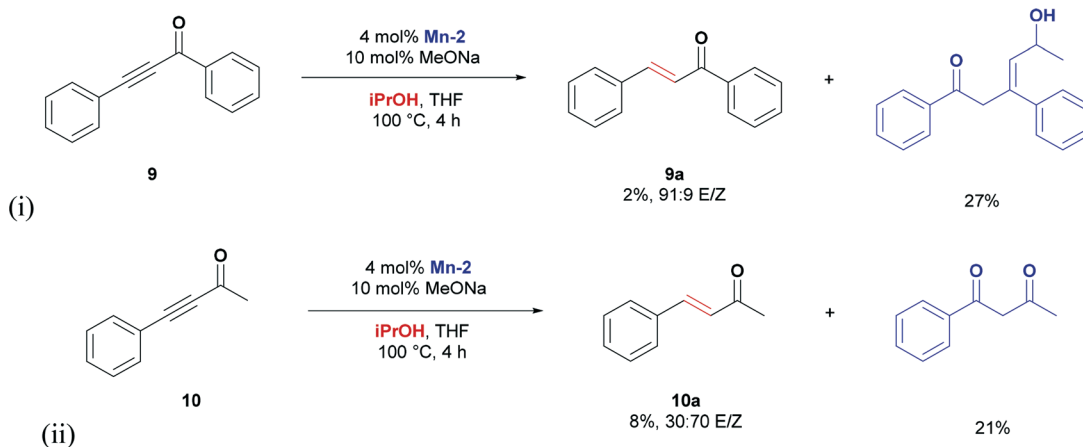
Alpha-keto alkynes were barely reactive toward the alkyne transfer semihydrogenation (**9a–10a**). However, 1,3-dicarbonylic compounds and derivatives (by condensation with acetone) were detected as the major products (Scheme 1a). This is very likely to occur due to the presence of water produced by the self-condensation of acetone. After 24 hours, the 1,3-dicarbonylic compound from 4-phenyl-3-butyne-2-one (**10**) was the only product detected in the crude mixture (Scheme 1b, i). To determine if the alkynes' hydrations were catalyzed by any Mn species in the reaction mixture, **10** was heated in the presence of water and without any Mn-based catalytic precursor, but no hydration products were detected (Scheme 1b, ii). Additionally, experiments were carried out using **10a** as substrate, but no hydration was observed on both presence and absence of **Mn-2** (Scheme 1b, iii and iv). To the best of our knowledge, this is the first example of alkyne hydration catalyzed by Mn.

α,β -Unsaturated esters were not reduced in any form (**11a–12a**), but only transformed to the respective isopropyl esters (Fig. S75 and S78[†]). This was to be expected due to the presence of a base and an excess of *i*PrOH.

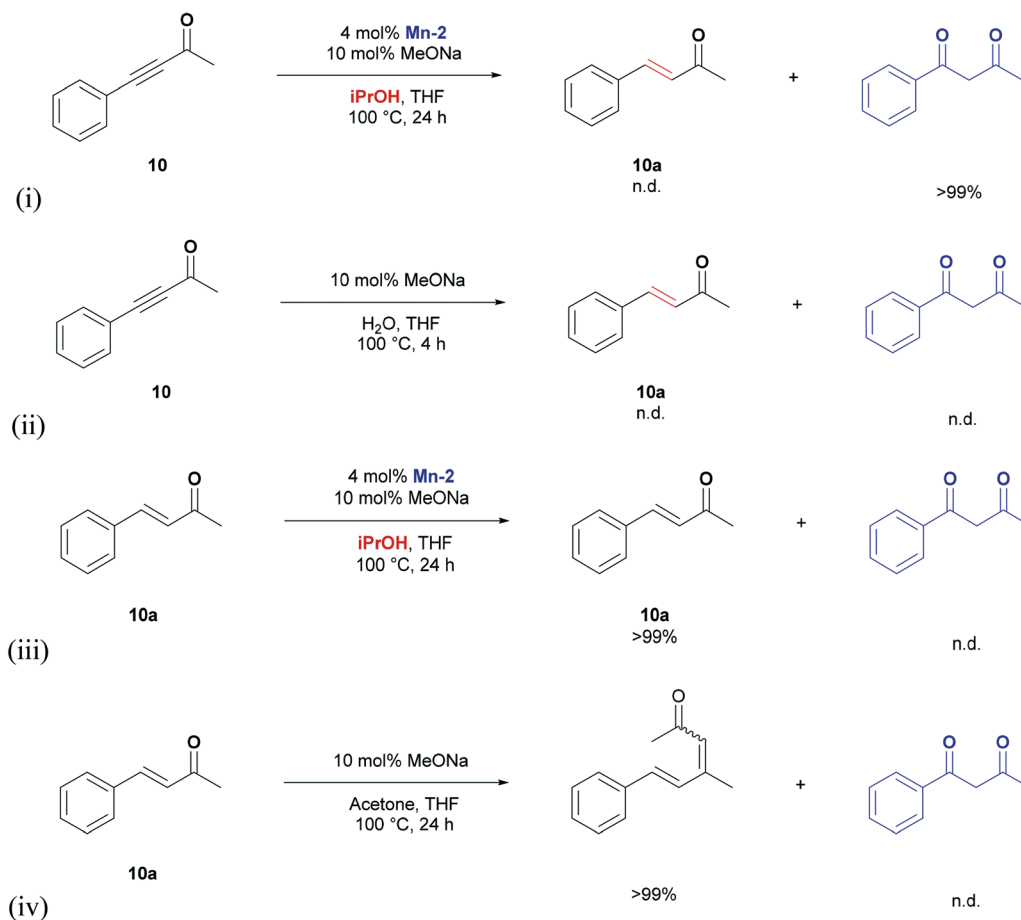
No hydrogenation was detected with 2-octynal (**13**) and 1-acetoxy-4-diethylamino-2-butyne (**15**), and only traces were observed in the case with 3-pentyn-1-ol (**14**). The lack of reactivity of these alkynes was probably owing to steric hindrance or to the presence of nucleophilic functional groups that could occupy the coordination site in the metal center and hamper the transfer hydrogenation.

Two dialkyl alkynes were tested but they remained unreactive under the optimized conditions (**16a** and **17a**). This could be related to the lower acceptance of the alkyne for the hydride migratory insertion (which is proposed to be the rate-determining step) derived from the donor effect of the alkyl moieties. The assay with **17** shows that the inductive withdrawal of electron density by chlorides is not enough to promote the alkyne reduction.

Neither aryl nor alkyl terminal alkynes were successfully converted into their alkene counterparts (**18a** and **19a**), but dimerization byproducts were detected (Fig. S96 and S99[†]); the latter recently disclosed by Kirchner and coworkers.²² The favored formation of coupling products could be related to the increased alkyne acidity after coordination and the

a) Hydration of α -keto alkynes

b) Control experiments

Scheme 1 Manganese catalyzed hydration of α -keto alkynes toward 1,3-dicarbonylic compounds.

presence of a base in the reaction mixture. Consequently, different Mn species unactive toward alkyne transfer semihydrogenation might be formed in the reaction media. Dimerization and coupling were also observed in the reaction with 2-octynal, containing 1-heptyne in the raw material (Fig. S81[†]).

Mechanistic insights

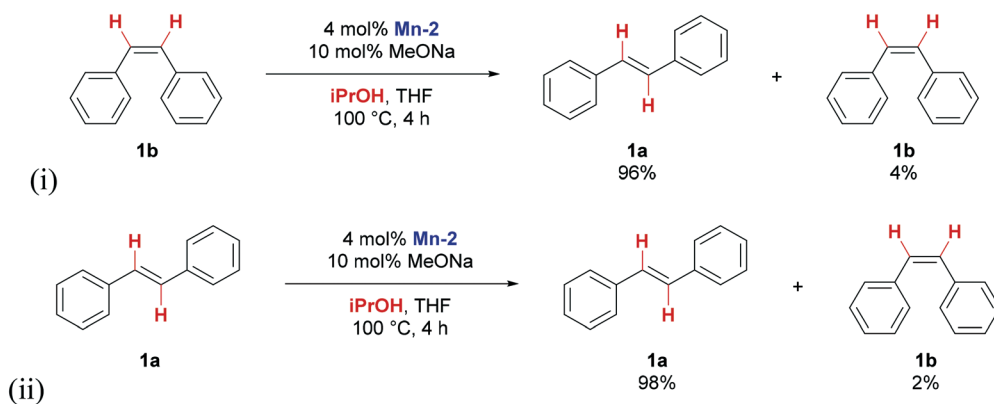
As displayed in the kinetic profile of the model reaction (Fig. S103[†]), longer reaction times favored only the isomerization of **1b** to **1a**. The 97:3 ratio of **1a/1b** remains after 18 h at reaction conditions (entry 20, Table S1[†]), suggesting an

equilibrium condition controlling the final stereoselectivity. There is additional evidence of alkene isomerization by independent experiments with *cis*- and *trans*-stilbene under optimized conditions (Scheme 2a). Using **1b** as substrate, isomerization of the initially formed *E*-alkene was demonstrated to occur in this system. However, the test with **1a** showed this reaction's reversibility, which agrees with the constant isomer distribution obtained even at longer times. At optimized conditions, isomerization was also obtained in the absence of *i*PrOH (Scheme 2b, i), but not in the lack of **Mn-2** (Scheme 2b, ii). The latter highlights the main role of Mn in the alkenes' transformation. In the presence of *i*PrOH, the isomerization process is expected to occur similarly to other inner-sphere and molecularly defined catalytic systems,^{11a,c,19a} involving hydride migratory insertion into the alkene, followed by the resulting alkyl moiety

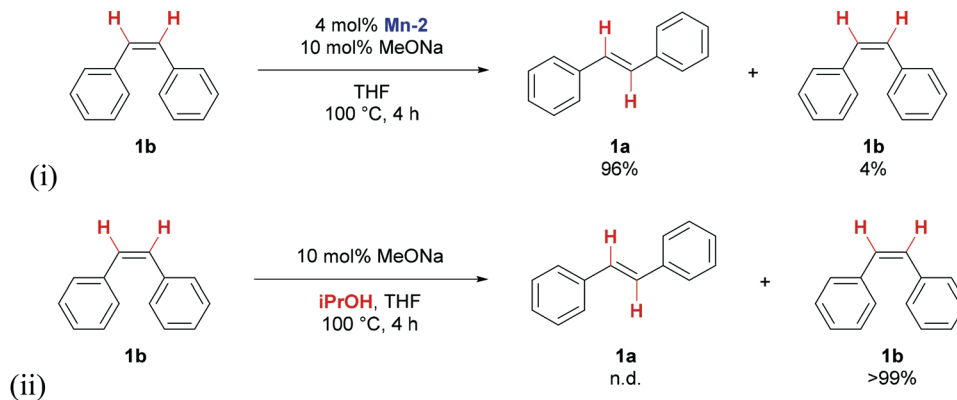
rearrangement and the final β -hydride elimination. The mechanistic proposal for the Mn-catalyzed reversible isomerization of *Z*- and *E*-alkenes with **Mn-2** as catalytic precursor and *i*PrOH as hydrogen source is displayed in Scheme S1.†

To determine if an inner-sphere mechanism was involved, a model reaction was carried out in the presence of triphenylphosphine, showing a significant decrease in the catalytic activity (Scheme 2c). The semihydrogenation of **1** was considerably inhibited due to a competition between phosphine and alkyne for the coordination to the metal center. Therefore, the presence of both hydride and alkyne in the coordination sphere requires the release of carbon monoxide, although there is no evidence for further CO insertion upon any structure. Additionally, this result may also suggest the initial formation of the

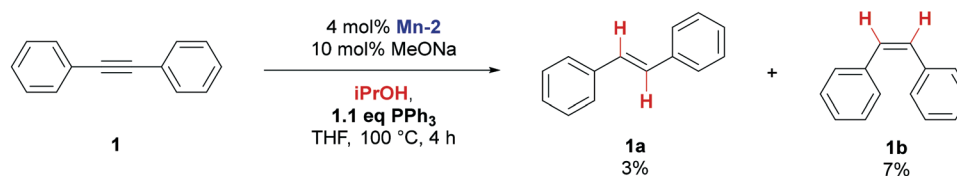
a) Stilbene isomerization



b) Control experiments for isomerization



c) Experiments with PPh₃



Scheme 2 Selected experiments for mechanistic insights.

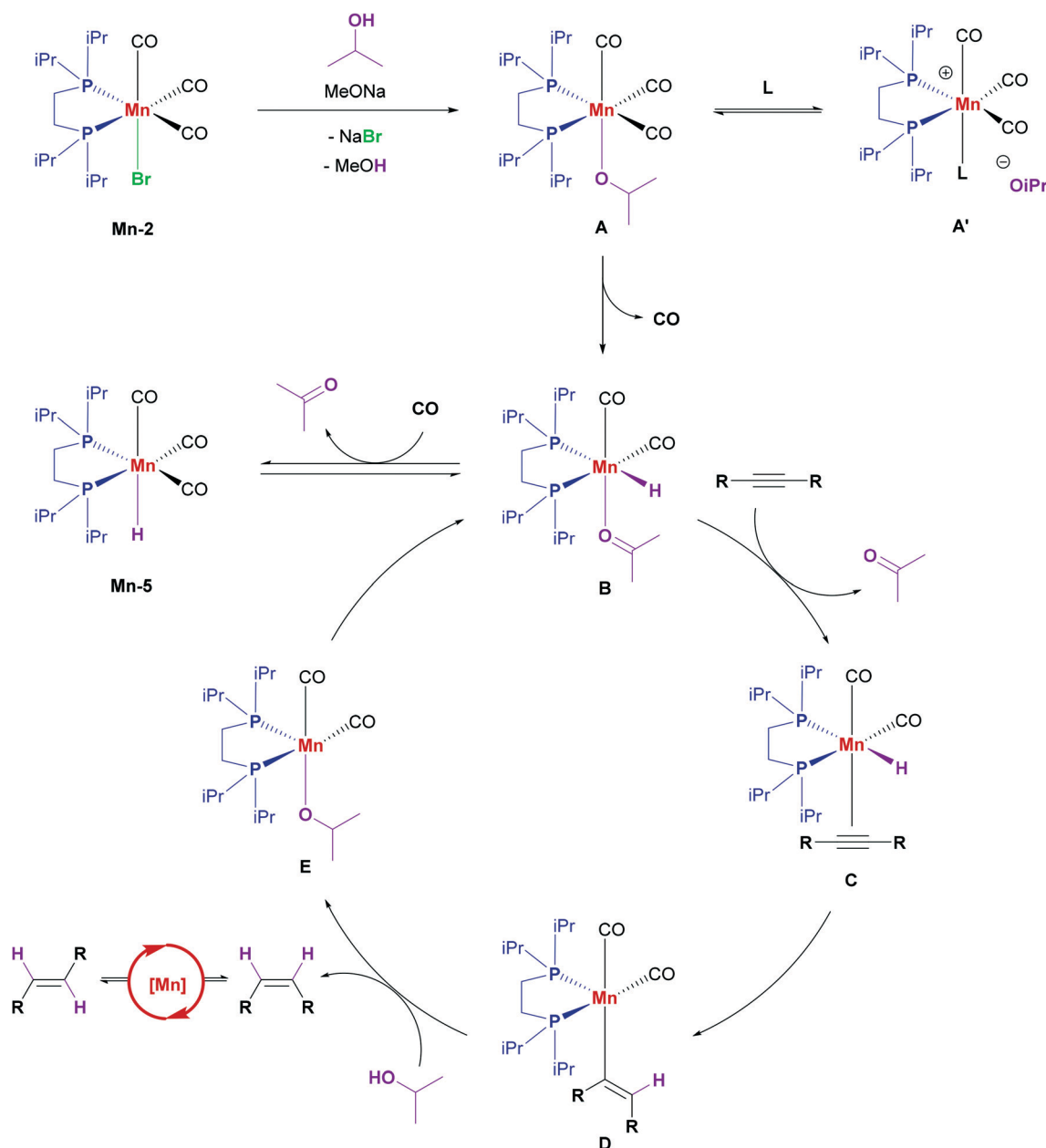
cis-alkene since **1b** was observed in a major proportion to **1a**.

In terms of the electronic properties required in the catalyst, a strong donor is necessary as a ligand (Table 1, entries 5–8). This is probably associated with the fact that electron-rich metallic centers favor the β -hydride elimination.²³ The reaction was disadvantaged employing **Mn-4** as precatalyst, which could be related to either the lower Mn-hydride species formation or the disfavored interaction between the metal and the alkyne (in comparison to **Mn-2**).

As mentioned earlier, low conversion was detected in the absence of base (entry 19, Table S1†). This is in agreement to

what we previously observed for the nitriles transfer hydrogenation,^{20c} where the presence of a base allows the metathesis between the alcohol and the metathesis between the alcohol and the *fac*-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (**Mn-2**) to yield the precipitation of NaBr and the alkoxide coordination (Scheme 3, from **Mn-2** to **A**). Subsequently, β -hydride elimination occurs for the proposed catalytic species formation (Scheme 3, **B**).

Isopropanol presented the highest activity as a transfer agent for the system here reported (*vide supra*). Although acetone is the direct expected product owing to the alcohol dehydrogenation, it was not observed. Instead, aldol condensation byproduct and its respective reduced compound were (Fig. S16†). Condensation is unavoidable



Scheme 3 Mechanistic proposal for alkyne transfer semihydrogenation with *iPrOH* catalyzed by **Mn-2**.

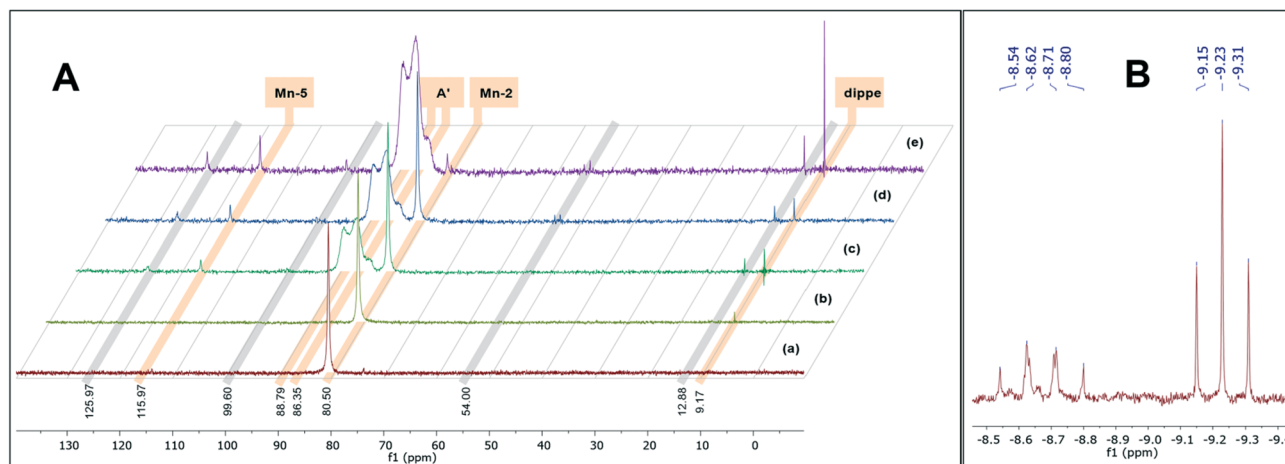


Fig. 1 (A) Proposed and identified species in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, THF-d_8) monitoring of transfer semihydrogenation of **1** with iPrOH using **Mn-2** as catalytic precursor. (a) **Mn-2** and iPrOH; (b) **Mn-2**, iPrOH and MeONa; (c) b after heating at 70 °C for 30 min; (d) c after addition of **1**; (e) d after heating at 70 °C for 30 min. The final molar ratio of **Mn-2**, iPrOH, MeONa and **1** was 1:4:2:1. (B) Enlargement of hydride region of the ^1H NMR (600 MHz, THF-d_8) spectrum of reaction mixture e from (A).

due to the presence of a base (such as methoxide and isopropoxide) in the reaction mixture, and reduction of carbonyl product agrees with the obtained result for **5** (Table 2).

^1H NMR monitoring featured the *in situ* formation of *fac*-[Mn(H)(dippe)(CO) $_3$] (**Mn-5**) in the presence of **Mn-2**, iPrOH and MeONa (Fig. S115,† b) (signature signal at δ_{H} -9.23, t , $^2J_{\text{HP}} = 48$ Hz).^{20b} This was later confirmed with its signature signal in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ_{P} 115.97) after heating (Fig. 1A, c). As depicted in Table 1 (entry 9), **Mn-5** is not efficient for the transfer hydrogenation at the optimized conditions. Due to its lower activity, it may be associated to an off-cycle species, which requires a further conversion toward the catalytic species. Therefore, its formation corresponds to a catalyst deactivation pathway (Scheme 3, from **B** to **Mn-5**).

After heating at 70 °C, at least another hydride was barely observed in the mixture of **Mn-2**, iPrOH and MeONa (Fig. S115,† c), which later increased in intensity and was characterized as a double of doublets (dd) centered at δ_{H} -8.67, with $^2J_{\text{HP}} = 105$, 50 Hz (Fig. 1B). This could be associated to the analogous catalytic species previously proposed for the transfer hydrogenation of nitriles^{20c} (Scheme 3, **B**). Analogs of this complex, with any other coordinative molecule instead of acetone, may present superimposed signals around the same chemical shift, featuring overlapping dd resonances. No doublet signals were identified in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR of the same sample (Fig. 1A, c) due to inequivalent phosphorus, but they could be occluded in the observed broad signals around δ_{P} 87. Since $^2J_{\text{HP}}$ values are quite different (around 55 Hz), it could indicate the hydride is in an equatorial position, resulting in different couplings between ^1H and both $^{31}\text{P}_{\text{cis}}$ and $^{31}\text{P}_{\text{trans}}$.

Two broad signals appeared around δ_{P} 85–89 after heating the mixture containing **Mn-2**, iPrOH and MeONa (Fig. 1A, c). These chemical shifts are common for species of the type

fac-[Mn(L)(dippe)(CO) $_3$] $^+$ in THF-d_8 (L = PhCN, H $_2$ O, and 2-BuOH).²⁰ Thus, these signals could derive from the adducts of any neutral coordinative molecule in the solution, such as THF, iPrOH, MeOH, and acetone (Fig. S114,† c. Acetone signature signal: δ_{H} 2.04, s), with isopropoxide as counterion (Scheme 3, **A'**).

The signal for **Mn-2** (δ_{P} 80.5) disappeared considerably only after alkyne addition and heating (Fig. 1A, e), suggesting that its transformation toward the active catalytic species (Scheme 3, **B**) is driven by the irreversibility of the hydride migratory insertion into the alkyne (Scheme 3, from **B** to **C**), which previously was proposed to be the rate-determining step.

Despite the presence of free dippe (δ_{P} 9.17) in the reaction mixture (Fig. 1A), its relevance for the process cannot be ruled out since no conversion was detected in control experiment without ligand, using [Mn(Br)(CO) $_5$] (entry 10, Table 1). Hence, dissociation of phosphine and formation of the less active **Mn-5** may likely correspond to catalyst degradation pathways, justifying the need for relatively high loads of the precursor to observe efficient performances.

Conclusions

We described the efficient transfer semihydrogenation of internal alkynes toward *E*-alkenes with iPrOH as the hydrogen source, using *fac*-[Mn(Br)(dippe)(CO) $_3$] (**Mn-2**) as catalytic precursor (4 mol%) and MeONa (10 mol%) as promoter. From the various alkynes assessed, the electron-deficient diaryl showed better conversions, while terminal and those with potential coordinative functional groups (*e.g.*, alcohols and amines) remained unhydrogenated. Manganese-catalyzed alkyne hydration was detected in α -keto alkynes, obtaining 1,3-dicarbonylic compounds and derivatives; complete selectivity toward hydration product was observed after 24 hours.

Mechanistic studies suggested an inner-sphere mechanism with reversible alkene isomerization, where equilibrium seems to determine the final stereoselectivity of the process. The lower conversion observed employing *fac*-[Mn(Br)(dppe)(CO)₃] (**Mn-4**) as the catalytic precursor reveals that a more basic ligand is necessary to promote the transfer semihydrogenation reaction, while the higher yields of deactivated alkynes could be evidence for the hydride migratory insertion into the alkyne as the rate-determining step. Besides, unlike what we observed in the transfer hydrogenation of nitriles,^{20c} *fac*-[Mn(H)(dippe)(CO)₃] (**Mn-5**) was slightly active toward the alkyne transfer semihydrogenation.

¹H NMR studies featured the presence of at least one asymmetrical hydride species, which was proposed to perform the catalytic turnover. Additionally, ³¹P{¹H} NMR following up allowed us to identify other off-cycle species and free dippe. The *in situ* formation of **Mn-5** and the ligand dissociation may correspond to catalyst deactivation pathways.

Experimental section

General considerations

Unless otherwise stated, all processes were performed using standard Schlenk techniques in an inert-gas/vacuum double manifold or under argon atmosphere (Praxair 99.998) in a MBraun Unilab Pro SP glovebox (<1 ppm H₂O and O₂). All liquid reagents were purchased as reagent grade and degassed before use. Regular THF and hexanes (J. T. Baker) were dried and degassed in a MB-SPS-800. Regular isopropanol, ethanol, and methanol (J. T. Baker, reagent grade) was dried and distilled from magnesium/iodine. Anhydrous 2-butanol (Aldrich, 99.5%) was stored in the glovebox as received. Ethylene glycol (J. T. Baker, 99.9%) and glycerol (Aldrich, ≥99.5%) were degassed and stored over 3 Å molecular sieves inside the glovebox for 24 h before use. Dichloromethane (J. T. Baker, 99.5%) was degassed and stored over 3 Å molecular sieves. Distilled and deionized water was degassed and stored in the glovebox. Alkynes: diphenylacetylene (**1**) (Aldrich, 98%), 4-fluoro-4'-(phenylethynyl)-benzophenone (**5**), (Aldrich, 97%), 1-phenyl-1-propyne (**7**) (Aldrich, 99%), 4-phenyl-3-butyne-2-one (**10**) (Aldrich, 98%), methyl phenylpropiolate (**11**) (Aldrich, 97%), ethyl 2-pentynoate (**12**) (Aldrich, 97%), 2-octynal (**13**) (Aldrich, 97%), 3-pentyn-1-ol (**14**) (Aldrich, 99%), 1-acetoxy-4-diethylamino-2-butyne (**15**) (GFS Chemicals, 98%), 3-hexyne (**16**) (Aldrich, 99%), 1,4-dichloro-2-butyne (**17**) (Aldrich, 99%), phenylacetylene (**18**) (Aldrich, 98%), cyclopentylacetylene (**19**) (Aldrich, 90%). The following alkynes were synthesized from an adapted methodology:²⁴ 4-(phenylethynyl)benzaldehyde (**2**), 1,2,3-trifluoro-4-(phenylethynyl)benzene (**3**), 1-nitro-4-(phenylethynyl)benzene (**4**), 1-methyl-4-(phenylethynyl)benzene (**6**), 2-(phenylethynyl)thiazole (**8**), 1,3-diphenylprop-2-yn-1-one (**9**). Any other reagent was purchased from Aldrich. Deuterated THF-*d*₈ was purchased from Cambridge Isotope Laboratories and was stored over 3 Å molecular sieves inside the glovebox for 24 h before use. NMR spectra were recorded

at room temperature on JEOL 600 MHz. Wilmad (0.38 mm) NMR tubes equipped with a J. Young valve were used for analyzing the samples. NMR signals were processed using Mnova software (Mestrelab Research). ¹H chemical shifts (δ_{H}) are reported in ppm and relative to the residual proton resonance of the solvent: THF-*d*₈ 3.58 (1), 1.72 (1). ³¹P{¹H} chemical shifts (δ_{P}) are reported in ppm and relative to external 85% H₃PO₄. Coupling constants (*J* values) are given in Hz. The following abbreviations are used for the NMR data: s = singlet; d = doublet; t = triplet, dd = doublet of doublets. FTIR (ATR) analyses were performed on a Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (4000–550 cm⁻¹). The following abbreviation is used for the FTIR data: s = strong. The GC-MS determinations were made using an Agilent5975C system equipped with a 30 m DB-5MS capillary column (0.25 mm i.d.; 0.25 mm). All reagents for the catalytic reactions were loaded in the indicated glove box.

Synthesis and characterization of Mn(i)-based precursors

[Mn(Br)(CO)₅] (Strem Chemicals) was purified by sublimation at 70 °C under reduced pressure (0.005 mmHg) and stored in the glovebox before use. The ligands Cy₂P(CH₂)₂PCy₂ (dcype) and Ph₂P(CH₂)₂PPh₂ (dppe) were purchased from Aldrich and stored in glovebox as received. The iPr₂P(CH₂)₂PiPr₂ (dippe) ligand was synthesized from Cl₂P(CH₂)₂PCl₂ (Aldrich) and a 2.0 M THF solution of iPrMgCl (Aldrich).²⁵ Different Mn(i)-based complexes were synthesized according to methodologies previously reported. Signature signals: *fac*-[Mn(OTf)(dippe)(CO)₃] (**Mn-1**):^{20b} ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 86.36 (s). FTIR (ATR) $\nu_{\text{C-O}}$ (cm⁻¹): 2021.50 (s), 1958.06 (s), 1895.80 (s). *fac*-[Mn(Br)(dippe)(CO)₃] (**Mn-2**):^{20a} ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 80.50 (s). FTIR (ATR) $\nu_{\text{C-O}}$ (cm⁻¹): 1999.76 (s), 1928.89 (s), 1887.08 (s). *fac*-[Mn(Br)(dcype)(CO)₃] (**Mn-3**):^{20c} ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 73.38 (s). FTIR (ATR) $\nu_{\text{C-O}}$ (cm⁻¹): 2007.97 (s), 1941.65 (s), 1897.64 (s). *fac*-[Mn(Br)(dppe)(CO)₃] (**Mn-4**):²⁶ ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 70.71 (s). FTIR (ATR) $\nu_{\text{C-O}}$ (cm⁻¹): 2007.45 (s), 1937.54 (s), 1913.63 (s). *fac*-[Mn(H)(dippe)(CO)₃] (**Mn-5**):^{20b} ³¹P{¹H} NMR (243 MHz, THF-*d*₈): 115.97 (s). ¹H NMR (600 MHz, THF-*d*₈) -9.23 (t, ²*J*_{HP} = 48 Hz). FTIR (ATR) $\nu_{\text{C-O}}$ (cm⁻¹): 1972.57 (s), 1891.92 (s), 1870.32 (s).

General procedure for the transfer semihydrogenation of alkynes catalyzed by Mn(i)-based complexes

The reactions were performed using a 50 mL-Schlenk flask equipped with a Rotaflo valve and a magnetic stirring bar. Unless otherwise stated, alkyne (0.224 mmol), Mn precursor (3–6 mol%) and base (5–20 mol%) were solved in THF (1–2 mL) and transferred to the Schlenk flask with stirring. Then, the hydrogen source (1–3 mL) was added, and the resulting mixture was heated at different temperatures (90–120 °C) in a silicon oil bath for different periods (0.5–22 h). The crude mixture was exposed to air, filtered through Celite® 545 and washed with 1 mL of THF. All reactions were analyzed and

quantified by GC-MS, and finally compared to a standard of *cis*-stilbene.

Hg drop test for the transfer semihydrogenation of **1** with *i*PrOH using Mn-2 as catalytic precursor

The catalytic experiment was performed as described in the general procedure, but in the presence of mercury (40.8 mg, 0.203 mmol).

TEMPO test for the transfer semihydrogenation of **1** with *i*PrOH using Mn-2 as catalytic precursor

The catalytic assay was performed as described in the general procedure, but in the presence of 1.1 eq. of TEMPO (38.5 mg, 0.246 mmol).

NMR monitoring of the transfer semihydrogenation of **1** with *i*PrOH using Mn-2 as catalytic precursor

In the glovebox, Mn-2 (15.0 mg, 0.031 mmol) and *i*PrOH (7.5 mg, 0.125 mmol) were dissolved in 1 mL of THF-*d*₈ and transferred to a Wilmad NMR tube (a). Then, MeONa (3.4 mg, 0.062 mmol) was added to the solution (b) and it was heated in a silicon oil bath at 70 °C for 30 minutes (c). Finally, diphenylacetylene (**1**) (5.6 mg, 0.031 mmol) was added to the reaction mixture (d), followed by heating in a silicon oil bath at 70 °C for 30 minutes (e). The final molar ratio of Mn-2, *i*PrOH, MeONa and **1** was 1:4:2:1. ¹H and ³¹P{¹H} NMR spectra of each reaction mixture (a–e) were recorded at room temperature.

Conflicts of interest

The authors have no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank CONACyT (A1-S-7657) and DGAPA-UNAM (IN-200119) for financial support. A. T.-C. also thanks CONACyT for a grant (972053). We also thank Dr. Alma Arevalo for technical assistance.

References

- (a) D. Wang and D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6621–6686; (b) F. Foubelo, C. Nájera and M. Yus, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2015, **26**, 769–790; (c) D. Baidilov, D. Hayrapetyana and A. Y. Khalimon, *Tetrahedron*, 2021, **98**, 132435; (d) W. Fang and A. Riisager, *Green Chem.*, 2021, **23**, 670–688; (e) S. Lau, D. Gasperini and R. Webster, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 14272–14294.
- J. G. de Vries and C. J. Elsevier, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007;; P. G. Andersson and I. J. Munslow, *Modern Reduction Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- (a) K. C. K. Swamy, A. S. Reddy, K. Sandeep and A. Kalyani, *Tetrahedron Lett.*, 2018, **59**, 419–429; (b) D. Decker, H. J. Drexler, D. Heller and T. Breweries, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 6449–6463; (c) D. M. Sharma and B. Punji, *Chem. – Asian J.*, 2020, **15**, 690–708.
- (a) K. Tani, A. Iseki and T. Yamagata, *Chem. Commun.*, 1999, 1821–1822; (b) Y. Wang, Z. Huang, X. Leng, H. Zhu, G. Liu and Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 4417–4429; (c) C. Wang, S. Gong, Z. Liang, Y. Sun, R. Cheng, B. Yang, Y. Liu, J. Yang and F. Sun, *ACS Omega*, 2019, **4**, 16045–16051; (d) J. Yang, C. Wang, Y. Sun, X. Man, J. Li and F. Sun, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 1903–1906; (e) Z. Huang, Y. Wang, X. Leng and Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 4824–4836.
- (a) R. R. Schrock and J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2143–2147; (b) C. Kohrt, G. Wienhöfer, C. Pribbenow, M. Beller and D. Heller, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 2818–2821; (c) S. Furukawa, A. Yokoyama and T. Komatsu, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 3581–3585; (d) J. Luo, R. Theron, L. J. Sewell, T. N. Hooper, A. S. Weller, A. G. Oliver and J. S. McIndoe, *Organometallics*, 2015, **34**, 3021–3028; (e) S. Desai, J. Ye, J. Zheng, M. S. Ferrandon, T. E. Webber, A. E. Platero-Prats, J. Duan, P. Garcia-Holley, D. M. Camaioni, K. W. Chapman, M. Delferro, O. K. Farha, J. L. Fulton, L. Gagliardi, J. A. Lercher, R. L. Penn, A. Stein and C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15309–15318.
- (a) Y. Shvo, I. Goldberg, D. Czerkie, D. Reshef and Z. Stein, *Organometallics*, 1997, **16**, 133–138; (b) J. Li and R. Hua, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 8462–8465; (c) K. Radkowski, B. Sundararaju and A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **52**, 355–360; (d) Y. Yamamoto, S. Mori and M. Shibuya, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 12034–12041; (e) M. Leutzsch, L. M. Wolf, P. Gupta, M. Fuchs, W. Thiel, C. Farès and A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 12431–12436; (f) K. N. T. Tseng, J. W. Kampf and N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 10378–10381; (g) R. Kusy and K. Grela, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 6196–6199; (h) A. Ekebergh, R. Begon and N. Kann, *J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 2966–2975; (i) M. N. A. Fetzer, G. Tavakoli, A. Klein and M. H. G. Prechtel, *ChemCatChem*, 2021, **13**, 1317–1325.
- (a) H. Lindlar and R. Dubuis, *Org. Synth.*, 1966, **46**, 89–92; (b) P. N. Rylander, *Best Synthetic Methods: Hydrogenation Methods*, Academic Press, Orlando, Florida, 1985;; (c) B. M. Trost and R. Braslau, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 4657–4660; (d) A. Bacchi, M. Carcelli, M. Costa, A. Leporati, E. Leporati, P. Pelagatti, C. Pelizzi and G. Pelizzi, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **535**, 107–120; (e) P. Pelagatti, A. Venturini, A. Leporati, M. Carcelli, M. Costa, A. Bacchi, G. Pelizzi and C. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 2715–2721; (f) M. W. van Laren and C. J. Elsevier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 3715–3717; (g) H. Sajiki, S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa and Y. Monguchi, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 5109–5111; (h) S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi and H. Sajiki, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, **307**, 77–87.
- (a) G. Wienhofer, F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, K. Junge, H. Junge and M. Beller, *Chem. Commun.*, 2012, **48**,

- 4827–4829; (b) D. Srimani, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David and D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 14131–14134; (c) M. Kamitani, Y. Nishiguchi, R. Tada, M. Itazaki and H. Nakazawa, *Organometallics*, 2014, **33**, 1532–1535; (d) M. K. Karunananda and N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 14598–14601; (e) N. Gorgas, J. Brüning, B. Stöger, S. Vanicek, M. Tilset, L. F. Veiros and K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 17452–17458; (f) B. J. Gregori, F. Schwarzhuber, S. Pöllath, J. Zweck, L. Fritsch, R. Schoch, M. Bauer and A. J. von Wangelin, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 3864–3870.
- 9 (a) R. Barrios-Francisco and J. J. García, *Appl. Catal., A*, 2010, **385**, 108–113; (b) E. Richmond and J. Moran, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 6922–6929; (c) X. Wen, X. Shi, X. Qiao, Z. Wu and G. Bai, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 5372–5375; (d) K. Murugesan, C. B. Bheeter, P. R. Linnebank, A. Spannenberg, J. N. H. Reek, R. V. Jagadeesh and M. Beller, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 3363–3369; (e) N. O. Thiel, B. Kaewmee, T. T. Ngoc and J. F. Teichert, *Chem. – Eur. J.*, 2020, **26**, 1597–1603; (f) D. J. Hale, M. J. Ferguson and L. Turculet, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 146–155.
- 10 (a) K. Semba, R. Kameyama and Y. Nakao, *Synlett*, 2015, **26**, 318–322; (b) N. O. Thiel and J. F. Teichert, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, **14**, 10660–10666; (c) E. Korytiaková, N. O. Thiel, F. Pape and J. F. Teichert, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 732–735; (d) C. Chen, Y. Huang, Z. Zhang, X. Q. Dong and X. Zhang, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 4612–4615; (e) T. Kaicharla, B. M. Zimmermann, M. Oestreich and J. F. Teichert, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 13410–13413; (f) J. Huang, X. Li, H. Wen, L. Ouyang, N. Luo, J. Liao and R. Luo, *ACS Omega*, 2021, **6**, 11740–11749; (g) L. Duan, K. Jiang, H. Zhu and B. Yin, *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 365–369.
- 11 (a) K. Tokmic and A. R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13700–13705; (b) B. Raya, S. Biswas and T. V. RajanBabu, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 6318–6323; (c) S. Fu, N. Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S. P. Luo and Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 8588–8594; (d) F. Chen, C. Kreyenschulte, J. Radnik, H. Lund, A. E. Surkus, K. Junge and M. Beller, *ACS Catal.*, 2017, **7**(3), 1526–1532; (e) V. G. Landge, J. Pitchaimani, S. P. Midya, M. Subaramanian, V. Madhu and E. Balaraman, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 428–433; (f) K. Li, R. Khan, X. Zhang, Y. Gao, Y. Zhou, H. Tan, J. Chen and B. Fan, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 5663–5666; (g) X. Liu, B. Liu and Q. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 6750–6755; (h) K. Chen, H. Zhu, Y. Li, Q. Peng, Y. Guo and X. Wang, *ACS Catal.*, 2021, **11**(21), 13696–13705; (i) S. Lapointe, D. K. Pandey, J. M. Gallagher, J. Osborne, R. R. Fayzullin, E. Khaskin and J. R. Khusnutdinova, *Organometallics*, 2021, **40**, 3617–3626; (j) H. Alawisi, H. D. Arman and Z. J. Tonzetich, *Organometallics*, 2021, **40**, 1062–1070.
- 12 (a) R. I. Khusnutdinov, A. R. Bayguzina and U. M. Dzhemilev, *Russ. J. Org. Chem.*, 2012, **48**, 309–348; (b) D. A. Valyaev, G. Lavigne and N. Lugan, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **308**, 191–235; (c) J. R. Carney, B. R. Dillon and S. P. Thomas, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 3912–3929; (d) M. Garbe, K. Junge and M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, 4344–4362; (e) A. Mukherjee and D. Milstein, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 11435–11469; (f) P. Schlichter and C. Werlé, *Synthesis*, 2022, **54**, 517–534.
- 13 (a) A. Mukherjee, A. Nerush, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. B. David, N. A. Espinosa Jalapa and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 4298–4301; (b) K. Das, A. Mondal, D. Pal and D. Srimani, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 3223–3227; (c) A. Mondal, M. K. Sahoo, M. Subaramanian and E. Balaraman, *J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 7181–7191.
- 14 (a) K. Das, K. Sarkar and B. Maji, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 7060–7069; (b) L. Duarte de Almeida, F. Bourriquen, K. Junge and M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, 2021, **363**, 4177–4181.
- 15 Q. Q. Zhou, Y. Q. Zou, S. Kar, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David and D. Milstein, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 10239–10245.
- 16 S. Elangovan, J. Neumann, J. B. Sortais, K. Junge, C. Darcel and M. Beller, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 12641.
- 17 Z. Yan, C. Zhu and J. Xie, *Synlett*, 2019, **30**, 124–128.
- 18 (a) F. Kallmeier and R. Kempe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 46–60; (b) S. Weber, B. Stöger, L. F. Veiros and K. Kirchner, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 9715–9720; (c) Y. Wang, L. Zhu, Z. Shao, G. Li, Y. Lan and Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 17337–17349; (d) V. Papa, Y. Cao, A. Spannenberg, K. Junge and M. Beller, *Nat. Catal.*, 2020, **3**, 135–142; (e) S. M. W. Rahaman, D. K. Pandey, O. Rivada-Wheleaghan, A. Dubey, R. R. Fayzullin and J. R. Khusnutdinova, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 5912–5918; (f) K. Azouzi, D. A. Valyaev, S. Bastin and J. B. Sortais, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2021, **31**, 100511.
- 19 (a) A. Brzozowska, L. M. Azofra, V. Zubar, I. Atodiresei, L. Cavallo, M. Rueping and O. El-Sepelgy, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 4103–4109; (b) M. Garbe, S. Budweg, V. Papa, Z. Wei, H. Hornke, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge and M. Beller, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 3994–4001; (c) V. Zubar, J. Sklyaruk, A. Brzozowska and M. Rueping, *Org. Lett.*, 2020, **22**, 5423–5428; (d) J. Sklyaruk, V. Zubar, J. C. Borghs and M. Rueping, *Org. Lett.*, 2020, **22**, 6067–6071; (e) Y. P. Zhou, Z. Mo, M. P. Luecke and M. Driess, *Chem. – Eur. J.*, 2018, **24**, 4780–4784; (f) R. A. Farrar-Tobar, S. Weber, Z. Csendes, A. Ammaturo, S. Fleissner, H. Hoffmann, L. F. Veiros and K. Kirchner, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 2253–2260.
- 20 (a) J. A. Garduño, A. Arévalo, M. Flores-Alamo and J. J. García, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 2606–2616; (b) J. A. Garduño and J. J. García, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 392–401; (c) J. A. Garduño, M. Flores-Alamo and J. J. García, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 5330–5338.
- 21 (a) R. Barrios-Francisco and J. J. García, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 386–393; (b) F. Luo, C. Pan, W. Wang, Z. Ye and J. Cheng, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 1399–1403; (c) R. Shen, T. Chen, Y. Zhao, R. Qiu, Y. Zhou, S. Yin, X. Wang, M. Goto and L. B. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 17037–17044.
- 22 S. Weber, L. F. Veiros and K. Kirchner, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 6474–6483.

- 23 J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, U. S. A., 2010, p. 402.
- 24 (a) R. E. Islas and J. J. García, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 4125–4131; (b) R. E. Islas and J. J. García, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 1337–1345.
- 25 F. G. N. Cloke, V. C. Gibson, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa and K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 2227–2229.
- 26 C. Pereira, H. G. Ferreira, M. S. Schultz, J. Milanez, M. Izidoro, P. C. Leme, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, E. E. Castellano, B. S. Lima-Neto and R. M. Carlos, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 3735–3744.