



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**HIDROSILILACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CATALIZADA POR
COMPUESTOS DE NÍQUEL**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CESAR GOMEZ ALCANTARA

DR. JUVENTINO JOSE GARCIA ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CDMX. NOVIEMBRE DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

HIDROSILILACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CATALIZADA POR
COMPUESTOS DE NÍQUEL

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. CÉSAR GÓMEZ ALCÁNTARA

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



Ciudad de México, noviembre de 2020

Jurado asignado

Presidente:	Dr. Anatoly Yatsimirsky	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dra. Larissa Alexandrova	IIM, UNAM
Vocal:	Dr. José Federico del Río Portilla	Instituto de Química, UNAM
Vocal:	Dr. Miguel Pedro Parra Hake	Instituto Tecnológico de Tijuana
Secretario:	Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro	ICN, UNAM

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Juventino J. García.

Durante su desarrollo, se presentaron resultados de este proyecto en la modalidad de poster como se cita a continuación:

Gomez Alcantara, C.; Garcia, Juventino J. *Nickel catalyzed hydrosilylation of carboxylic acids*. Abstracts of Papers, 258th ACS National Meeting & Exposition, San Diego, California, EE.UU., CATL-0315. Celebrado del 25 al 29 de Agosto de 2019.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, por el privilegio de recibir una formación científica, técnica y humana del más alto nivel.

Al Dr. Juventino J. García Alejandre, por su apoyo, asesoría, las muy valiosas enseñanzas, dedicación y acompañamiento en la elaboración del presente trabajo.

A los programas de financiamiento DGAPA-PAPIIT con número de proyecto IN-200119; CONACyT, A1-S-7657 y el Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP-FQ): 5000-9040.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo económico PAEP 2019 y al CONACyT por el otorgamiento de la beca nacional para estudios de maestría, con número de becario 888295.

A las y los integrantes del jurado: Dr. Anatoly Yatsimirsky, Dra. Larissa Alexandrova, Dr. José Federico del Río Portilla, Dr. Miguel Pedro Parra Hake y la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro por sus contribuciones a la revisión del presente trabajo.

A la Dra. Alma Rosa Arévalo Salas por la asesoría técnica y los consejos recibidos durante el desarrollo del presente proyecto.

A mis padres, Guadalupe Alcántara y Victoriano Gómez, y a mi hermano Carlos Gómez. Por el amor, el apoyo, la comprensión, los cuidados y la compañía.

A mis amigos: M. en C. Javier Pérez, M. en C. Yokari G. Loyola, M. en C. Oliver Sosa. A mis amigos y colegas durante mi estancia en el laboratorio 304: Dra. Nahury Castellanos, M. en C. Tania González, M. en C. Rubén Gutiérrez, M. en C. Raymundo Esquer, M. en C. Diego Roa y la Dra. Elia Islas, mis ejemplos de calidad humana y profesional; por la cercanía, las enseñanzas, las adversidades superadas y el compañerismo.

*Con especial dedicatoria para Frida Vergel, mi
compañera y confidente. Por mostrarme la plenitud del
amor, la bondad y la vida; por motivarme a no desistir,
por estar en los momentos más difíciles.*

Resumen

La reducción de ácidos carboxílicos es una transformación fundamental en síntesis orgánica para la obtención de aldehídos y alcoholes. Además, representa una oportunidad de aprovechamiento de biomasa. Los hidrosilanos como agentes reductores son convenientes debido a su costo, manejabilidad y potencial valor agregado de los subproductos de reacción. Distintas metodologías con el uso de catalizadores homogéneos de la primera serie de transición se han reportado en la última década. Usualmente se requieren aditivos como bases, anhídridos, carbonatos así como excesos estequiométricos de silanos debido a la relativa resistencia que presentan los ácidos carboxílicos frente a la reducción, en comparación con derivados tales como anhídridos y ésteres. Sin embargo, salvo un ejemplo reportado en 2016, [1] no se han reportado reacciones de hidrosililación de ácidos carboxílicos sin el uso de activadores y otros aditivos. En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos de la reacción de ácido benzoico y derivados 4-sustituidos con fenilsilano en relación equimolar frente a precursores catalíticos de Ni en distintos estados de oxidación. Con el uso del sistema catalítico $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ y la difosfina **dppf** (1,1'-bis[difenilfosfino]ferroceno) se observó la conversión de ácido benzoico al 99% con 57% de selectividad hacia benciloxisilanos. La hidrólisis de estos alcoholes protegidos permite la obtención de alcohol bencílico. La reducción de ácido 4-hidroxibenzoico hacia el alcohol correspondiente, reportada en el presente trabajo, no tiene precedente con el uso de hidrosilanos.

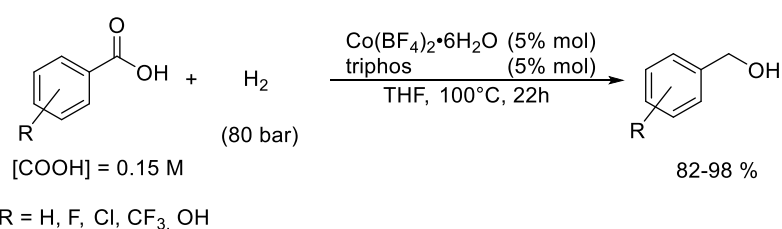
Contenido

1. Antecedentes	7
2. Objetivos	10
3. Hipótesis	10
4. Resultados y discusión	11
4.1 Reactividad del precursor de Ni(I) [(dippe)Ni(μ-H)]₂	11
4.2 Reactividad de sistemas de Ni(0)	13
4.3 Efecto de la denticidad del ligante	16
4.4 Efecto del tiempo y temperatura de reacción	17
4.5 Reactividad de otros hidrosilanos en sistemas de Ni(0)	19
4.6 Reactividad de ácidos benzoicos 4-sustituidos	20
4.7 Reactividad de sistemas de Ni(II)	21

4.8 Reactividad de derivados 4-sustituídos frente a sistemas de Ni(II)	22
4.9 Propuesta mecanística para los productos de reducción	24
5. Conclusiones	25
6. Sección experimental	26
7. Referencias	27

1. Antecedentes

Los aldehídos y alcoholes son compuestos de importancia fundamental, ya sea como moléculas de partida en la síntesis de fármacos o directamente como aditivos de la industria de alimentos, fragancias y polímeros. La reducción de ácidos carboxílicos es una alternativa conveniente para la obtención de dichos compuestos, debido al bajo costo y estabilidad del compuesto de partida y para el aprovechamiento de biomasa. [2,3] Para esta transformación se han desarrollado metodologías con hidruros del grupo principal, así como el uso de ácidos de Lewis y Bronsted. [4,5] Para evitar la producción de grandes cantidades de sales metálicas tóxicas como residuo, así como para utilizar menores presiones, temperaturas y tiempos de reacción, se han desarrollado metodologías catalíticas con hidrógeno o agentes de transferencia menos tóxicos, como agentes de reducción. En 2015 se reportó la primera metodología de hidrogenación por metales de la primera serie de transición. Con el uso de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor y la fosfina *triphos* (1,1,1-tris[difenilfosfinometil]etano) como ligante (**Esquema 1**). [6]



Esquema 1. Hidrogenación de ácidos benzoicos con un precursor de Co.

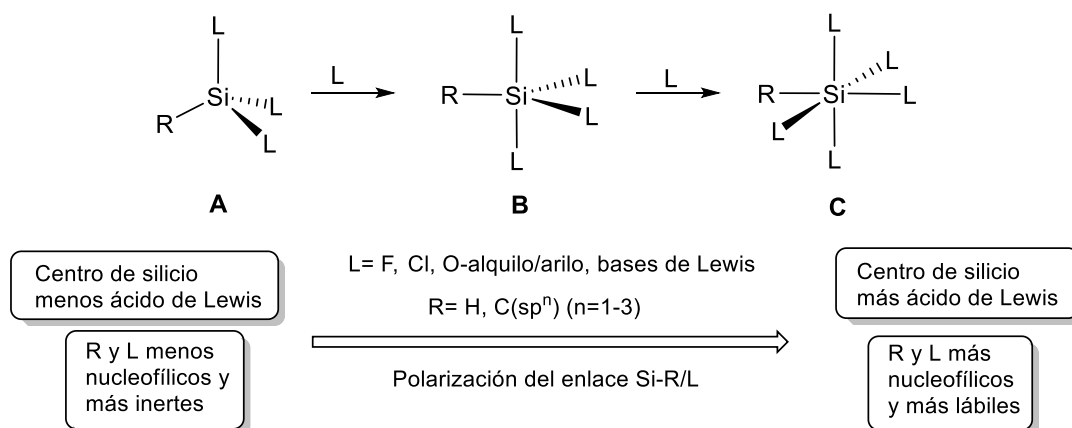
El uso de hidrógeno como agente de reducción presenta distintos inconvenientes, entre los cuales se encuentra el riesgo de inflamabilidad así como la necesidad de utilizar equipo especial para gases presurizados. Los hidrosilanos (R_3SiH) son agentes de reducción convenientes debido a la termodinámica del enlace Si-O. Los subproductos de reacción, a diferencia de los subproductos de hidruros metálicos, son inocuos e incluso son apreciados por sus distintas aplicaciones. [7] La reacción

entre el PhSiH₃ y ácido benzoico produce, sin necesidad de aditivos, bajas cantidades de benzaldehído.

[8]

Para explicar la reactividad de los hidrosilanos se han propuesto estados pentavalentes del silicio en

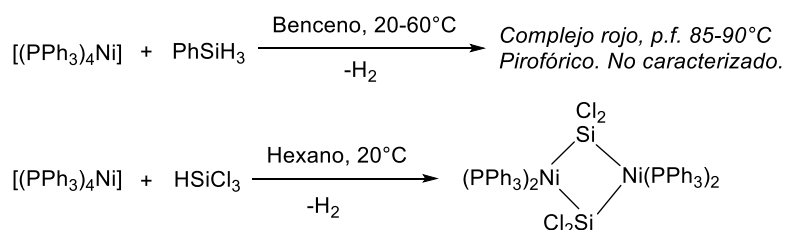
virtud de la rehibridación de sp³ a sp³d [9]



Esquema 2. Estados hipervalentes de Si y sus propiedades electrónicas.

Los estados hipervalentes del silicio permiten la labilización de enlaces Si-H; en ocasiones también enlaces Si-C. En el caso anterior se denominan reacciones de redistribución (o desproporción).

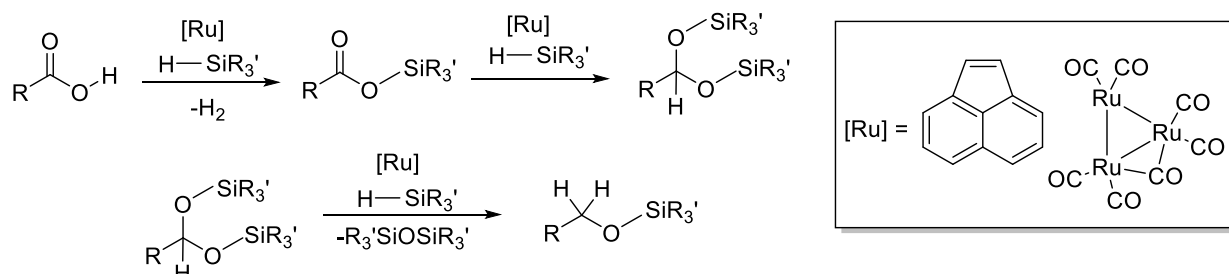
Además de hidruros metálicos y complejos $\sigma \eta^2\text{Si-H}$, la interacción entre hidrosilanos y metales de transición puede formar complejos binucleares, como se ha observado con [Ni(COD)₂] y fosfinas. Sin embargo, la caracterización estructural con fenilsilano ha estado limitada por la piroforicidad del compuesto formado y el paramagnetismo de tales especies [10].



Esquema 3. Reacciones del complejo [Ni(PPh₃)₄] con hidrosilanos

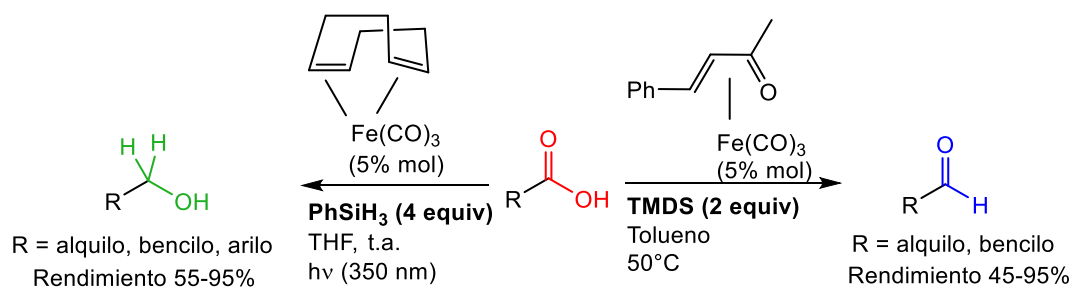
Ojima y colaboradores reportaron el primer caso de hidrosililación de compuestos carbonílicos con el catalizador de Wilkinson [11]. La hidrosililación de compuestos carbonílicos es relevante, pues ha servido como antecedente para la hidrosililación de compuestos que contengan dobles enlaces C=O: CO₂, amidas, ésteres, anhídridos y ácidos carboxílicos.

El primer protocolo de hidrosilación de ácidos carboxílicos con catalizadores de metales de transición del que se tiene conocimiento fue reportado por Nagashima y colaboradores en 2012, quienes propusieron la activación del ácido carboxílico a través de la formación de un sililéster [12]



Esquema 4. Reducción de ácidos carboxílicos con hidrosilanos con un catalizador homogéneo de Ru (Miyamoto et al., 2012)

En ese mismo año Sortais y colaboradores reportaron el uso de precursores de Fe para la reducción de ácidos carboxílicos (**Esquema 5**) [13]



Esquema 5. Hidrosilación de ácidos carboxílicos con precursores de hierro. Se muestran las condiciones de reacción selectivas hacia el alcohol (izquierda) y hacia el aldehído (derecha).

Solo se ha reportado un ejemplo de reducción de ácidos benzoicos con Ni y fosfinas. [1,14] En los casos citados, así como en metodologías de hidroborcación en condiciones *neat*, [15,16] se requiere el uso de excesos estequiométricos para la reducción de ácidos carboxílicos. Es probable que ello se deba a que el carboxilato, generado por desprotonación del ácido carboxílico, es más inerte hacia la reducción con el uso de fuentes de hidruros en virtud de la carga formal negativa de dicho ion.

Para circunvenir esta limitante se han aplicado estrategias de derivatización. En 2018, Iosub y colaboradores reportaron el uso de precursores de Ni(II) para la reducción de ácidos carboxílicos mediante anhídridos formados *in situ*. [17]

2. Objetivos

General

Evaluar la actividad catalítica de complejos de níquel con distintos ligantes auxiliares tipo fosfina, para la reducción de ácidos carboxílicos con hidrosilanos.

Particulares

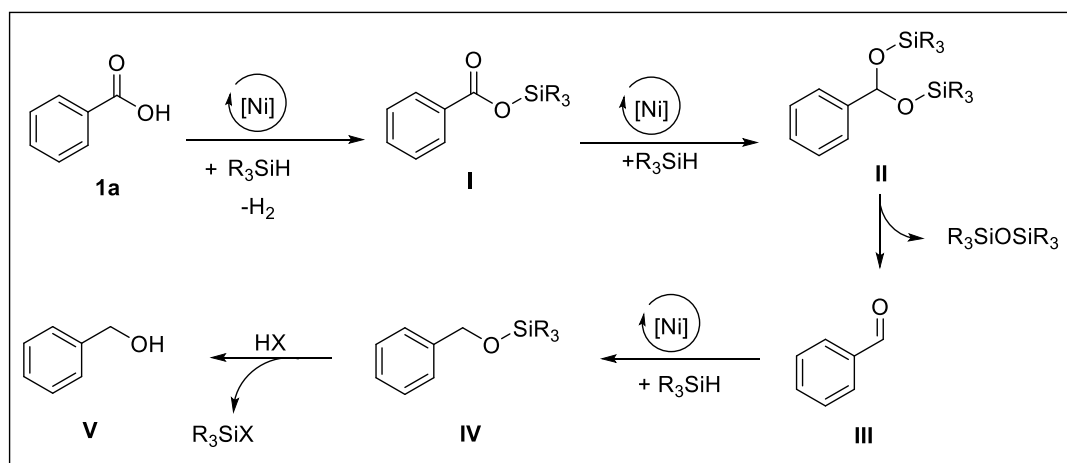
1. Examinar la reactividad entre el ácido benzoico, como modelo de ácido carboxílico aromático, y fenilsilano en presencia del precursor catalítico de níquel [(dippe)Ni(μ -H)]₂.
2. Estudiar las condiciones que influyen en la reactividad en la búsqueda de condiciones óptimas de reacción, bajo los parámetros de conversión y selectividad.
3. Analizar el efecto de las variables en la reacción: tiempo, temperatura, naturaleza estereoelectrónica del ligante auxiliar, naturaleza del hidrosilano, derivados de ácido benzoico; con base en la variación de conversión y selectividad de productos obtenidos.
4. Con base en la información previa y experimental recabada, proponer un mecanismo de reacción razonable para la hidrosililación de ácidos carboxílicos.

3. Hipótesis

En presencia de un precursor catalítico de níquel, un hidrosilano (**R₃SiH**) reaccionaría con el ácido benzoico (**1a**) para formar el disililacetal correspondiente (**II**), el cual, en condiciones hidrolíticas o por reacción con otra unidad de Si-O, formará el benzaldehído (**III**).

El aldehído **III** sufriría una segunda reacción de hidrosililación para dar lugar a un benciloxisilano (**IV**); a diferencia del acetal, requerirá condiciones hidrolíticas para obtener alcohol bencílico (**V**).

La formación del benciloxisilano ofrece la ventaja de evitar la reactividad de esterificación entre el ácido benzoico y el alcohol bencílico libre. La reacción global requiere 3 equivalentes de enlace Si-H



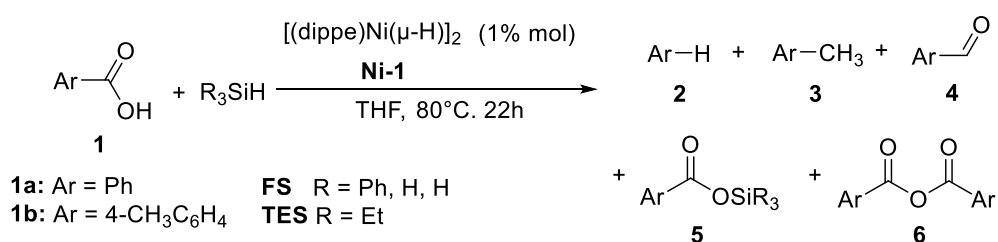
Esquema 6. Hipótesis de trabajo

4. Resultados y discusión

4.1 Reactividad del precursor de Ni(I) [(dippe)Ni(μ-H)]₂

Se eligió como sistema modelo el ácido benzoico (**1a**), fenilsilano (**FS**), trietilborano y el precursor catalítico **Ni-1** en THF con base en el antecedente inmediato, debido a su actividad catalítica frente a la hidrosililación de CO₂. Con base en el resultado de la **Entrada 1** de la **Tabla 1**, se modificaron condiciones de reacción para favorecer los productos de reducción.

Tabla 1. Evaluación inicial del sistema catalítico



Entrada	R ₃ SiH (3 Si-H)	Conversión (%)	2	3	4	5	6
1 ^a	PhSiH ₃	62	3	-	12	-	47
2 ^a	Et ₃ SiH	100	-	-	-	100	-
3	Et ₃ SiH	8	-	-	-	8	-
4	PhSiH ₃	48	6	2	23	-	17
5 ^b	PhSiH ₃	0	-	-	-	-	-
6 ^c	PhSiH ₃	82	1	-	13	-	68

7 ^{c,d}	PhSiH ₃	32	<1	-	17	-	14
------------------	--------------------	----	----	---	----	---	----

(a) Reacción con 10% mol de Et₃B; (b) Reacción en ausencia del precursor de níquel Ni-1; (c) Reacción en ausencia de Ni-1, pero con 2% mol de dippe; (d) Se utilizó como precursor el ácido 4-toluico 4b; se observó en los productos 1% del éster 4,4'-dimetil benzoato de bencilo. Rendimientos obtenidos por CG-EM.

Con el uso de FS como agente reductor se observó reactividad de descarboxilación (2a), reducción (3a, 4a) y formación de anhídrido 6a. En todas las reacciones con FS se detectaron difenilsilano DFS y trifenilsilano TFS como subproductos. En cambio, con el uso de trietilsilano (Entradas 2 y 3) solo se observó la formación del silil éster 5a. Con el aditivo ácido de Lewis Et₃B, la reacción de 1a con FS favoreció el anhídrido 6a. En ausencia de dicho aditivo se observó una conversión de 48% con rendimiento de 23% de benzaldehído (4b, Entrada 4) Se realizaron pruebas de concepto en ausencia del precursor Ni-1 (Entrada 5) y en ausencia de Ni-1 con 2% mol del ligante dippe (Entradas 6 y 7). La formación del anhídrido 6 se observó en estas últimas dos reacciones con los ácidos benzoico y toluico (1b).

Con estos resultados preliminares se demostró la necesidad del precursor metálico para la reactividad de reducción y que la presencia de ácidos y bases de Lewis promueve la reactividad hacia la formación de anhídridos. Es posible que los silil ésteres y anhídridos funjan como ácidos carboxílicos activados.

Para promover la reactividad de reducción se estudió el efecto de la temperatura y carga del precursor Ni-1. Los resultados se resumen en la **Tabla 2**:

Tabla 2. Efecto de la temperatura y carga del precursor catalítico Ni-1

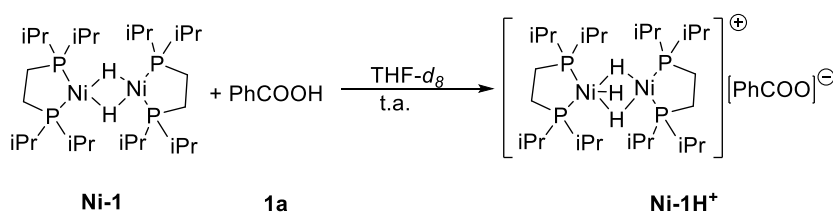
Entrada	T (°C)	%mol de Ni-1	Conv (%) ^b	2a	3a	4a	7a	8a
1	100	1	38	3	6	22	3	1
2	80	5	78	55	9	10	2	1
3	100	5	43	15	3	13	6	-
4 ^a	80	1	67	45	8	19	-	-

(a) Reacción en hexano como disolvente. (b) Productos menores no incluidos en la tabla.

Con el incremento de la temperatura de reacción a 100°C se observó un detrimento en la conversión con respecto a la reacción a 80°C, independientemente de la carga de precursor catalítico (**entradas 1 y 3**). El incremento de la carga del precursor catalítico a 5% favoreció la conversión del sustrato (**entrada 2**); sin embargo el producto de descarboxilación se observó como producto principal. En todos los casos pudo observarse **FS** remanente. Se detectaron además los productos 1,2-difeniletanol (**7a**) y estilbena (**8a**), además de benzoato de bencilo en cantidades menores al 2%.

El producto de descarboxilación también se observó como producto principal en una reacción con hexano como disolvente.

Se estudió la reactividad entre precursor dinuclear de níquel frente a **1a** en condiciones estequiométricas, THF-*d*₈ como disolvente y a temperatura ambiente (**Esquema 7**).



Esquema 7. Protonación del precursor **Ni-1** por el ácido carboxílico **1a**.

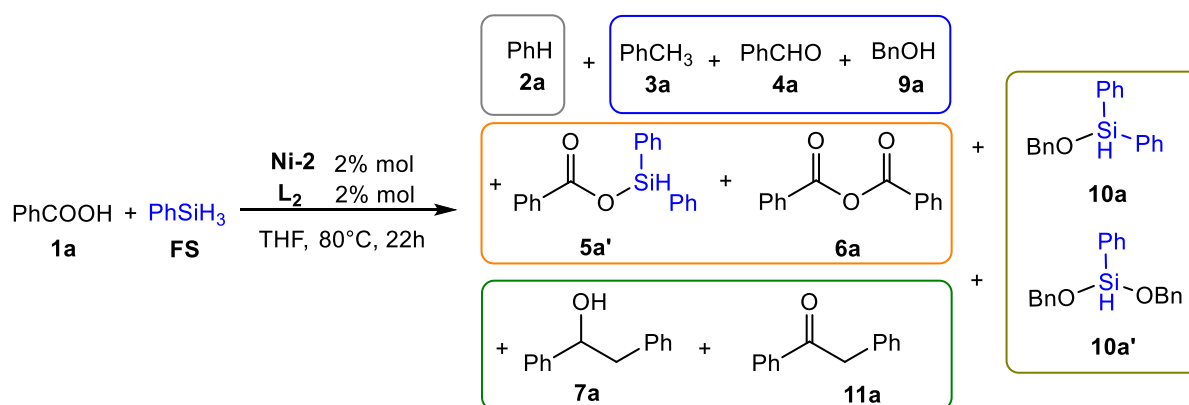
El catión complejo [(dippe)₂Ni₂(H)₃]²⁺ (**Ni-1H**⁺) fue identificado por sus señales en RMN de ¹H (δ -13.5, q 3H) y ³¹P{¹H} (δ 96.8), así como la constante de acoplamiento ²J_{HP}=26.2 Hz. [18] Ello indica que **Ni-1** es protonado por **1a**.

4.2 Reactividad de sistemas de Ni(0)

Bajo la sospecha de que la formación complejo catiónico **Ni-1H**⁺ limitase la reactividad de reducción, se optó por utilizar el precursor de Ni(0) [Ni(COD)₂] (**Ni-2**) con diferentes fosfinas en proporción 1:2 Ni:P con base en la hipótesis inicial de trabajo.

En la **Tabla 3** se observan los productos principales de la reacción entre **1a** y **FS** frente a **Ni-2** y difosfinas.

Tabla 3. Reactividad del sistema catalítico Ni(0)/difosfinas



Entrada	dp	Conv (%)	2a	3a	4a	9a	7a	11a	10aa'
1	depe	80	6	5	13	9	2	1	35
2	dppe	81	4	4	8	6	1	1	55
3	dtbpe	40	4	3	19	4	2	1	5
4	dppf	99	8	3	12	9	3	1	57
5	dippe	88	13	23	25	5	10	6	2
6	dcpe	100	27	6	34	-	22	5	6
7 ^a	dppf	52	10	1	14	-	-	-	-
8	-	71	6	3	3	-	1	4	55

(a) Reacción con 4% mol de KOtBu. Bn = Ph-CH₂-

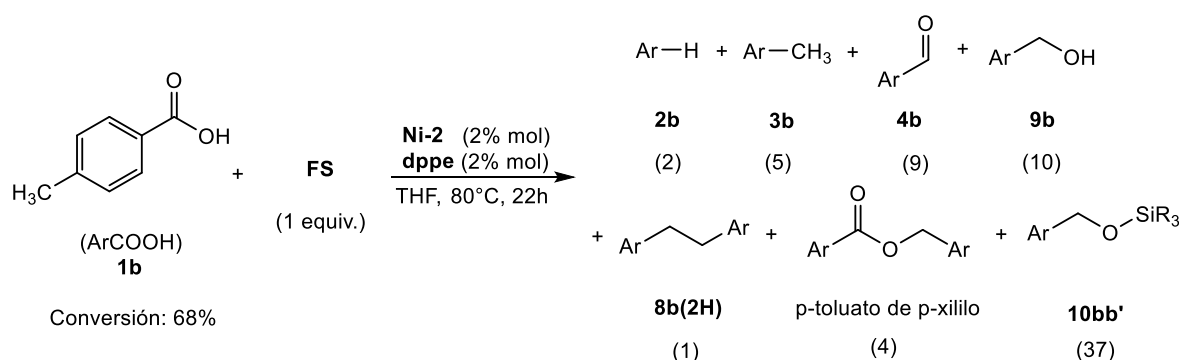
Los productos de reacción se han agrupado con base en la reactividad involucrada o tipo de producto: descarboxilación (gris), reducción (azul), acoplamiento C-C (verde), benzilosilanos (amarillo). Se han reportado recientemente reacciones de descarboxilación con el uso de complejos de Ni. [19]

Se incluyen en el esquema los intermedios derivados de ácidos carboxílicos **5a'** y **6a**; aunque estos productos solo se observaron en casos específicos y en cantidades menores a 1%. **5a'** se detectó en las reacciones con las fosfinas aceptoras π **dppe** (1,2-bis(difenilfosfino)etano, **Entrada 2**) y **dppf** (1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, **Entrada 4**); mientras que **6a** se detectó en la fosfina donadora σ de alta demanda estérica **dtbpe** (1,2-bis(diterbutilfosfino)etano, **Entrada 3**).

Se observa que la reactividad de descarboxilación se favorece con el uso de las difosfinas donadoras σ (**Entradas 5 y 6**) o en presencia de una base fuerte (**Entrada 7**). Pero el benceno (**2a**) se puede encontrar al final de todas las reacciones estudiadas.

Los benciloxisilanos observados, benciloxidifenilsilano (**10a**) y bis(benciloxi)fenilsilano (**10a'**) se presentan en la **Tabla 3** como **10aa'**, ya que ambos productos tienen el fragmento bencilóxico. No se observaron benciloxi trifenilsilano (BnOSiPh₃) ni tris(benciloxi)fenilsilano ((BnO)₃SiPh).

Debido a que **2a** puede ser un subproducto de la reacción de desproporción de **FS**, [20] se realizó un experimento en el que se empleó el ácido p-toluico (**1b**) en presencia de **Ni-2** y la fosfina **dppe** para comprobar si el benceno observado proviene del ácido carboxílico, del **FS** o tiene origen mixto –al momento de decidir este experimento era la fosfina con mayor actividad de reducción (**Esquema 8**).



Esquema 8. Reactividad entre el ácido p-toluico (**1b**) y **FS** frente al sistema **Ni-2/dppe**.

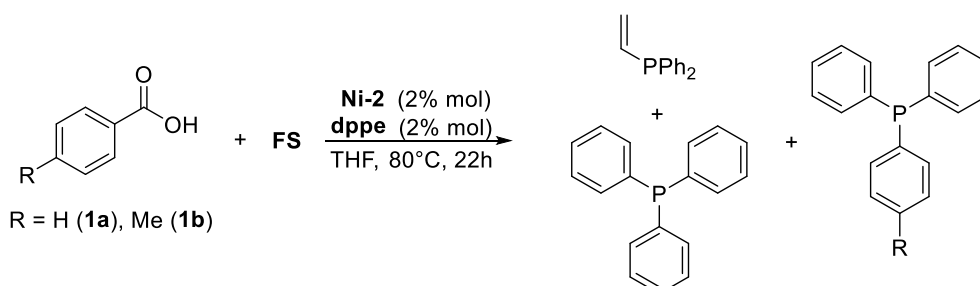
Rendimientos cromatográficos entre paréntesis.

Al término de esta reacción el crudo analizado no reveló presencia de benceno. En cambio, se observó tolueno; además de los productos de reducción p-xileno (**3b**), p-tolualdehído (**4b**) y alcohol p-toluico (**9b**), ariloxisilanos **10bb'** (producto principal). Se observó también el producto de acoplamiento C-C **8b(2H)** y el éster p-toluato de p-xililo.

Las difosfinas estudiadas exhibieron conversión igual o superior al 80% excepto en casos donde se agregó terbutóxido de potasio (KOtBu, **Entrada 7**) o con el uso de una fosfina donadora σ de alta demanda estérica (**dtbpe**, **Entrada 3**). En ausencia de difosfina, la conversión de **1a** observada en presencia del precursor **Ni-2** fue de 71% (**Entrada 8**), con rendimiento de los benciloxisilanos **10aa'**

de 55%. Se decidió estudiar distintas condiciones de reacción con el sistema **Ni-2:dppe**, pues con este sistema se observó la mayor conversión y selectividad hacia los productos **10aa'**

La activación C-P pudo observarse con **dppe** (Esquema 9). Esta es una ruta de inactivación común. [21]



Esquema 9. Activación C-P observada en experimentos con la fosfina **dppe**.

4.3 Efecto de la denticidad del ligante

La reacción entre **1a** y **FS** fue estudiada con trifenilfosfina (**PPh₃**) y **triphos** (1,1,1-tris[difenilfosfinometil]etano) y se comparó con la reacción con la difosfina **dppe**.

Tabla 4. Denticidad del ligante.

Entrada	L	Conversión de 1a (%) ^a	2a	3a	4a	9a	10aa'
1	PPh₃	41	3	1	2	33	2
2	dppe	87	5	3	6	4	54
3	triphos	16	1	<1	10	1	0

(a) En todos los casos se observaron trazas de los productos **8a** y **11a**.

La conversión observada fue menor tanto como con **PPh₃**, como con **triphos**, en comparación con la fosfina bidentada **dppe**. La selectividad es distinta en todos los casos. Con **PPh₃** el producto principal fue el alcohol bencílico **9a** (Entrada 1); mientras que con **dppe** se observó la selectividad hacia los productos sililados **10aa'** (Entrada 2) y con **triphos** se observó el benzaldehído **4a** como grupo principal (Entrada 3). Es posible que la saturación de sitios de coordinación por parte de la fosfina **triphos** inhiba la reducción hacia el alcohol.

4.4 Efecto del tiempo y temperatura de reacción

Con la finalidad de estudiar cómo cambia la selectividad en función del tiempo se estudió el sistema **Ni-2/dppf**. En la **Figura 13** se ilustra el perfil de la reacción con el rendimiento de los productos principales con respecto al tiempo de reacción. Cada punto es un experimento independiente.

La cantidad del producto de descarboxilación **2a** es virtualmente la misma a 1 h de reacción y a 22 h. El producto de reducción **10a'** es el producto principal en cualquiera de los puntos estudiados. El rendimiento de este producto crece 16% entre las 4 y 22 h de reacción. El otro benciloxisilano **10a**, así como el alcohol bencílico **9a**, exhiben rendimientos menores a 10%. El rendimiento de **9a**, no obstante, crece de forma similar al de **10a'**. Consistentemente, el rendimiento del aldehído **4a** decrece del 26% a 1 hora de reacción al 12% a 22 h de reacción. El rendimiento de tolueno (**3a**) solo cambia de 2 a 3% de 1 a 22 h. El único producto de acoplamiento observado fue el 1,2-difeniletanol **7a**; solo tras 22 h de reacción.

El sistema **Ni-2/dppf** se estudió a distintas temperaturas. Los resultados se muestran en la **Tabla 5**. El producto tipo alcohol tiene casi el mismo rendimiento que el benzaldehído **4a** a 80°C (**Entrada 2**). Al disminuir la temperatura 10°C el rendimiento de los productos **10aa'** refleja casi la misma disminución que la de la conversión de **1a**. En cambio, el incremento de la temperatura resultó en un detrimento de la conversión, como se observó con el precursor **Ni-1**, así como del rendimiento de los benciloxisilanos y benzaldehído (**Entrada 3**). A esta temperatura se observó una cantidad mayor de difenilsilano, en comparación con las temperaturas de trabajo menores. El rendimiento de los productos de acoplamiento **7a** y **11a** es equiparable al del producto de descarboxilación **2a**.

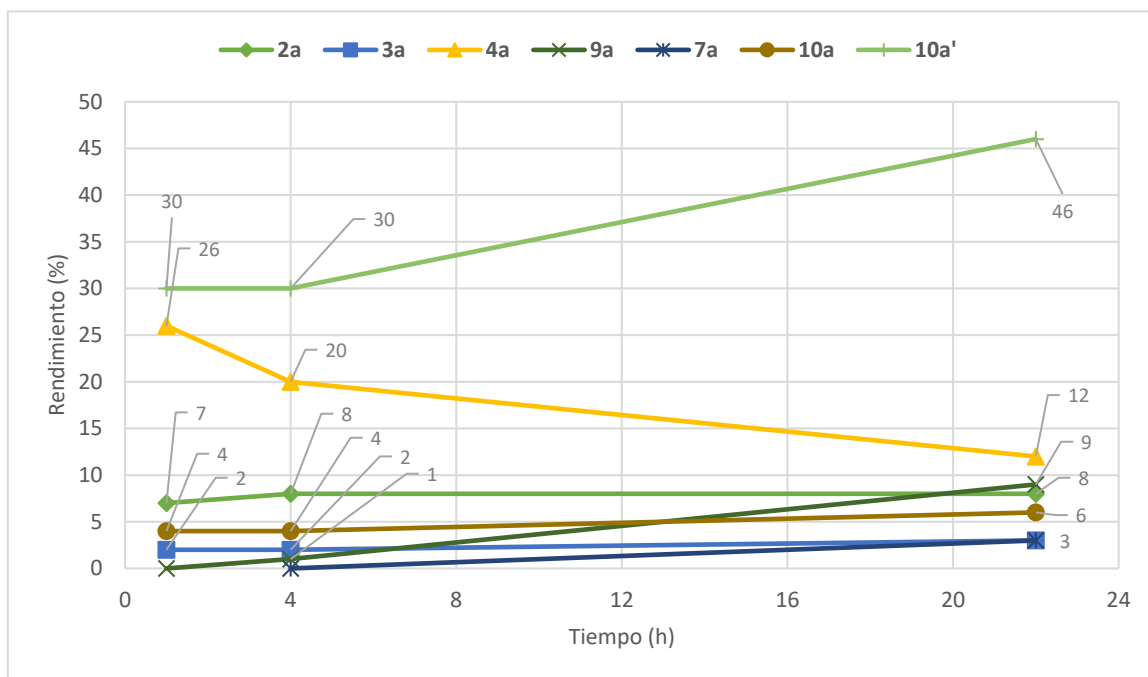
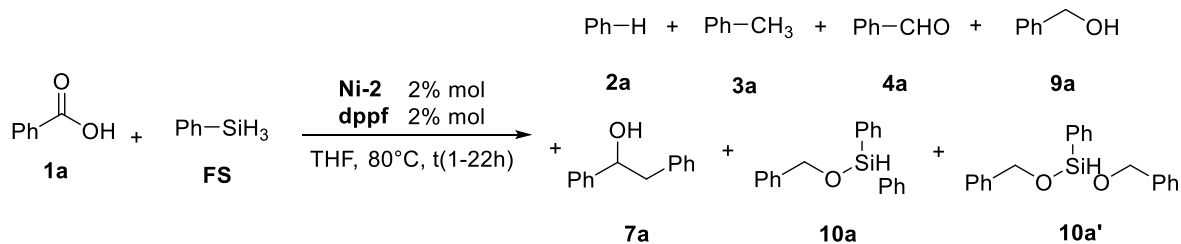


Figura 13. Perfil de reacción con respecto al tiempo

Tabla 5. Efecto de la temperatura de reacción

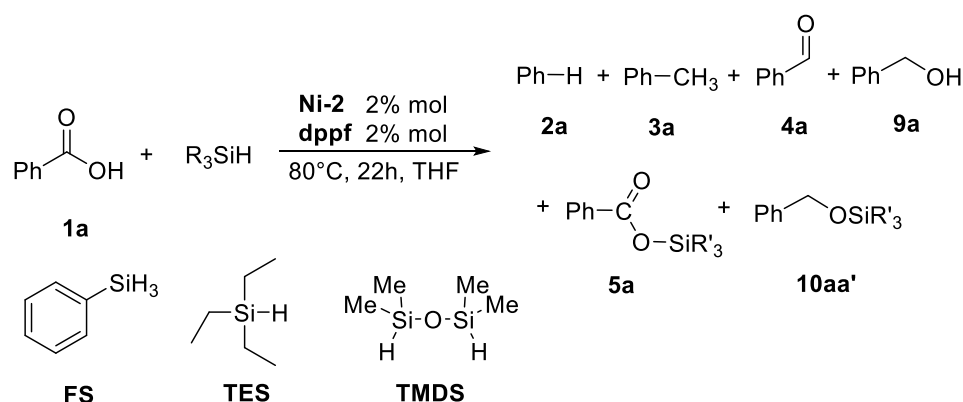
$\text{Ph-COOH} + \text{PhSiH}_3 \xrightarrow[\text{T}^\circ\text{C), 22h, THF}]{\text{Ni-2 2\% mol, dppf 2\% mol}}$
1a **FS**
 $\text{Ph-H} + \text{Ph-CH}_3 + \text{Ph-CHO} + \text{Ph-CH}_2\text{OH}$
2a **3a** **4a** **9a**
 $\text{Ph-CH}_2\text{OH}$
7a **11a** **10aa'**

Entrada	T(°C)	Conv. de 1a (%)	2a	3a	4a	9a	7a	11a	10aa'
1	70	88	14	2	35	12	3	3	16
2	80	99	14	2	39	10	3	2	23
3	90	33	2	<1	1	27	<1	<1	1

4.5 Reactividad de otros hidrosilanos en sistemas de Ni(0)

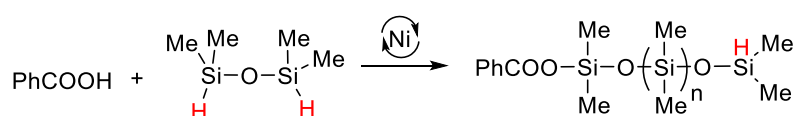
A diferencia del precursor **Ni-1**, el sistema **Ni-2/dppf** es activo hacia la obtención de productos tipo alcohol. Por ello se esperó que la reactividad frente a distintos hidrosilanos fuese diferente. Además del **TES**, se estudió también el uso de 1,1,3,3-tetrametil-disiloxano (**TMDS**). Este hidrosilano ha probado ser eficaz en metodologías de hidrosililación previamente reportadas. [13,22]

Tabla 6. Reactividad frente a distintos hidrosilanos



Entrada	R ₃ SiH (equiv)	Conversion de 1a (%)	2a	3a	4a	9a	5a	10aa'
1	FS (1)	91	8	3	13	4	-	53
2	FS (1.5)	95	4	6	7	2	-	55
3	TMDS (2)	100	-	-	-	<1	<99	-
4	TES (3)	4	-	-	-	-	4	-

Frente a los hidrosilanos terciarios **TMDS** y **TES** solo se observó reactividad hacia la formación de silil ésteres; de forma similar a como ocurrió con el precursor **Ni-1**. Debido a que las unidades dimetilsililo en el **TMDS** pueden oligomerizarse, los silil ésteres detectados tienen dos o más unidades de este fragmento (**Esquema 10**). El uso de un exceso de **FS** solo modificó ligeramente la cantidad de **4a** observada (**Tabla 6, Entrada 2**). La cantidad observada de **DFS**, por otra parte, incrementó en mayor medida.

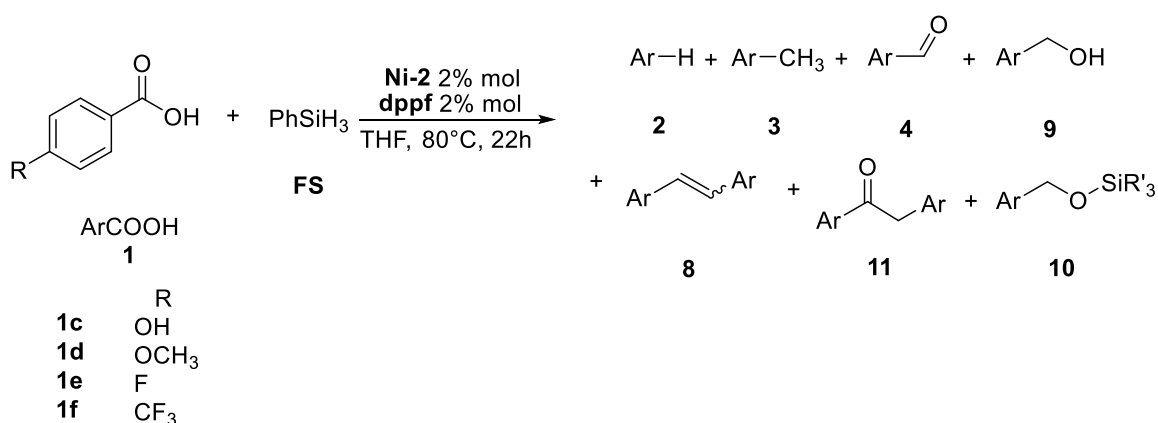


Estos resultados contribuyen a la propuesta de formación de silil ésteres y posterior activación del enlace C=O. Además, puede observarse que se requiere un hidrosilano con fórmula R_2SiH_2 donde $R \neq H$; tal que el éster formado tenga la fórmula $PhCOOSiHR_2$.

4.6 Reactividad de ácidos benzoicos 4-sustituidos

Como parte del estudio de la actividad de este sistema, se estudió la influencia de un sustituyente en la posición 4 del anillo arílico. El efecto más importante de esta modificación es de carácter electrónico. Se seleccionaron dos derivados con grupos electroattractores: el ácido *p*-fluorobenzoico (**1e**) y el ácido *p*-trifluorometilbenzoico (**1f**); y dos derivados con grupos electrodonadores: ácido *p*-metoxibenzoico (**1d**) y ácido *p*-hidroxibenzoico (**1c**).

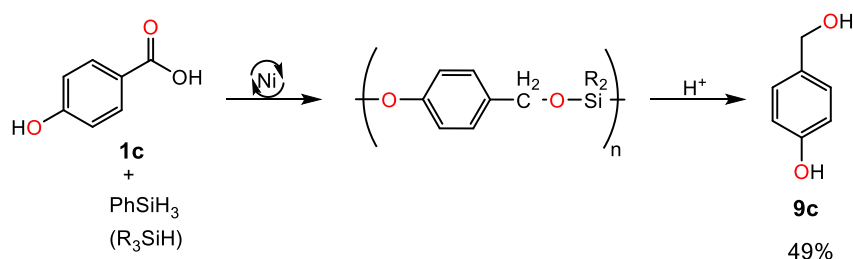
Tabla 7. Actividad frente a otros sustratos



Entrada	1	Conversión de 1 (%)	Rendimiento (%)						
			2	3	4	9	8	11	10
1	1c	100	47	2	-	49	-	-	3
2	1d	43	1	2	5	22	3	2	-
3	1e	73	8	1	15	50	-	-	-
4	1f	56	10	2	10	31	-	3	-
5 ^a	1c	100	37	63	-	-	-	-	-

(a) Reacción con 2 equivalentes de **FS**.

Para estos experimentos se efectuó un procedimiento hidrolítico como el que se describe en la **sección experimental**, debido a que en la reacción con **1c** la mezcla de reacción se observó como un gel; posiblemente debido a las posiciones sililables que podrían formar cadenas poliméricas (**Esquema 11**).



Esquema 11. Estructura probable del polisiloxano obtenido de la reacción entre **1c** y **FS**. Con la hidrólisis se obtiene el alcohol *p*-hidroxibencílico **9c**.

Tras el tratamiento hidrolítico se pudo observar el alcohol 4-hidroxibencílico **9c**. Hasta donde se tiene conocimiento, ésta es la primera metodología de hidrosilación del ácido 4-hidroxibenzoico hacia el alcohol 4-hidroxibencílico. Para el resto de los derivados 4-sustituidos se efectuó el análisis de GC-MS sobre el crudo de reacción para comprobar la presencia de silil éteres, pero se presenta en la **Tabla 7** la cuantificación después del tratamiento hidrolítico sobre cada muestra, con fines comparativos.

Se realizó un experimento con **1c** y 2 equivalentes de **FS** con la finalidad de mejorar el rendimiento del alcohol correspondiente (**Entrada 5**). Inesperadamente se obtuvo el *p*-cresol (**3c**) como producto mayoritario (63%).

Además de los productos ilustrados en la **Tabla 7**, con el uso del ácido *p*-fluorobenzoico **1e** pudo observarse el dibenzoilo. Se ha reportado previamente en nuestro grupo la reducción del bibenzoilo con **TES** frente al precursor **Ni-2** y fosfinas **dippe** y **dcpe** en un medio acuoso. [23] Por ello se propone que el dibenzoilo es un intermedio en la formación de productos de acoplamiento C-C.

4.7 Reactividad de sistemas de Ni(II)

Ante la reactividad observada, se decidió explorar el uso de precursores de Ni(II). Se seleccionó el compuesto [(dippe)NiCl₂] (**Ni-3**), ya que este contiene en su estructura un ligante difosfina. El uso

de precursores de Ni(II) supone dos ventajas: el acceso a la especie catalíticamente activa sin necesidad de emplear $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ y las condiciones de atmósfera controlada que requiere.

La selección de las fuentes de Ni(II) dicloradas está basada en la termodinámica del enlace Si-Cl. La hidrosililación de olefinas con precursores de Ni(II) y fosfinas se ha reportado previamente. [24]

Tabla 8. Actividad de otras fuentes de Ni(II)

Entrada	[Ni ^{II}]	Conversión					
		de 1a ^b (%)	10aa'	9a	4a	2a	3a
1	Ni-3	99	12	8	50	8	2
2 ^a	Ni-3	42	2	19	12	4	3
3	Ni-4	57	3	<1	27	11	1
4	Ni-5	22	1	7	1	3	2
5	Ni-6	16	-	9	5	1	<1
6	Ni-7	75	11	<1	13	21	12

(a) Reacción con 0.66 equiv de FS. (b) Productos menores no incluidos.

Entre los precursores catalíticos con enlaces Ni-Cl, el complejo $[(\text{dppf})\text{NiCl}_2]$ (**Ni-3**) exhibió la mayor actividad (**Entrada 1**). Experimentalmente, la suspensión de precursor de Ni(II) poco soluble en THF cambió de color en el caso de los experimentos con $[(\text{dppf})\text{NiCl}_2]$ **Ni-4** y sin ligante ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **Ni-5**). En la reacción con $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ (**Ni-3**) la turbidez de la suspensión naranja se mantuvo en todo momento. Con el uso de **TMDS** la reactividad en presencia de **Ni-3** solo produjo silil ésteres como se observó frente a **Ni-2/dppf**. Una cantidad menor de **FS** (**Entrada 2**) tiene como consecuencia la disminución de la actividad del sistema.

4.8 Reactividad de derivados 4-sustituídos frente a sistemas de Ni(II)

Se evaluó la actividad del precursor **Ni-3** frente los ácidos benzoicos estudiados con **Ni-2/dppf**. Los resultados se resumen en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Actividad del precursor Ni-3 frente a derivados 4-sustituídos

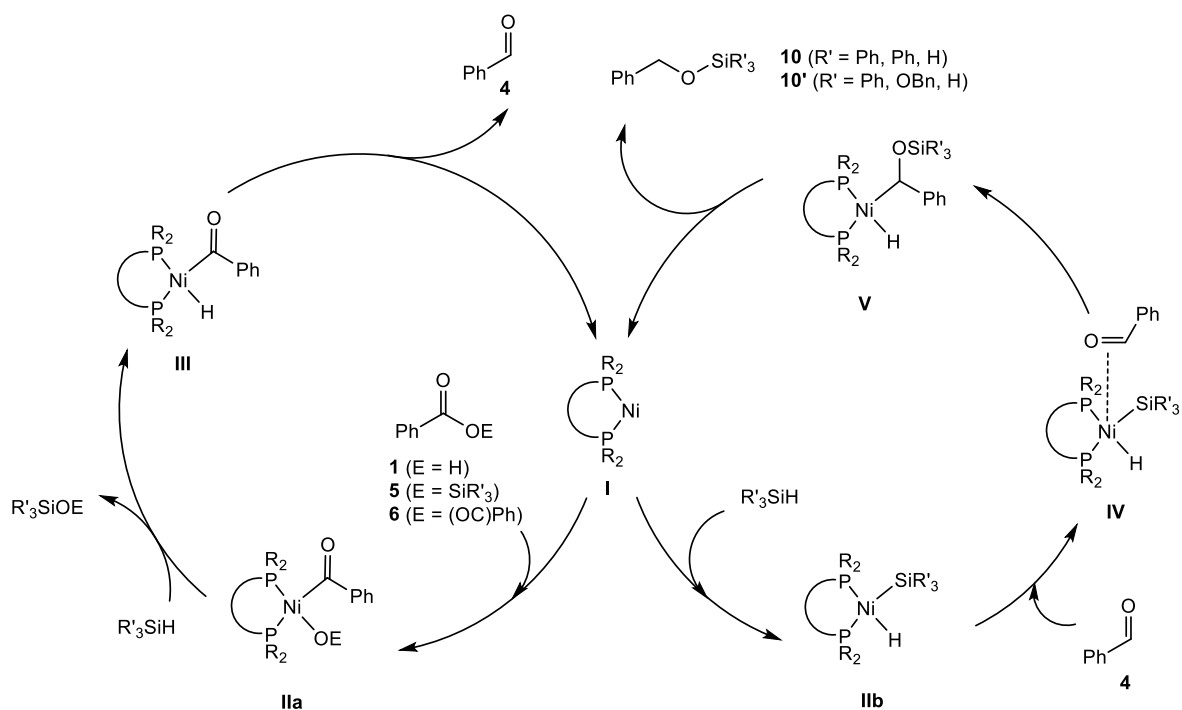
Entrada	1	R	Conversión de 1 (%)	10	9	4	2	3
1	1a	H	35	-	22	8	3	2
2	1c	OH	99	23	-	19	42	16
3	1d	OCH ₃	63	-	45	14	3	1
4	1e	F	50	5	10	16	12	6

Con el ácido *p*-hidroxibenzoico (**1c**, **Entrada 2**) se observó una conversión cuantitativa con selectividad hacia el producto de descarboxilación correspondiente **2c**. Para las reacciones con **1c** no fue necesario el tratamiento adicional que se realizó en la reacción del mismo sustrato frente al precursor de **Ni-2** para su análisis por CG-EM. La **Tabla 7** muestra la comparación de análisis de crudo de reacción. En algunos casos, como con **1a** y **1d**, debido a la manipulación experimental se observó el alcohol bencílico **9a** y **9d** en lugar de detectarse los silil éteres correspondientes. En estas reacciones se detectó el dibenzoilo **13e**, como se observó en los sistemas de **Ni-2**. Todas estas observaciones, comparables con la reactividad de los sistemas de **Ni-2**, son indicativas de que **Ni-3** puede llevar a cabo la reactividad propuesta para generar el fragmento Ni-H como se produciría en una adición oxidativa de Si-H con una especie de Ni(0). No obstante, debe considerarse también que tanto para estos sistemas como para el complejo **Ni-1** de Ni(I) puede atribuirse la reactividad interacciones sencillas ácido-base de Lewis.

4.9 Propuesta mecanística para los productos de reducción.

Con base en la reactividad observada y los reportes previos sobre activación de enlaces C(acilo)-O [19,25,26] se propone que un precursor de Ni(0) **I** activa un enlace C(acilo)-O proveniente del ácido benzoico **1**, un silil éster **5** o un anhídrido **6** y forma un intermedio de Ni(II) con 16 electrones **IIa**. Este potencial intermedio puede llevar a cabo una reacción de metátesis con una unidad de R₃SiH para formar el intermedio **III**; este a su vez forma el benzaldehído y regenera la especie **I**. Alternativamente a la activación C(acilo)-O, la adición oxidativa de un enlace Si-H proveniente de un

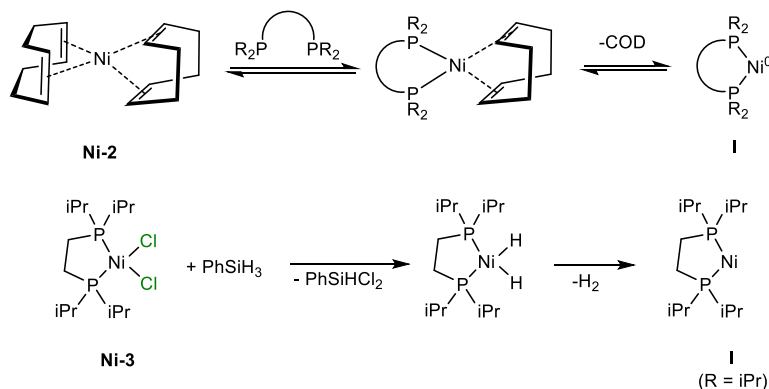
hidrosilano para formar el intermedio **IIIb**. La coordinación de un enlace C=O precede a la inserción **IV** para formar el intermedio **V**. La eliminación reductiva permite obtener el siloxano correspondiente y regenerar **I**.



Esquema 12. Mecanismo propuesto para la reducción de ácido benzoico **1**

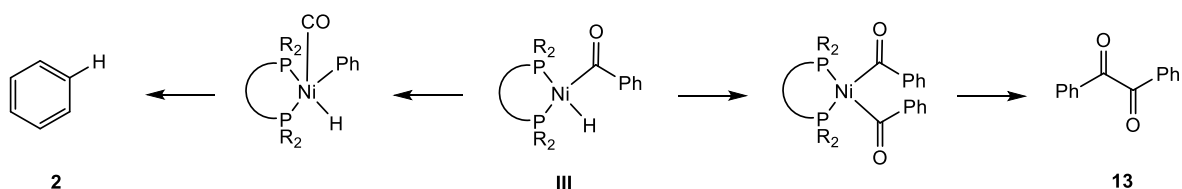
Es posible la activación de un enlace Si-H en el intermedio **V** o en el bencilosilano formado cuando $R_3Si = PhH_2Si$, pues la presencia de un enlace Si-O polariza el enlace Si-H. De esta forma los productos formados y detectados en el análisis cromatográfico son el benciloxidifenilsilano **10** y bis(benciloxi)fenilsilano **10'**.

La formación del intermedio **I** puede involucrar un precursor de Ni(0) **Ni-2** y difosfinas o reacciones de metátesis entre un precursor de Ni(II) **Ni-3** y fenilsilano (**Esquema 13**).



Esquema 13. Rutas de formación del intermedio **I**.

El intermedio **IIa** puede sufrir decarboxilación para formar el Ni-arilo precursor del producto de descarboxilación **2** o intercambiar el fragmento OE por un benzoilo y así formar el dibenzoilo **13**. A partir de este pueden formarse los productos de acoplamiento C-C observados en las reacciones (**Esquema 14**).



Esquema 14. Probable origen de los productos de reactividad C-C.

5. Conclusiones

- El uso de precursores catalíticos de Ni en distintos estados de oxidación con ligantes tipo fosfina, permite la reducción de ácido benzoico y derivados de ácido benzoico 4-sustituídos con fenilsilano, como agente reductor.
- El acoplamiento C-C y la descarboxilación se observó como reactividad secundaria de estos sistemas.
- Tras estudiar distintas condiciones de reacción, tres sistemas con el uso de 2% mol de precursor de Ni y difosfinas en proporción 1:1; en THF a 80 °C y durante 22 h exhibieron conversión del 99% de ácido benzoico:
 - $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}$ {dppf = 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno}. Con rendimiento del 66% de alcohol bencílico, observado como una mezcla de benciloxidifenilsilano y bis(benciloxi)fenilsilano. El tratamiento hidrolítico de la muestra permite obtener el alcohol desililado. Este sistema permitió la obtención de 49% de alcohol 4-hidroxibencílico a partir del ácido 4-hidroxibenzoico, tras un tratamiento hidrolítico de la mezcla de reacción. Hasta donde se tiene conocimiento este producto no se ha reportado en metodologías de hidrosililación de ácidos carboxílicos con metales de transición.
 - $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dcpe}$ {dcpe = 1,2-di(ciclohexilfosfino)etano}. Con rendimiento del 34% de benzaldehído, como producto principal.
 - $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ {dippe = 1,2-di(isopropil)etano}. Con rendimiento del 50% de benzaldehído. La reacción de ácido 4-hidroxibenzoico con este precursor catalítico permitió la conversión al 99% con 42% del producto de descarboxilación: fenol.

- Los derivados de ácido benzoico 4-sustituídos exhibieron rendimientos entre 22 y 50% hacia el alcohol bencílico, frente a los sistemas $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{dppf}$ y el precursor catalítico $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$.

6. Sección experimental

Consideraciones generales. Salvo que se indique lo contrario, todos los procedimientos se llevaron a cabo bajo atmósfera controlada de argón (Praxair 99.998%) utilizando una caja de guantes MBraunProSP UNILab (H_2O y $\text{O}_2 < 1$ ppm) y técnicas de Schlenk en una línea doble de vacío (5×10^{-3} mmHg) y gas inerte. El THF y hexano (J. T. Baker) se secaron y se desoxigenaron mediante un sistema MB-SPS-800 (MBraun) bajo atmósfera de Ar o N_2 . El acetato de etilo (J.T. Baker) fue purificado de acuerdo con el procedimiento indicado en la literatura [27] y se destiló en presencia de CaH_2 bajo atmósfera inerte previo almacenamiento con malla molecular (3A) en la caja de guantes. Los experimentos de RMN se realizaron en un equipo Varian VNMRS 400 MHz utilizando tubos para muestras sensibles Wilmad® (0.38 mm) equipados con válvula J. Young. Para el procesamiento del espectro de FID se utilizó el software Mnova (MestreLab Research®). Los valores de desplazamiento químico se reportaron en ppm referenciados con respecto al disolvente (CDCl_3 Cambridge Isotope Laboratories) y el estándar H_3PO_4 , respectivamente. Los experimentos de FTIR (ATR) se realizaron en equipos Perkin-Elmer-Spectrum 400 ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Los análisis por CG-EM (IE) se realizaron en un equipo Agilent 7890^a/5975C (columna capilar DB-5 ms, 30m x 0.32mm, He 99.999%) con la siguiente rampa de calentamiento: temperatura inicial de 60 °C durante 8 min; incremento de 15.7 °C/min hasta llegar a 250 °C y mantener hasta un tiempo total de corrida de 28.1 min. El ligante dippe $[(i\text{-Pr})_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(i\text{Pr})_2]$ (CAS RN: 87532-69-2) fue sintetizado por medio de la reacción del 1,2-bisdiclorofosfinoetano (Aldrich, CAS RN: 87532-69-2) y una disolución (2.0 M en THF) de $^i\text{PrMgCl}_2$ (CAS RN: 1068-55-9).[28] El complejo de níquel $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ (**Ni-1**, CAS RN: 130777-67-2) fue preparado a partir de la reacción entre su precursor $[(\text{dippe})\text{NiCl}_2]$ (CAS RN 129440-78-4) y una disolución de LiHBEt_3 (Super-Hydride®, Aldrich, CAS RN: 22560-16-3), de acuerdo con el procedimiento reportado. [29] Los ácidos carboxílicos: ácido benzoico (Merck), ácido *p*-toluico, ácido *p*-hidroxibenzoico, ácido *p*-metoxibenzoico, ácido *p*-fluorobenzoico y ácido *p*-trifluorometilbenzoico (Aldrich) se secaron por al menos 6 h a vacío en la línea Schlenk. El $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ obtenido de Aldrich se filtró como suspensión de hexano sobre celita (previamente activada por 6 h a 100 °C en la línea Schlenk); posteriormente se evaporó el disolvente en la línea Schlenk y los cristales amarillos se almacenaron dentro de la caja de guantes en un matraz Schlenk. En cambio, el $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ obtenido de Strem® se almacenó a -30 °C dentro de la caja de guantes, sin tratamiento posterior. A las fosfinas – con excepción de la dippe- se les aplicó el tratamiento descrito anteriormente para los ácidos carboxílicos previo almacenamiento en la caja de guantes, así como los precursores de Ni(II): $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El precursor $[(\text{dppf})\text{NiCl}_2]$ fue sintetizado a partir del procedimiento reportado. [30] El fenilsilano, Et_3SiH y TMS fueron almacenados en la caja de guantes sin tratamiento posterior.

Evaluación catalítica del sistema [Ni(COD)]₂ y fosfinas. Salvo que se especifique algo distinto, en todos los casos se pesaron por separado, en viales de centelleo 0.01 mmol de [Ni(COD)₂] (**Ni-2**), 0.5 mmol de ácido carboxílico, 0.5 mmol de silano (3 equiv de Si-H para fenilsilano) y 0.01 mmol de fosfina. Con ayuda de THF se transfirieron a un matraz Schlenk en agitación el **Ni-2** y la fosfina después de lo cual ocurrió un cambio de coloración en la disolución inmediato de amarillo pálido a distintas tonalidades de naranja, dependiendo de la fosfina empleada. Posteriormente, se suspendió la agitación y se añadieron el silano y el ácido carboxílico en una sola disolución; tras lo anterior se observó en la mezcla de reacción un cambio de coloración a marrón rojizo y desprendimiento de gas. El matraz fue sellado con una tapa de PTFE, agitado a temperatura ambiente por 10 min y después colocado en baño de aceite con agitación a 80 °C, durante 22 h. Tras concluido el tiempo de la reacción se dejó enfriar el matraz a temperatura ambiente. El crudo de reacción fue analizado por CG-EM. La cuantificación se realizó por normalización de área en el cromatograma, incluyendo solo las señales atribuibles al sustrato y sus productos de reacción, identificados por su espectro de masas. Para las reacciones que lo requirieron, se aplicó un tratamiento hidrolítico.

Tratamiento hidrolítico con HCl. Al crudo de reacción se añadieron 2 mL de THF y 3 mL de HCl al 10%, seguido del cierre del matraz y agitación a temperatura ambiente durante 3 h o toda la noche. Posteriormente, se extrajo con 3x10 mL de Et₂O, y las fases orgánicas acumuladas fueron secadas con MgSO₄ y concentradas *in vacuo*. La muestra resultante fue analizada por CG-EM.

Evaluación catalítica de compuestos de Ni(II). Salvo que se especifique algo distinto, en viales de centelleo por separado se pesaron 0.01 mmol de precursor catalítico de Ni(II) **Ni-3 – Ni-7**, 0.5 mmol de ácido carboxílico y 0.5 mmol de silano (3 equiv de Si-H por grupo carboxilato). Con ayuda de THF se añadieron al matraz Schlenk el precursor de Ni(II), el silano y ácido carboxílico **1**. La cuantificación cromatográfica posterior a la reacción se hizo de la misma forma que para las reacciones con [Ni(COD)₂].

7. Referencias

- [1] D.W. Huang, Y.H. Liu, S.M. Peng, S.T. Liu, Dinickel complexes with anthryridine-based ligands, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 8265–8271. <https://doi.org/10.1039/c6dt00567e>.
- [2] M. Bhunia, P. Sreejyothi, S.K. Mandal, Earth-abundant metal catalyzed hydrosilylative reduction of various functional groups, *Coord. Chem. Rev.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213110>.
- [3] B.M. Upton, A.M. Kasko, Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective, *Chem. Rev.* 116 (2016) 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>.
- [4] H.C. Brown, B.C.S. Rao, Reduction Of Ester And Other Difficulty Reducible Groups By Sodium Borohydride, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3164–3164. <https://doi.org/10.1021/ja01616a091>.

- [5] S. Narasimhan, S. Madhavan, K.G. Prasad, Facile reduction of carboxylic acids to alcohols by zinc borohydride., *J. Org. Chem.* 60 (1995) 5314–5315. <https://doi.org/10.1021/jo00121a060>.
- [6] T.J. Korstanje, J.I. Van Der Vlugt, C.J. Elsevier, B. De Bruin, Hydrogenation of carboxylic acids with a homogeneous cobalt catalyst, *Science* (80-.). 350 (2015) 298–302. <https://doi.org/10.1126/science.aaa8938>.
- [7] J.H. Docherty, A.P. Dominey, S.P. Thomas, Nucleophile induced ligand rearrangement reactions of alkoxy- and arylsilanes, *Tetrahedron*. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.04.062>.
- [8] C. Gómez Alcántara, Síntesis de N-alkil y N-aryl benzamidas mediada por boro, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- [9] S. Rendler, M. Oestreich, Hypervalent silicon as a reactive site in selective bond-forming processes, *Synthesis* (Stuttg). (2005) 1727–1747. <https://doi.org/10.1055/s-2005-869949>.
- [10] M.F. Lappert, G. Speier, Binuclear organometallic compounds VIII. Oxidative addition of Si-H or Si-Cl compounds to low valent Fe, Co, or Ni complexes stabilised by mono- or bi-dentate phosphines, *J. Organomet. Chem.* 80 (1974) 329–339. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)80011-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)80011-X).
- [11] I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa, Y. Nagai, Reduction of carbonyl compounds via hydrosilylation, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 449–461. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86954-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86954-5).
- [12] K. Miyamoto, Y. Motoyama, H. Nagashima, Selective reduction of carboxylic acids to aldehydes by a ruthenium-catalyzed reaction with 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene., *Chem. Lett.* 41 (2012) 229–231. <https://doi.org/10.1246/cl.2012.229>.
- [13] L.C. Misal Castro, H. Li, J.-B. Sortais, C. Darcel, Selective switchable iron-catalyzed hydrosilylation of carboxylic acids, *Chem. Commun.* 48 (2012) 10514. <https://doi.org/10.1039/c2cc35727e>.
- [14] A.L. Clevenger, R.M. Stolley, J. Aderibigbe, J. Louie, Trends in the Usage of Bidentate Phosphines as Ligands in Nickel Catalysis, *Chem. Rev.* 120 (2020) 6124–6196. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00682>.
- [15] M.K. Barman, K. Das, B. Maji, Selective Hydroboration of Carboxylic Acids with a Homogeneous Manganese Catalyst, *J. Org. Chem.* 84 (2019) 1570–1579. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b03108>.
- [16] X. Xu, D. Yan, Z. Zhu, Z. Kang, Y. Yao, Q. Shen, M. Xue, Catalyst-Free Approach for Hydroboration of Carboxylic Acids under Mild Conditions, *ACS Omega.* 4 (2019) 6775–6783. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00406>.
- [17] A. V. Iosub, Š. Moravčík, C.-J.J. Wallentin, J. Bergman, Nickel-Catalyzed Selective Reduction of Carboxylic Acids to Aldehydes, *Org. Lett.* 21 (2019) 7804–7808. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b02779>.
- [18] M.G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, A. Arévalo, A. Acosta-Ramírez, J.J. García, σ -borane coordinated to nickel(0) and some related nickel(II) trihydride complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 18066–18073. <https://doi.org/10.1021/ja056000m>.
- [19] C.A. Malapit, M. Borrell, M.W. Milbauer, C.E. Brigham, M.S. Sanford, Nickel-Catalyzed

- Decarbonylative Amination of Carboxylic Acid Esters, *J. Am. Chem. Soc.* (2020).
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b13531>.
- [20] I. Castillo, T.D. Tilley, Organolutetium complexes in σ -bond metathesis reactions involving silicon. *Catalysts for the hydrogenolysis of Si-C bonds*, *Organometallics*. 20 (2001) 5598–5605. <https://doi.org/10.1021/om010709u>.
- [21] P.W.N.M. Van Leeuwen, Decomposition pathways of homogeneous catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 61–81. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00844-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00844-9).
- [22] Y.-J. Zhang, W. Dayoub, G.-R. Chen, M. Lemaire, Copper(II) triflate-catalyzed reduction of carboxylic acids to alcohols and reductive etherification of carbonyl compounds., *Tetrahedron*. 68 (2012) 7400–7407. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.06.080>.
- [23] N. Castellanos-Blanco, M. Flores-Alamo, J.J. García, Nickel-catalyzed reduction of ketones with water and triethylsilane, *Inorganica Chim. Acta*. 466 (2017) 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.035>.
- [24] Y. Kiso, M. Kumada, K. Tamao, M. Umeno, Silicon hydrides and nickel complexes. I. Phosphine-nickel(II) complexes as hydrosilylation catalysts, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) 297–310. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)95116-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)95116-7).
- [25] A. Chatupheeraphat, H.-H. Liao, W. Srimontree, L. Guo, Y. Minenkov, A. Poater, L. Cavallo, M. Rueping, Ligand-Controlled Chemoselective C(acyl)-O Bond vs C(aryl)-C Bond Activation of Aromatic Esters in Nickel Catalyzed C(sp²)-C(sp³) Cross-Couplings., *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 3724–3735. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12865>.
- [26] L. Guo, M. Rueping, Decarbonylative Cross-Couplings: Nickel Catalyzed Functional Group Interconversion Strategies for the Construction of Complex Organic Molecules, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 1185–1195. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00023>.
- [27] W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, 2003. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7571-0.X5000-5>.
- [28] F.G.N. Cloke, V.C. Gibson, M.L.H. Green, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, Co-condensation of molybdenum atoms with the bulky tertiary diphosphine 1,2-bis(di-isopropylphosphino)ethane: the molecular structure of [MoH₄(Pri₂PCH₂CH₂PPri₂)₂], *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1988) 2227. <https://doi.org/10.1039/dt9880002227>.
- [29] F. Scott, C. Krueger, P. Betz, Preparation of new nickel(0) naphthalene complexes, crystal structure of [Ni(C₁₀H₈)(i-C₃H₇)₂PCH₂CH₂P(i-C₃H₇)₂], *J. Organomet. Chem.* 387 (1990) 113–121. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(90\)87305-W](https://doi.org/10.1016/0022-328X(90)87305-W).
- [30] X. Zhang, A. Xia, H. Chen, Y. Liu, General and Mild Nickel-Catalyzed Cyanation of Aryl/Heteroaryl Chlorides with Zn(CN)₂: Key Roles of DMAP, *Org. Lett.* 19 (2017) 2118–2121. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00732>.