

Universidad de Huelva

Departamento de Química “Profesor José Carlos Vílchez
Martín”



Activación de moléculas inertes mediante centros metálicos de los grupos 6 y 11

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

María Álvarez Martínez

Fecha de lectura: 26 de noviembre de 2019

Bajo la dirección del doctor:

Pedro José Pérez Romero

Huelva, 2019



Universidad de Huelva

Centro de Investigación en Química Sostenible y
Departamento de Química



Activación de moléculas inertes mediante centros metálicos de los grupos 6 y 11

Memoria para optar al grado de doctor presentada por:

María Álvarez Martínez

Fecha de lectura: 26 de Noviembre de 2019

Bajo la dirección del director:

Pedro J. Pérez Romero

Huelva, 2019



ACTIVACIÓN DE MOLÉCULAS INERTES MEDIANTE CENTROS METÁLICOS DE LOS GRUPOS 6 Y 11

***Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología
Industrial y Ambiental***

**María Álvarez Martínez
Tesis Doctoral 2019**

ÍNDICE

Abreviaturas.....	1
Resumen.....	5

CHAPTER I

Complejos de Mo y W con ligandos etileno y dióxido de carbono

I.1- Introduction.....	11
I.1.1-El ácido acrílico y sus derivados.....	15
I.1.2-Reacciones de acoplamiento de etileno y dióxido de carbono.....	16
I.1.3-Complejos organometálicos con ligandos PNP.....	23
I.1.4-Complejos de dióxido de carbono con metales de transición.....	26
I.2- Objetivos.....	28
I.3- Resultados y discusión.....	33
I.3.1-Síntesis y caracterización de tris(etilen)-complejos de Mo (0) y W(0).....	35
I.3.2-Estudio de la reactividad de los complejos 1a y 1b con monóxido de carbono.....	41
I.3.3-Reactividad de los complejos 1a y 1b con dióxido de carbono.....	46
I.3.4-Reactividad de los complejos 1a y 1b con dióxido de carbono en estado sólido.....	53

I.3.5-Estudio de la reactividad de los complejos 3a y 3b para inducir el acoplamiento de sus ligandos CO ₂ y etileno.....	54
I.3.6- Estudios computacionales de la reactividad de los complejos descritos.....	55
Valoración de este apartado.....	59
I.4- Métodos Experimentales	61
I.4.1- Materiales e instrumentación.....	63
I.4.2-Síntesis de los complejos M(C ₂ H ₄) ₃ (PNP) [PNP = 2,6-((CH ₂ PPh ₂) ₂ -C ₅ H ₃ N); M = Mo, 1a ; M = W, 1b].....	63
I.4.3-Síntesis de los complejos M(CO)(C ₂ H ₄) ₂ PNP [(PNP = 2,6-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -C ₅ H ₃ N); M=Mo, 2a ; M=W, 2b].....	69
I.4.4-Síntesis de los complejos M(C ₂ H ₄) ₂ (CO ₂)PNP [PNP = 2,6-((CH ₂ PPh ₂) ₂ -C ₅ H ₃ N); M = Mo, 3a ; M = W, 3b].....	74
I.4.5-Procedimiento general para la realización de las reacciones en estado sólido.....	81
I.4.6-Preparación de los complejos 3*a,b (100% de ¹³ CO ₂)....	83
I.4.7-Experimentos realizados para inducir el acoplamiento entre dióxido de carbono y etileno de los complejos 3*a y 3*b	86
I.5- Bibliografía	88

CAPÍTULO II

Nuevos ligandos trispirazoliborato voluminosos y sus complejos de cobre y plata

II.1- Introducción	97
II.1.1-Ligandos de tipo polipirazoliboratos.....	99

II.1.2-Funcionalización de enlaces C-H de hidrocarburos no activados	101
II.1.3- Reacciones de inserción de carbenos en enlaces C-H de alcanos	103
II.1.4- Escala de voluminosidad de ligandos trispirazolilborato a partir de reacciones de funcionalización de enlaces C-H.....	107
II.1.5-Desarrollo de ligandos Tp^x altamente voluminosos.....	111
II.2-Objetivos	113
II.3-Resultados y Discusión	115
II.3.1-Síntesis de nuevos ligandos Tpx voluminosos.	117
II.3.2-Síntesis y caracterización de los complejos de cobre y plata empleando los nuevos ligandos $\text{Tl}(\text{Me-Tp}^{\text{Me2-bifen}})$ y $\text{Tl}(\text{Me-Tp}^{\text{Me2-bifen,4Br}})$	122
II.3.3-Síntesis y caracterización de los carbonil-complejos $\text{Me-Tp}^x\text{M}(\text{CO})$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$).....	126
II.3.4-Estudio de la actividad catalítica de los complejos 3 y 4 en la activación de enlaces C-H mediante inserción de carbenos.....	128
<i>Valoración de este apartado</i>	135
II.4-Métodos Experimentales	137
II.4.1-Materiales e Instrumentación.....	139
II.4.2-Síntesis de los pirazoles 5-((2,6-dimetil)4- (fenil)bencil)pirazol (1a) y 4-(fenil-4-bromo-(5-((2,6- dimetil)bencil)pirazol (1b)).....	139
II.4.3-Síntesis de los complejos $\text{TlTp}^{\text{Me2-biphen}}$ 2a y $\text{TlTp}^{\text{Me2-biphen,4-Br}}$ 2b	146

II.4.4-Síntesis de los complejos $\text{Tp}^{\text{Me2-biphen}}\text{Cu}(\text{NCPh})$ 3a y $\text{Tp}^{\text{Me2-biphen,4-Br}}\text{Cu}(\text{NCPh})$ 3b.....	150
II.4.5-Síntesis de los complejos $\text{Tp}^{\text{Me2-biphen}}\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 4a y $\text{Tp}^{\text{Me2-biphen,4-Br}}\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 4b.....	155
II.4.6-Síntesis de los aductos de carbonilo de los complejos de cobre y plata.)	159
II.4.7-Estudio de la reactividad catalítica de los complejos de cobre 3a,b con alcanos y EDA	160
II.4.8-Estudio de la reactividad catalitica de los complejos de plata 4a,b.....	162
II.5- Referencias.....	163

CAPÍTULO III

Oxidación intramolecular de enlaces C-H con oxígeno molecular

III.1- Introducción.....	171
III.1.1-Cobre y dioxígeno en reacciones biológicas.....	173
III.1.2-Compuestos mononucleares de Cobre.....	175
III.1.2.1-Centros mononucleares de enzimas Cu/O_2 y modelos a nivel molecular.....	176
III.1.3- Compuestos dinucleares de Cobre.....	182
III.1.3.1-trans-1,2-Peroxo.....	182
III.1.3.2-$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$-Peroxo	183
III.1.3.3-bis ($\mu\text{-Oxo}$).....	184
III.1.3.4-1,1-Hidroperoxo.....	185

III.1.3.5- $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$	185
III.1.4- Complejos multinucleares de cobre	186
III.1.5- Ligandos trispirazoliboratos (Tp^x) como agentes protectores de uniones Cu-O₂	187
III.2-Objetivos	191
III.3-Resultados y Discusión	195
III.3.1-Reacción de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ con oxígeno: activación intramolecular de enlaces C-H	197
III.3.2-Seguimiento de la reacción de formación de 1a mediante Resonancia Magnética Nuclear	203
III.3.3-Efecto del sustituyente en el boro en la activación de O₂	206
III.3.4-Efecto de la adición de Cu(0) a las reacciones de activación de O₂	212
III.3.5- Estudios mediante espectroscopía UV-Visible	213
III.3.6- Propuesta mecanística para la formación del complejo trinuclear 1a	214
III.3.7-Reactividad de complejos de cobre (I) con ligandos trispirazoliborato voluminosos con oxígeno molecular	216
<i>Valoración de este apartado</i>	221
III.4-Métodos Experimentales	223
III.4.1-Materiales e Instrumentación	225
III.4.2-Síntesis de los complejos trinucleares 1a y 1b	225
III.4.3-Síntesis de los complejos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{Hpz}^{\text{Ms}})$ (2a) y $\text{Me-Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{Hpz}^{\text{Ms}})$ (2b)	229
III.4.4-Síntesis de los complejos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{NCPh})$ (3a) y $\text{Me-Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{NCPh})$ (3b)	234

III.4.5-Seguimiento por RMN de la reacción de formación del complejo 1a y 1b	240
III.4.6-Estudio de la susceptibilidad magnética del complejo 1a	245
III.4.7-Estudios de UV-visible.....	247
III.5- Referencias	249
 Conclusiones.....	 257
Publicaciones.....	261

Lista de abreviaturas empleadas

Å	Ångström
Ac	Grupo acilo
acac	Anión acetilacetato
(^{Ad} ArO) ₃ tacn	1,4,7-tris(adamantil-5-tert-butil-2-hidroxibenzil)1,4,7-triazaciclononano)
Ad	Grupo adamantilo
Ar	Argón
atm	atmósfera
BenzP*	1,2-bis(tert-butilmetilfosfino)benceno
Bn	Grupo bencilo
sa	Singlete ancho
Cat	catalizador
cbz	Carboxilbencil
cm	Centímetro
COD	Ciclooctadieno
coe	Cicloocteno
CPME	Ciclopentil metil éter
Cp	Ciclopentadienilo
Cy	Grupo ciclohexilo
Cdt	1,5,9-ciclododecatrieno
d	Doblete
DβM	Dopamina β-monooxigenasa
DCM	Diclorometano
DFT	Density Functional Theory
diars	o-fenilo-bis(dimetil)arsina
DMF	Dimetilformamida
dtbpe	Di-tert-butilfosfinaetano

dcpe	1,2-bis(diciclohexilfosfino)-etano
EDA	Diazoacetato de etilo
equiv	Equivalentes
est o sty	Estireno
Et	Grupo etilo
Et ₂ O	dietiléter
g	Gramo
GC	Cromatografía de gases
g-HSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence
h	Horas
Hz	Hercios
ⁱ Pr	Grupo isopropilo
IR	Infrarrojo
I ^t Bu	1,3-Bis(<i>tert</i> -butil)imidazol-2-ilideno
<i>J</i>	Constante de acoplamiento medida en Hz
K	Kelvin
κ	Indicador de denticidad de un ligando
Kcal	Kilocaloría
L	Ligando
M	Metal
<i>m</i>	Multiplete
Me	Grupo metilo
MeOH	Metanol
MB	Magnetones Bohr
mg	Miligramo
MHz	Megahercio
min	Minuto
mL	Mililitro
mmol	Milimol

MMO	Metano monooxigenasa
Mes	Grupo mesitilo
NBS	N-bromosuccinimida
NCMe	Acetonitrilo
NCPH	Benzonitrilo
NHC	Carbeno N-Heterocíclico
OAc	Grupo acetato
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Grupo fenilo
PH ₃	Fosfano
PHM	Peptidilglicina α -hidroxil-monooxigenasa
PMe ₃	Trimetilfosfina
PNP	Difosfina-piridina 2,6-disustituidos
POMe ₃	Trifenilfosfito
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
pir	Piridina
pz	Pirazol
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rdto	Rendimiento
s	Singlete
salen	N,N-etilenbis(salicilidenoaminoato)),
t.a.	Temperatura ambiente
t	Triplete
TMPD	2,6,10,14-tetrametilpentadecano
T β M	Tiramina β -monooxigenasa
^t Bu	Grupo <i>tert</i> -butilo
THF	Tetrahidrofurano
TON	Turn over number

Tp^x	Hidrotris(pirazolil)boratos
Tp^*	Hidrotris(3,5-dimetil-pirazolil)borato, $\text{Tp}^{\text{Me}2}$
Tp^{Cy}	Hidrotris(3-ciclohexil-pirazolil)borato
Tp^{Ms}	Hidrotris(3-mesitil-pirazolil)borato
Tp^{Ph}	Hidrotris(3-fenil-pirazolil)borato
$\text{Tp}^{\text{Br}3}$	Hidrotris(3,4,5-tribromo-pirazolil)borato
Tp^{tBu}	Hidrotris(3- <i>tert</i> -butil-pirazolil)borato
$\text{Tp}^{\text{iPr}2}$	Hidrotris(3,5-diisopropil-pirazolil)borato
$\text{Tp}^{\text{Pn-OMe}}$	Hidrotris(3-anisol-pirazolil)borato
$\text{Tp}^{\text{tBu},4\text{Br}}$	Hidrotris(3- <i>tert</i> -butil,4-bromo-pirazolil)borato
$\text{Tp}^{\text{Cy},4\text{Br}}$	Hidrotris(3-ciclohexil,4-bromo-pirazolil)borato
$\text{Tp}^{\text{F}21}$	Hidrotris(3-fenil-4,5,6,7-tetrafluoroindazolil)borato
$\text{Tp}^{(\text{CF}3)\text{Br}}$	Hidrotris(3,5-bis(trifluorometilo,4-bromopirazolil)borato
UV	Ultravioleta
μL	Microlitros
δ	Desplazamiento químico en ppm
ν	Frecuencia de vibración de infrarrojo
η	Indicador de hapticidad de un ligando
$^{\circ}\text{C}$	Grado centígrado
$^{\circ}$	Grado
μ	Indicador de ligando puente
ΔG	Energía libre de Gibbs
χ_{M}	Suceptibilidad magnética molar
μ_{ef}	Suceptibilidad magnética efectiva

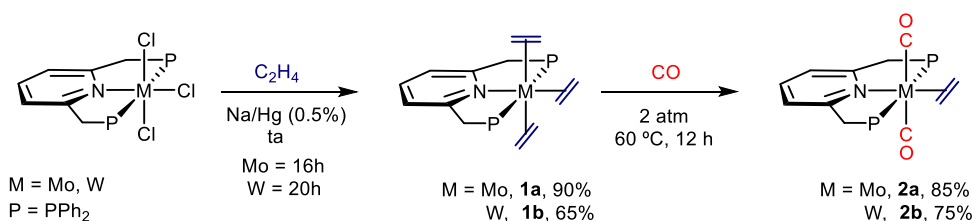
Resumen

En esta *Tesis Doctoral* se describe la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación y organometálicos de molibdeno, wolframio, cobre y plata, así como su empleo en reacciones de activación de moléculas como dióxido de carbono, etileno, oxígeno molecular y alcanos. La memoria se divide en tres Capítulos, cada uno de ellos estructurado de manera independiente a los otros dos. El primero de ellos está dedicado a la síntesis de complejos mixtos con ligandos etileno y dióxido de carbono empleando metales del grupo 6 (Mo, W). En el segundo, se describen nuevos ligandos del tipo trispirazoliborato con sustituyentes voluminosos, así como la síntesis de sus respectivos complejos de cobre y plata, y la actividad catalítica de éstos en la reacción de activación C-H de alcanos mediante transferencia de carbenos desde diazoacetato de etilo. Por último, el tercer Capítulo se centra en la activación de oxígeno molecular por centros de cobre y la subsiguiente oxidación intramolecular de enlaces C-H del ligando trispirazoliborato.

Capítulo I. Complejos de Mo y W con ligandos etileno y dióxido de carbono.

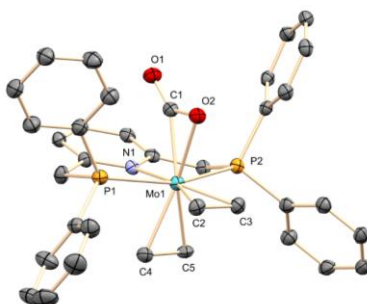
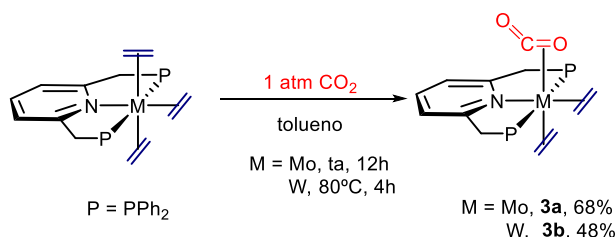
Con anterioridad a esta *Tesis Doctoral* no se conocía ningún ejemplo de compuestos organometálicos de metal alguno que tuvieran en la esfera de coordinación dióxido de carbono y etileno como co-ligandos. Dada la importancia que el acoplamiento de estas dos moléculas tiene en el contexto de la formación de acrilatos, productos de gran interés en la industria química, se abordó su síntesis como objetivo de este *Capítulo*.

En primer lugar se prepararon complejos de Mo(0) y W(0) de composición *mer*-M(C₂H₄)₃(PNP) (Esquema I), que suponen los primeros ejemplos de tris(etileno)-complejos de estos metales aislados y caracterizados estructuralmente. Estos complejos reaccionan con CO para dar los derivados dicarbonílicos **2a** y **2b**, originados por una poco frecuente sustitución de los ligandos etileno en *trans*.



Esquema I. Síntesis y reactividad de los complejos tris(etileno) **1a** y **1b**.

La reacción de los tris(etileno)-complejos con CO_2 condujo a la formación de los complejos $\text{cis-}M(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CO}_2)(\text{PNP})$ ($M = \text{Mo}$, **3a**; $M = \text{W}$, **3b**). Su caracterización, incluyendo la determinación de su estructura molecular mediante rayos X (Esquema II) proporciona los primeros ejemplos de este tipo de compuestos con ligandos CO_2 y etileno alrededor del centro metálico.

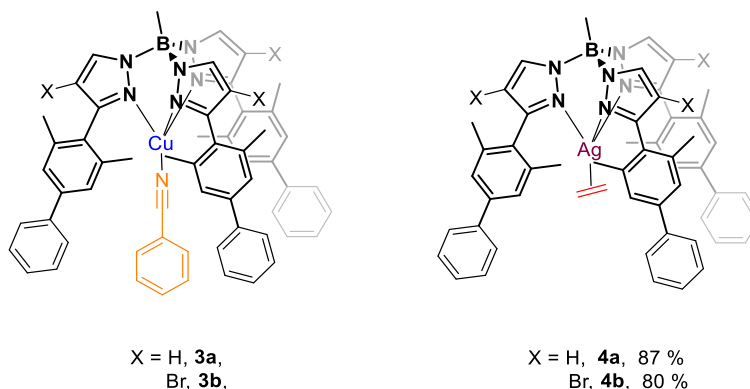


Esquema II. Síntesis de los complejos **3a** y **3b**, y estructura molecular de **3a**.

Capítulo II. Nuevos ligandos trispirazoliborato voluminosos y sus complejos de cobre y plata.

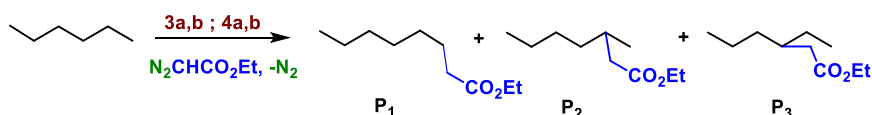
En este *Capítulo* se ha procedido al diseño, síntesis y caracterización de nuevos ligandos trispirazoliborato que presenten sustituyentes voluminosos

en la posición R³, condicionando así el espacio disponible alrededor del centro metálico (Esquema III). Con esta idea en mente se han preparado dos nuevos ligandos aislados en forma de complejos de talio (I) Tl(Me-Tp^{Me2-bifen}) y Tl(Me-Tp^{Me2-bifen,4Br}), que por transmetalación se han convertido en los correspondientes derivados de cobre y plata (Esquema III).



Esquema III. Nuevos complejos de cobre y plata con los ligandos trispirazoliborato (Me-Tp^{Me2-bifen}) y (Me-Tp^{Me2-bifen,4Br}).

Una vez sintetizados y caracterizados, incluyendo estudios de difracción de rayos X, estos complejos se han utilizado como catalizadores en reacciones de funcionalización de enlaces C-H de alcanos mediante inserción de carbenos desde diazoacetato de etilo, EDA. El Esquema IV muestra los resultados obtenidos, que señalan unos valores altos de la selectividad hacia enlaces primarios, que hasta ahora sólo eran accesibles con ligandos hidrottris(indazolil)boratos perfluorados. En el caso que aquí se presenta la selectividad hacia enlaces primarios se debe a un mero efecto estérico y no a un incremento de la electrofilia del centro metálico por tales grupos aceptores de densidad electrónica.

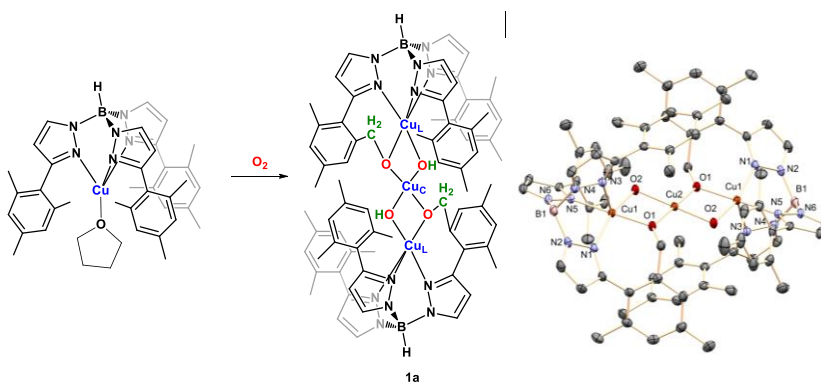


	Distribución de productos (%)		
3a	7	82	11
3b	8	85	7
4a	37	46	17
4b	49	39	12

Esquema IV. Funcionalización de hexano empleando los complejos **3-4** como catalizadores.

Capítulo III. Oxidación intramolecular de enlaces C-H con oxígeno molecular.

En el último *Capítulo* se ha estudiado la reactividad del complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ frente a oxígeno molecular, que ha conducido al aislamiento de una especie de naturaleza trinuclear donde uno de los enlaces de los grupos metilo del anillo de mesitilo se ha oxidado generando un intermedio alcoxo-hidróxido (Esquema V). Este compuesto tiene tres iones $\text{Cu}(\text{II})$ que presentan un acoplamiento ferromagnético, como se deduce del valor de su μ_{ef} de 3.3 MB que concuerda con un estado de spin cuartete.

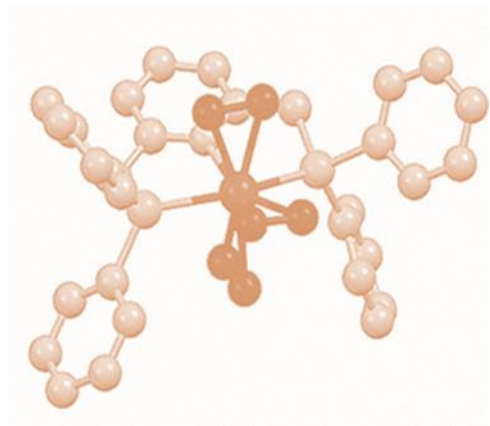


Esquema V. Síntesis del complejo **1a** y su estructura molecular.

Capítulo I

*Complejos de Mo y W con ligandos
etileno y dióxido de carbono*

1. Introducción



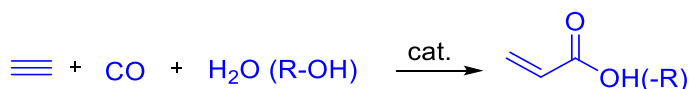
1.1. El ácido acrílico y sus derivados.

Estos compuestos presentan una gran importancia en la industria química, al emplearse como materiales de partida en la fabricación de una variedad de productos como plásticos, textiles, recubrimientos, elastómeros, adhesivos o pinturas, entre otros.^{1,2} La producción de ácido acrílico se lleva a cabo mediante la oxidación directa de propeno con O₂, empleando catalizadores heterogéneos y altas temperaturas. Este proceso consta de dos etapas (Esquema 1), formándose en primer lugar acroleína, cuya posterior oxidación da lugar al ácido acrílico con un rendimiento casi cuantitativo.³



Esquema 1. Síntesis industrial del ácido acrílico mediante oxidación directa de propeno.

Los inconvenientes de esta transformación recaen en la dificultad para controlar la cantidad de oxígeno que se encuentra en el medio, ya que un exceso de 1.5 equiv conlleva a la formación de ácido acético y CO₂. Como alternativa a estos procesos oxidativos, la carboxilación de hidrocarburos insaturados usando etileno como materia prima ha suscitado un gran interés desde hace décadas. Los procesos más frecuentes emplean CO y H₂O con complejos de níquel^{4,5} o paladio^{6,7} como catalizadores. Algunos procesos, como el desarrollado por Reppe,^{8,9} han demostrado ser comercialmente viables (Esquema 2).

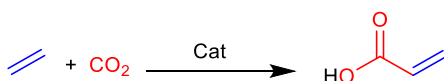


Esquema 2. Síntesis del ácido acrílico por carbonilación del acetileno.

Sin embargo, la mayoría de estos métodos producen ácidos alifáticos saturados en lugar de sus homólogos insaturados. Además, aunque muchos de

estos procesos se consideran rutas limpias para preparar ácidos carboxílicos (incluido el ácido acrílico), se necesitan urgentemente métodos más económicos que utilicen materias primas más baratas y menos tóxicas.

Desde un punto de vista ideal para el desarrollo de procesos industriales que sean más eficientes y respetuosos con el medio ambiente, una estrategia conveniente emplearía CO₂ como materia prima ya que es abundante, barata y sostenible. La fabricación de acrilatos mediante la reacción de etileno y CO₂ es uno de los desafíos actuales de la química y se considera una de las reacciones más importantes a desarrollar mediante procesos catalíticos en el futuro (Esquema 3).¹⁰

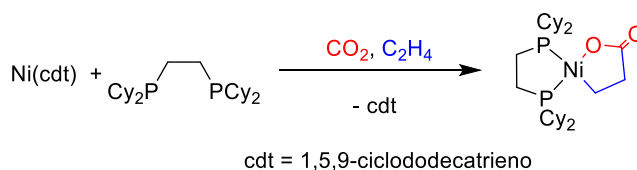


Esquema 3. Síntesis ideal del ácido acrílico a partir de CO₂ y etileno.

Debido a la estabilidad termodinámica del CO₂, son pocas las reacciones conocidas que permitan la conversión directa de CO₂ en otros productos químico,^{11,12} y aún menos las que son viables industrialmente.¹³ Por ello, a pesar de los numerosos estudios realizados sobre la funcionalización directa de alquenos (etileno en particular) con CO₂ como reactivo de carboxilación empleando catalizadores basados en diferentes metales de transición, a día de hoy no existe aún un método eficiente que permita obtener ácido acrílico o alguno de sus derivados a partir de dióxido de carbono.

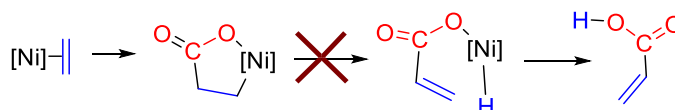
1.2. Reacciones de acoplamiento de etileno y dióxido de carbono.

En 1982, Höberg y Schaefer descubrieron el primer sistema, basado en un complejo metálico de níquel, capaz de inducir el acoplamiento entre el CO₂ y etileno. Este trabajo condujo al aislamiento de una níquel-lactona (aducto de 5 miembros conocido también como el complejo de Hoberg) con un rendimiento del 93 % (Esquema 4)¹⁴ como consecuencia de dicho acoplamiento.



Esquema 4. Sistema de Höberg para el acoplamiento de CO₂ y etileno.

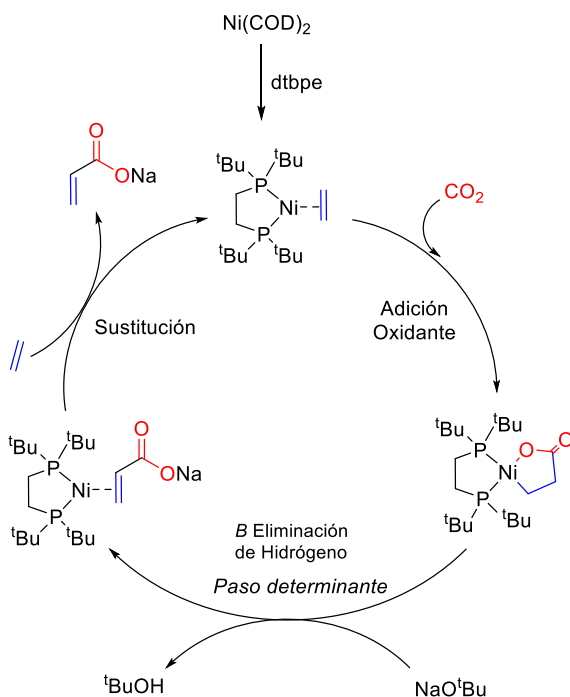
En los siguientes años se aislaron diferentes níquel-lactonas,¹⁵ pero en ningún caso se describió su evolución hacia acrílico o acrilato. Este hecho se justificó como consecuencia de una restricción conformacional que evita interacciones agósticas β-H con el centro metálico de níquel y, en consecuencia, tampoco permitía la β-eliminación de hidrógeno y la liberación del producto (Esquema 5).



Esquema 5. Sistema de acoplamiento de CO₂ y etileno con níquel.

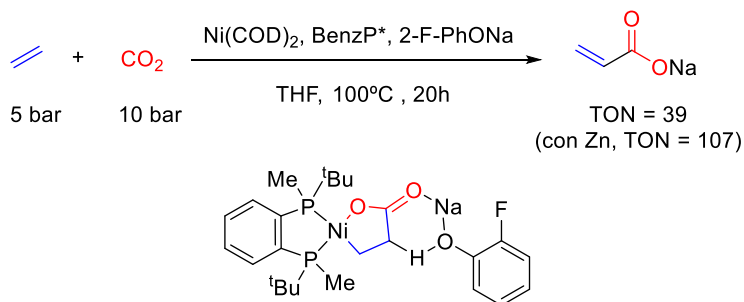
Varios grupos de investigación centraron sus esfuerzos en el estudio del paso crucial de la β-eliminación de hidrógeno para dar lugar a la disociación del enlace Ni-O,¹⁶ concluyendo que sería necesario adicionar haluros de alquilo, bases fuertes, o ácidos de Lewis para inducir la formación de acrilatos. Ello es consecuencia de la inestabilidad termodinámica del ácido acrílico respecto a CO₂ y etileno. No fue hasta 2012 cuando Limbach y colaboradores desarrollaron la primera reacción de formación de acrilato catalizada por níquel.¹⁷ Como se observa en el Esquema 6, la formación de acrilato de sodio requiere del uso de una base fuerte como ^tBuONa para promover la desprotonación. A 40 bar de CO₂ y 5 bar de etileno se alcanzó un número de vueltas del catalizador (TON) superior a 10. Limbach también descubrió que el catión y el estado de agregación de la base juegan un papel crucial en esta reacción, ya que participan en la activación del carbonilo. A pesar de que el TON no estaba cerca de ser aplicable industrialmente, este

trabajo proporcionó la primera reacción catalítica efectiva y supuso un gran salto en esta área del trabajo.



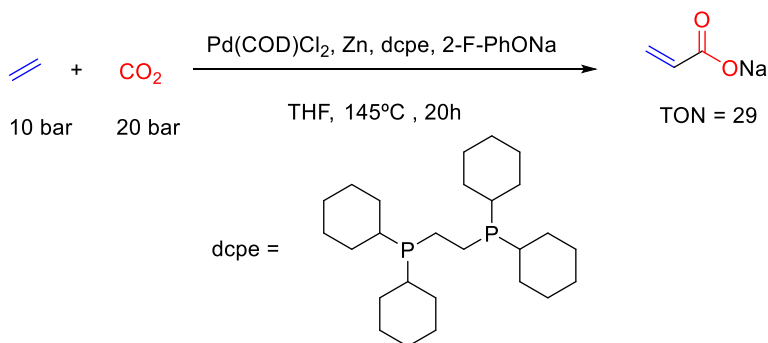
Esquema 6. Sistema catalítico de Limbach.

Tras este descubrimiento se desarrollaron otros estudios que han originado mejoras en la actividad catalítica. El mismo equipo de trabajo¹⁸ reemplazó los alcóxidos de sodio por el empleo de bases débiles, como los fenolatos. De esta manera se eliminó la incompatibilidad inherente de las bases fuertes (por ejemplo, $tBuONa$) con CO_2 o reactivos activadores del grupo carbonilo (por ejemplo, ácidos de Lewis). Usando 2-fluorofenóxido de sodio como base y $BenzP^*$ (1,2-bis(tert-butilmetilfosfino)benceno) como ligando se logró un aumento del valor del TON hasta 39, mientras la presión de CO_2 se redujo a tan solo 10 bar. Además, este grupo descubrió que la adición de zinc en polvo provocaba una mejora de dicho TON hasta 107 (Esquema 7). Aunque el mecanismo no está aun completamente dilucidado, se ha propuesto que el zinc actúa reduciendo las especies intermedias de $Ni(II)$.



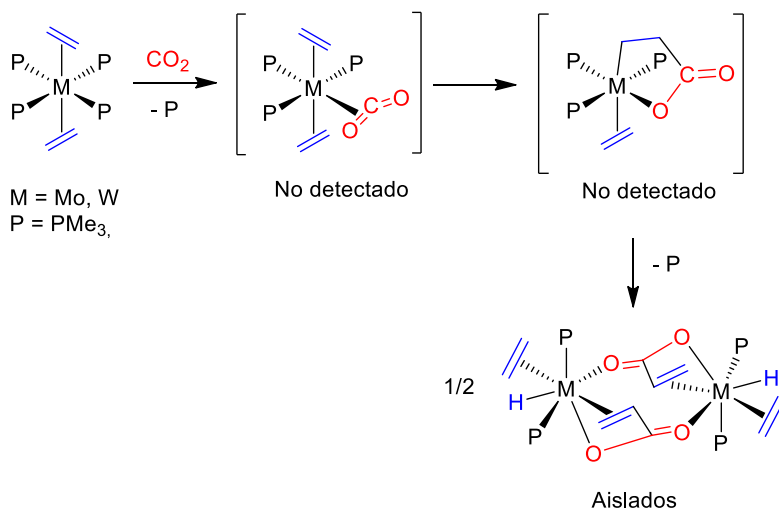
Esquema 7. Formación de acrilato sódico con un catalizador de níquel.

El grupo de Stieber¹⁹ desarrolló un catalizador de Pd similar al de Ni-BenzP* (Esquema 8). La adición de zinc en polvo facilitaba en gran medida la reacción, proponiéndose que actuaba como iniciador reduciendo Pd(II) a Pd(0). Se identificó el ligando bidentado 1,2-bis(diciclohexilfosfino)-etano (dcpe) como el óptimo. La reacción se llevó a cabo a 145 °C, con 10 bar de etileno y 20 bar de CO₂, alcanzando un valor del TON de 29.



Esquema 8. Formación de acrilato sódico empleando catalizador de paladio.

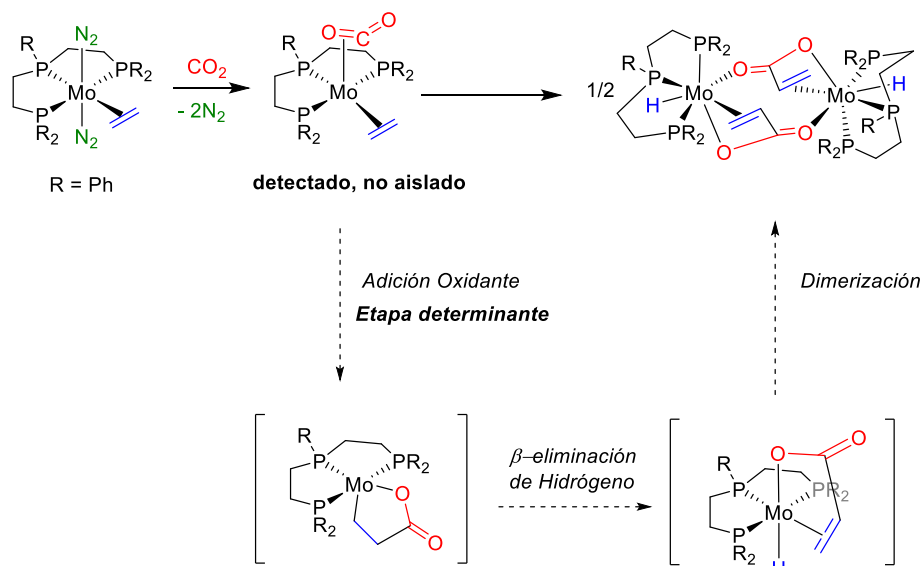
Poco después de los trabajos de Höberg, el grupo de Ernesto Carmona estudió por primera vez la reactividad de complejos bis(etileno) de molibdeno y wolframio hacia CO₂ (Esquema 9). A diferencia del sistema de níquel, en este caso no se observó la formación de la metalolactona, sino de los productos derivados de la eliminación de hidrógeno, unos complejos hidruro-acrilato de naturaleza dinuclear suficientemente estables para ser aislados y caracterizados estructuralmente.²⁰



Esquema 9. Complejos bis(etileno) de Mo y W de Carmona y su reactividad hacia dióxido de carbono.

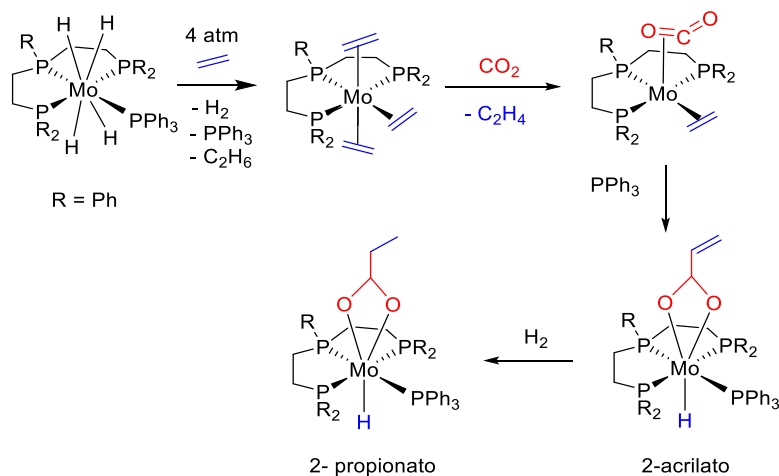
En 2003 Schubert y Papai²¹ realizaron cálculos de DFT con los complejos de Mo con ligandos PH₃ y PMe₃. Este estudio propuso que el ligando fosfina desempeña un papel crucial en la reactividad del complejo. Así, la transformación global del complejo Mo-etileno-fosfina a la especie dinuclear es exotérmica para PMe₃ pero endotérmica para PH₃.

Recientemente, el grupo de Bernskoetter ha descrito un complejo de molibdeno con un ligando fosfina tridentado²² con un patrón de reactividad similar hacia CO₂, proponiéndose la presencia de un complejo intermedio de 16 e⁻ con CO₂ y C₂H₄ coordinados al centro metálico a partir de estudios de RMN a baja temperatura (Esquema 10). Mediante experimentos cinéticos se propuso que la etapa determinante de la velocidad es la adición oxidante de CO₂ y etileno al centro de molibdeno, mientras que los pasos de β-eliminación de hidrógeno del complejo metalacíclico y la subsiguiente dimerización son rápidas (Esquema 10). Esta observación contrasta con las reacciones catalizadas por Ni y Pd, en las que la etapa determinante de la velocidad es la β-eliminación de hidrógeno de la metalolactona.



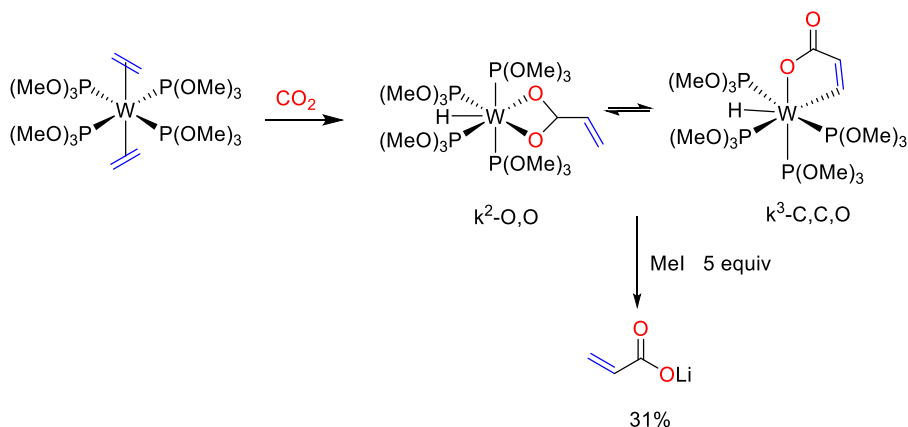
Esquema 10. Acoplamiento de CO_2 y etileno con el complejo de Bernskoetter.

En una contribución posterior, Bernskoetter describió un complejo de molibdeno-tetrahidruro capaz de inducir el acoplamiento de CO_2 -etileno, observándose la formación de complejos de molibdeno-acrilato y/o propionato (formado en presencia de H_2) mediante estudios de RMN de ^1H y ^{31}P (Esquema 11).²³



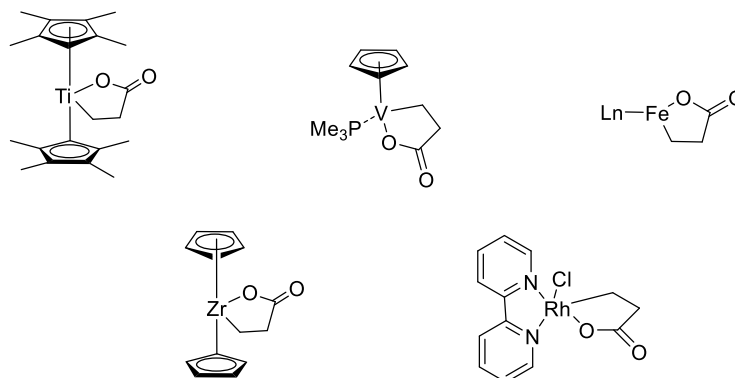
Esquema 11. Formación de complejos de propionato y acrilato mediante reactividad del complejo de molibdeno tetrahidruro con CO_2 .

En 2012 Wolfe y Bernskoetter²⁴ descubrieron que la adición oxidativa de CO₂ y etileno podría lograrse a temperatura ambiente con el uso de un complejo de bis(etileno) de wolframio con cuatro ligandos trimetilfosfito (POMe)₃. La adición oxidativa condujo a dos intermedios isoméricos κ^2 -O,O y κ^3 -C,C,O con una rápida interconversión en solución. El acrilato puede liberarse del centro de W mediante un tratamiento con 5 equiv de yoduro de metilo, obteniéndose acrilato de metilo con un rendimiento del 31% (Esquema 12).



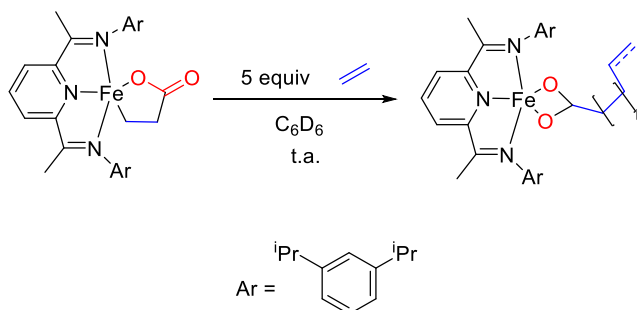
Esquema 12. Acoplamiento de CO₂ y etileno empleando un complejo bis(etileno) de wolframio.

En estas reacciones de acoplamiento promovidas por metales del Grupo 6 la coordinación de CO₂ y etileno parece ser necesaria antes de la formación de la metalolactona.²¹ Por el contrario, en los sistemas basados en níquel tal coordinación es aún objeto de debate.²⁵ Otros complejos metálicos de titanio,²⁶ zirconio,²⁷ vanadio,²⁸ rodio,²⁹ cobalto³⁰ o hierro³¹ han sido descritos para la generación de metalaciclos a partir de CO₂ y etileno, si bien en ningún caso se observó una coordinación conjunta previa del dióxido de carbono y la olefina. El Esquema 13 muestra algunos de estos ejemplos.



Esquema 13. Ejemplos de complejos con metalaciclos generados partir de CO_2 y etileno.

En una contribución muy reciente, Chirik y colaboradores han demostrado que el uso de más de un equivalente de olefina favorece la conversión de la metalolactona en ligandos de tipo éster, tanto saturados como insaturados (Esquema 14).³²



Esquema 14. Reactividad del complejo de Fe de Chirik con CO_2 y olefinas.

1.3. Complejos organometálicos con ligandos PNP.

Una de las principales aplicaciones de la química organometálica consiste en la modificación de las propiedades de los complejos metálicos para desarrollar catalizadores más efectivos. Para ello, la elección de los ligandos juega un papel fundamental, ya que ello permite modificar la reactividad en el sentido que se desee.³³ Entre los muchos sistemas de ligandos que se pueden encontrar en la bibliografía, los ligandos de tipo pinza tridentados y sus complejos han atraído un interés creciente debido a su alta estabilidad, actividad y variabilidad. Los primeros ligandos y complejos de

tipo pinza ya se sintetizaron a finales de la década de 1970.³⁴ Sin embargo, este área permaneció relativamente inexplorada hasta finales de la década de 1990. A partir de entonces, estos complejos han sido muy empleados en los campos de la catálisis, el reconocimiento molecular y la química supramolecular.³⁵

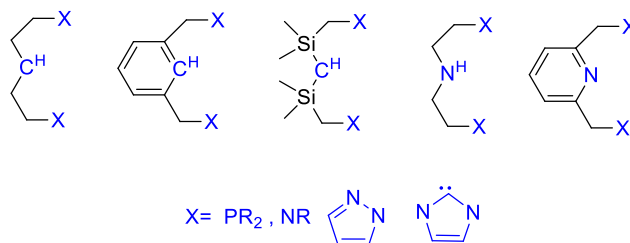
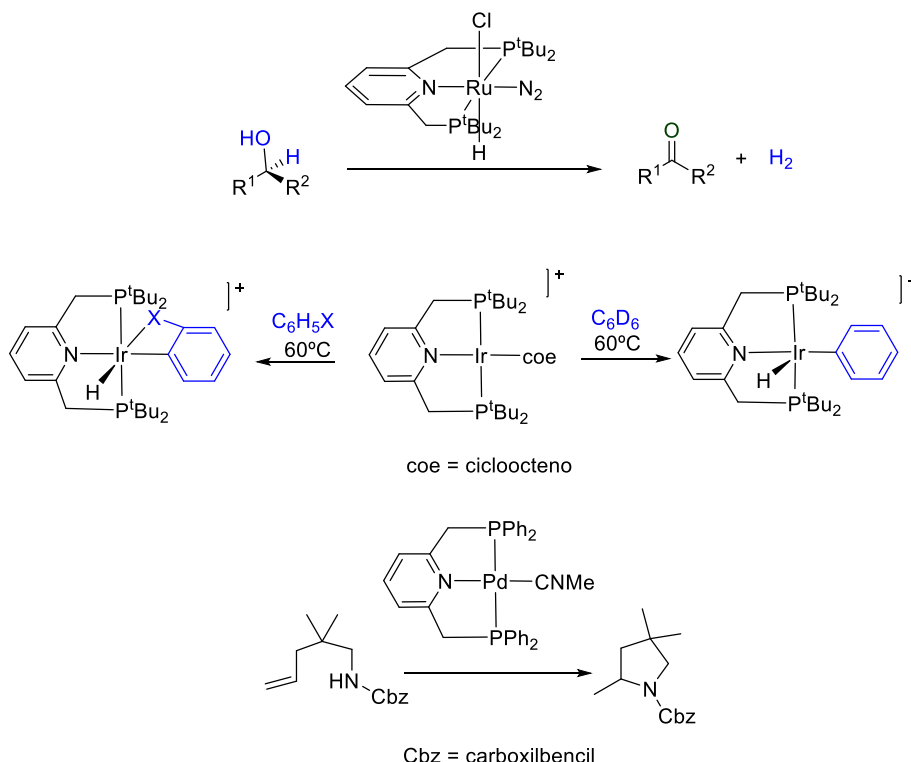


Figura 1. Ejemplos de ligandos tipo pinza tridentados.

Son numerosos los ligandos pinza tridentados que se han descrito (Figura 1).³⁶ Uno de ellos los constituyen los denominados PNP, basados en un anillo de piridina central con sustituyentes $-CH_2PR_2$ en las dos posiciones orto del anillo. Los fragmentos PR_2 ofrecen propiedades únicas para el control electrónico y estérico.

Estos ligandos han sido ampliamente utilizados con diferentes metales de transición como catalizadores, como es el caso de complejos de rutenio en la deshidrogenación de alcoholes a cetonas.³⁷ También se han sintetizado complejos de iridio con estos ligandos que han sido los primeros en dar activación en orto de haloarenos de manera selectiva.³⁸ Otros complejos con los metales del grupo 10 han sido empleados en reacciones de hidrovilación, ciclopropanación e hidroxilación de arenos, entre otros ejemplos (Esquema 16).³⁹



Esquema 15. Ejemplos de complejos con ligandos PNP de diversos metales de transición.

En lo que se refiere a los metales del grupo 6, Nishibayashi ha desarrollado complejos de molibdeno y wolframio (0) con estos ligandos que contienen moléculas de dinitrógeno como coligandos (Figura 2), siendo estos empleados en la obtención de amoníaco con muy buenos resultados.⁴⁰ Hasta el momento, los complejos con metales del grupo 6 con ligandos PNP no han sido descritos en la química de etileno y CO_2 .

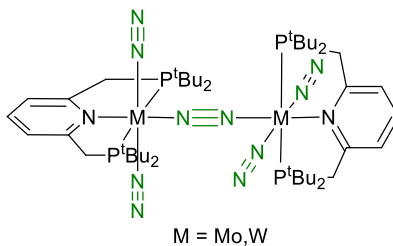


Figura 2. Complejos de molibdeno (0) y wolframio (0) con ligandos PNP.

1.4. Complejos de dióxido de carbono con metales de transición.

Se conoce un número relativamente alto de complejos metálicos con dióxido de carbono como ligandos.⁴¹ La coordinación de éste al centro metálico tiene lugar mediante diferentes modos de coordinación. El dióxido de carbono puede actuar como donador, a través del orbital molecular ocupado más alto (HOMO), centrado en los átomos de O, así como aceptor de electrones, a través del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) centrado en el átomo de C. Las especies ricas en electrones, como los metales en un estado de oxidación bajo, suelen interaccionar con el CO₂ a través del átomo de C, mientras que los centros deficientes en electrones (metales en alto estado de oxidación) lo hacen a través del átomo de oxígeno del CO₂ (Figura 3).⁴²

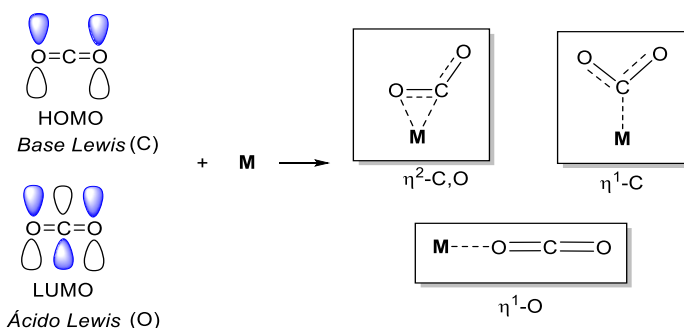


Figura 3. Modos de coordinación del CO₂ a un centro metálico.

El primer complejo con CO₂ coordinado en forma $\eta^2\text{-C,O}$ que se caracterizó estructuralmente fue (PCy₃)₂Ni(CO₂) descrito por Aresta (Figura 4). El átomo de Ni muestra una geometría plana, y el CO₂ coordinado tiene dos enlaces C-O no equivalentes (1.17 y 1.22 Å, frente a 1.16 Å en la molécula libre).⁴³ Una coordinación similar fue descrita por Carmona en el complejo Mo(CO₂)₂(PMe₃)₄,⁴⁴ que presenta una geometría octaédrica distorsionada con dos ligandos CO₂ alternados en posiciones mutuamente *trans*. Hay que destacar que esta coordinación $\eta^2\text{-C,O}$ suele ser la más habitual conociéndose un número apreciable de complejos metálicos que tienen dicha geometría.⁴¹

Los complejos de metales de transición $\eta^1\text{-C}$ son menos frecuentes que los $\eta^2\text{-C,O}$ descritos anteriormente. El primer complejo estructuralmente caracterizado con una coordinación $\eta^1\text{-C}$ fue $\text{Co}(\text{n-Pr-salen})(\text{CO}_2)\text{K}(\text{THF})$ (salen = N,N-etilenbis(salicilidenoaminoato)), descrito por Floriani.⁴⁵ La reacción de $\text{Rh}(\text{diars})_2\text{Cl}$ (diars = o-fenilo-bis(dimetil)arsina) con CO_2 en NCMe condujo al aislamiento del complejo de coordinación $\text{Rh}(\text{diars})_2(\text{Cl})(\text{CO}_2)$ tipo $\eta^1\text{-C}$. También se conocen otros ejemplos de este tipo con iridio.⁴⁶ Por otro lado, la primera evidencia de un ligando CO_2 coordinado en forma $\eta^1\text{-O}$ lineal se describió en 2004 por Meyer,⁴⁷ quien a partir de la reacción del CO_2 con $(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{tacnU}^{\text{III}}$ ($^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{tacn}$ = 1,4,7-tris(adamantil-5-tert-butil-2-hidroxibenzil)1,4,7-triazaciclononano). Los ligandos voluminosos empleados provocaron que la coordinación del CO_2 no fuese por el enlace $\eta^2\text{-C,O}$, generándose el complejo $(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{tacnU}(\eta^1\text{-OCO})$ ⁴⁸ (Figura 4).

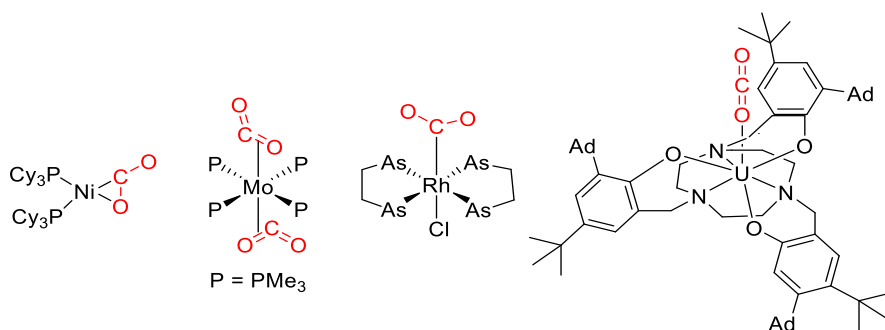
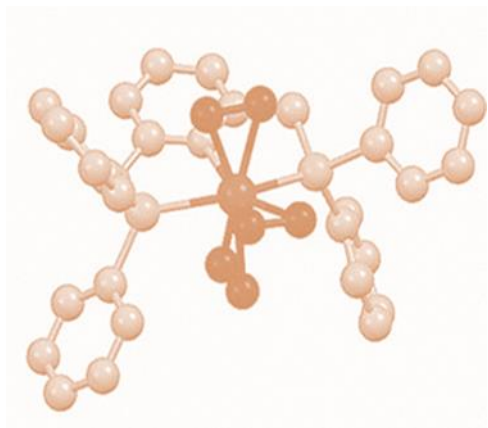


Figura 4. Ejemplos de complejos metálicos con diferente modo de coordinación del CO_2 .

Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, no se ha descrito aún la síntesis, aislamiento y caracterización estructural de ningún complejo metálico que tenga tanto CO_2 como etileno como coligandos. Por ello, se decidió abordar la síntesis de complejos de metales del grupo 6, empleando ligandos PNP, que permitan aislar complejos mixtos con ambos ligandos. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en esta línea de investigación.

2. Objetivos

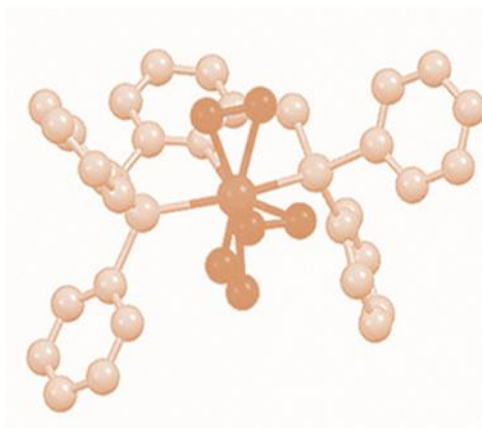


Objetivos

El objetivo de este capítulo se centra en la síntesis y caracterización de nuevos complejos de molibdeno(0) y wolframio(0) empleando ligandos de tipo pinza PNP que contengan como coligandos tanto etileno como dióxido de carbono en la esfera de coordinación.

En caso de éxito, se estudiará la reactividad de tales complejos hacia el acoplamiento de ambos ligandos.

3. Resultados y Discusión



3.1. Síntesis y caracterización de tris(etilen)-complejos de Mo (0) y W(0).

Los ejemplos descritos hasta el momento de complejos de molibdeno y wolframio que inducen el acoplamiento de etileno y dióxido de carbono presentan tres (Bernskoetter) o cuatro (Carmona) fósforos donadores unidos al centro metálico. Como estrategia alternativa se pensó que una cierta disminución en la densidad electrónica cedida de los ligandos al centro metálico podría modificar el patrón de reactividad observado, dando una oportunidad a la estabilización de los complejos objetivo que llevan ambos ligandos coordinados.

En primer lugar se abordó la preparación de complejos de molibdeno(0) y wolframio(0) con ligandos etileno. Para la estabilización de estos complejos se decidió usar una serie de ligandos difosfina-piridina 2,6-disustituídos descritos en la bibliografía⁴⁹ (Figura 5). Desafortunadamente, de la serie que se muestra, y siguiendo el protocolo que se explica más abajo, únicamente el derivado de 2,6-bis(difenilfosfina-metil)piridina) condujo a complejos aislables.

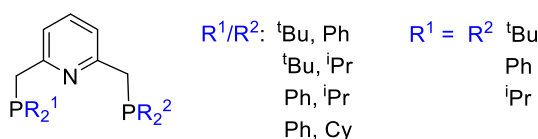
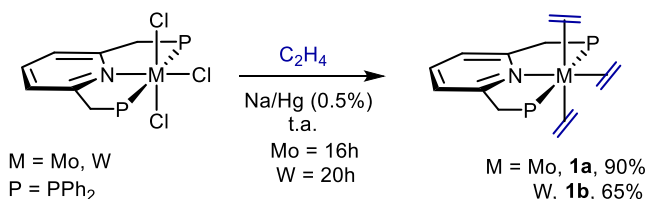


Figura 5. Ligandos PNP probados en este apartado.

La formación de los tris(etilen)-complejos se llevó a cabo en dos pasos. En primer lugar se realizó la síntesis de los complejos $MCl_3(PNP)$ ($M = Mo, W$; $PNP = 2,6$ -bis(difenilfosfina-metil)piridina). Para el complejo de molibdeno se usó un procedimiento ya descrito en la bibliografía.⁴⁹ De manera similar, en el caso del wolframio se hizo reaccionar el ligando PNP y $WCl_3(THF)_3$, calentando en THF a 40 °C durante 20 h, obteniéndose un sólido de color magenta con un rendimiento del 60 %. A partir de estos precursores de M(III) se realizó la reducción de $MCl_3(PNP)$ con una amalgama de Na/Hg

al 5 % bajo atmósfera de etileno en THF. Tras 16-20 h de agitación y las correspondientes operaciones (véase la parte experimental), los complejos **1a** y **1b** se aislaron como sólidos cristalinos con rendimientos del 90% para el caso de molibdeno y 65% para wolframio (Esquema 16).



Esquema 16. Síntesis de los tris(etileno)-complejos **1a** y **1b**.

Estos complejos **1a** y **1b** son altamente inestables al aire, incluso bajo atmósfera de dinitrógeno. Por ello, sólo deben tratarse bajo atmósfera de argón o etileno. Ambos complejos han sido caracterizados mediante espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H}, análisis elemental, así como por difracción de rayos X.

La Figura 6 muestra de manera comparativa los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H de estos complejos. Además de las señales correspondientes a un ligando PNP simétrico, se aprecian dos resonancias de intensidades relativas 2:1 (18H:4H) para tres ligandos etileno, a desplazamientos relativamente bajos (0.49 y 0.95 ppm para **1a**; 0.18 y 0.78 ppm para **1b**). La señal correspondiente a 8 H presenta una multiplicidad de triplete, como resultado del acoplamiento con dos núcleos equivalentes de fósforo, con una constante $J_{H-P} = 5$ Hz. La resonancia que corresponde a 4 H aparece a temperatura ambiente como un singlete ancho (Figura 6). Estudios de RMN a baja (-60 °C) y alta (80 °C) temperaturas no proporcionaron una señal con mejor resolución. Por el contrario, la resonancia correspondiente a los dos ligandos etilenos equivalentes se ensanchó al bajar la temperatura (Figura 7), alcanzando la temperatura de coalescencia a -40°C, correspondiente a $\Delta G = 14$ kcal/mol. Este proceso está asociado al giro concertado de ambos etilenos.

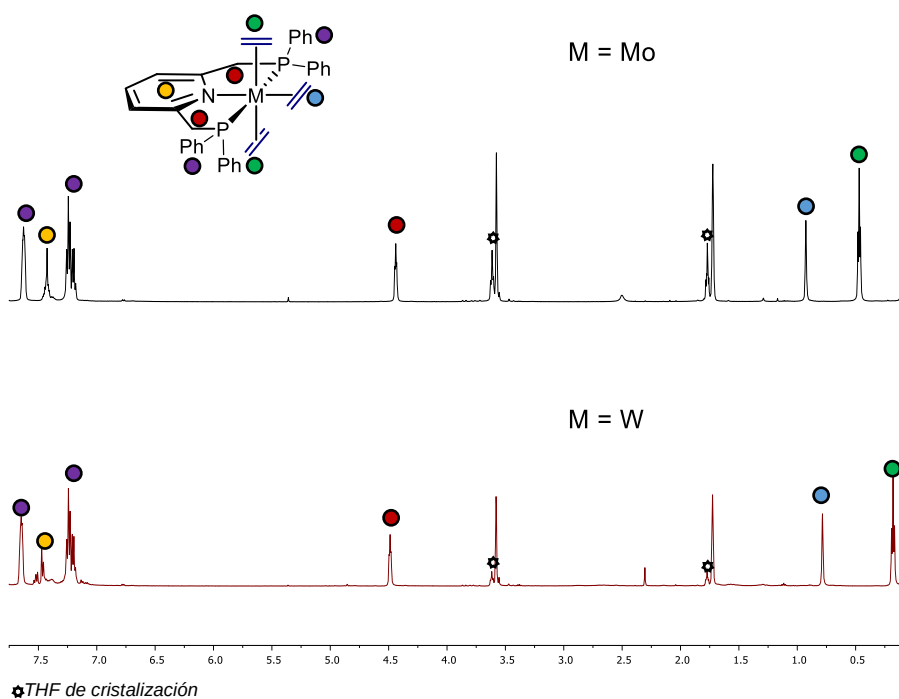


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, THF-d_8) de los complejos **1a** y **1b**.

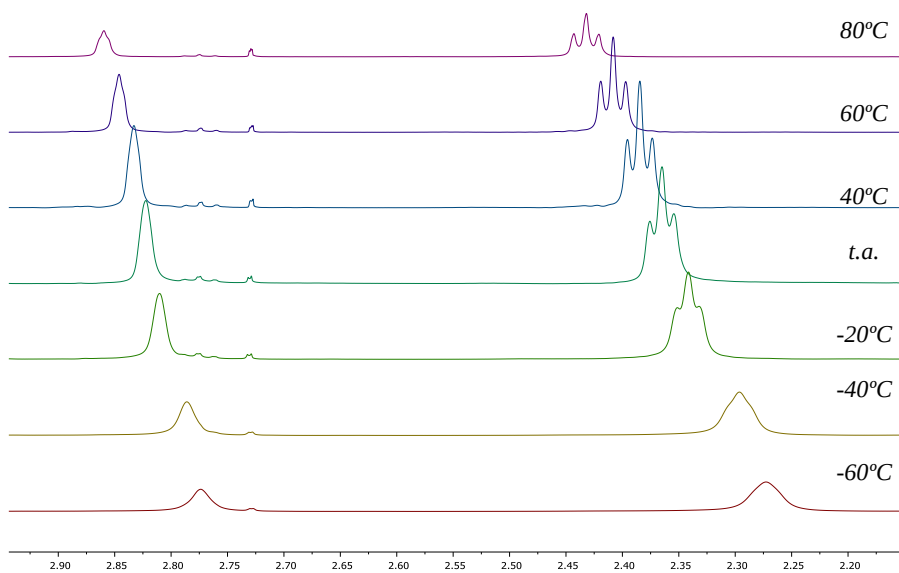


Figura 7. Estudio a temperatura variable de RMN de ^1H (500 MHz, THF-d_8) de **1a** (zona de 2.2 a 2.9 ppm).

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraron un singlete centrado a 59.3 ppm para **1a** y en 27.3 ppm para **1b**, indicativo de la equivalencia de ambos núcleos de fósforo. En el caso de **1b** se pudieron observar las señales de los satélites correspondientes al acoplamiento con el isótopo de ^{183}W (Figura 8). Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son consistentes con lo ya observado en los de protón y fósforo: un ligando PNP y tres ligandos etileno en disposición meridional. Así, se observan dos tripletes con unos desplazamientos de 39.7 y 48.9 ppm para **1a** con una constante $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz (33.8 y 43.6 ppm con una constante $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz para **1b**) (Figura 9). Además, también se observa otro triplete correspondiente a los CH₂ del ligando PNP (43.2 ppm, **1a**, $J_{\text{C-P}} = 8$ Hz; 43.2 ppm, **1b**, $J_{\text{C-P}} = 10$ Hz).

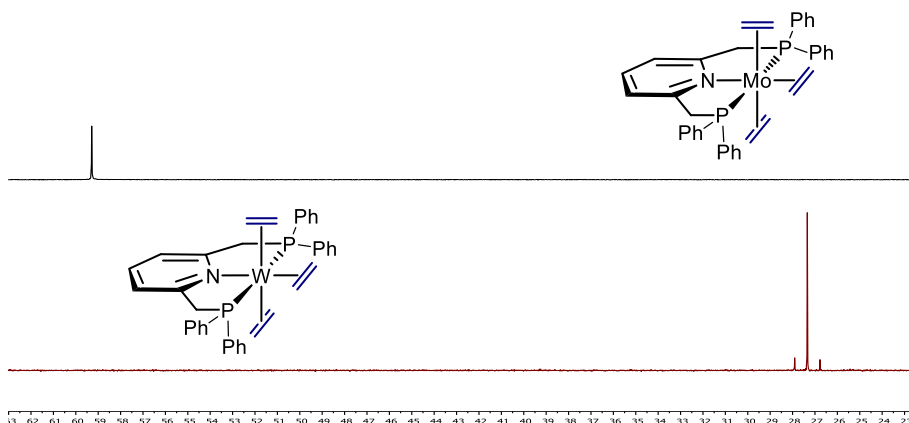


Figura 8. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, THF-*d*₈) de **1a** y **1b**.

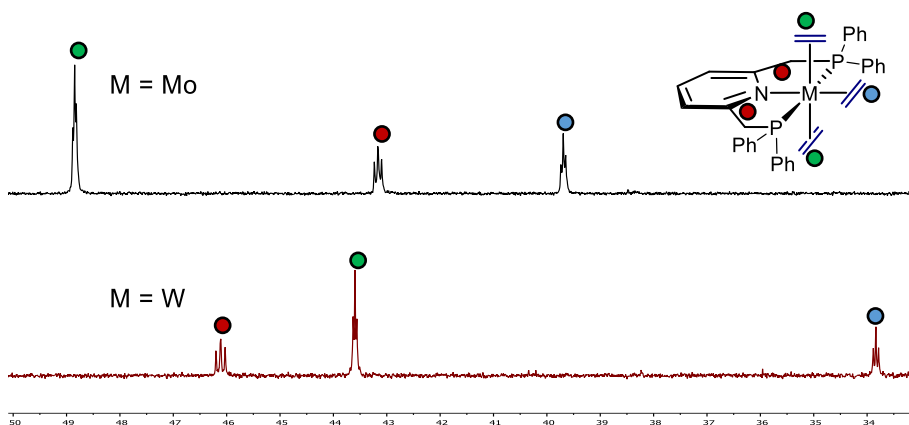


Figura 9. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, THF-*d*₈) de **1a** y **1b** (zona de 33 a 50 ppm).

Durante la cristalización de ambos complejos se obtuvieron cristales aptos para su análisis mediante difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la Figura 10, y demuestra la geometría propuesta a partir de los datos espectroscópicos. En ambas estructuras se puede observar como la disposición de los ligandos etileno en posiciones axiales presentan una geometría alternada entre ellos, eclipsando los enlaces M-ligando ecuatoriales. Asimismo, el ligando etileno en posición ecuatorial se encuentra coplanar con el ligando PNP. Las principales distancias de enlace de ambos complejos se recogen en la Tabla 1. Para los ligandos etileno las distancias C-C se encuentran dentro del rango de 1.41-1.42 Å para **1a** y 1.42-1.44 Å para **1b**, siendo bastante similares a los descritos previamente para $M(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ 1.39-1.41 Å (Mo) y 1.41-1.42 Å (W). No se aprecian diferencias significativas en las distancias M-C de los ligandos de etileno axiales y ecuatoriales.

Tabla 1. Principales distancias de enlace (Å) en los complejos **1a** y **1b**.

Mo(21)-P(7)	2.4349(12)	W(1)-P(1)	2.4349(12)
Mo(21)-P(29)	2.4354(11)	W(1)-P(2)	2.4354(11)
Mo(21)-N(20)	2.2793(15)	W(1)-N(1)	2.276(3)
Mo(21)-C(22)	2.2685(17)	W(1)-C(32)	2.246(4)
Mo(21)-C(23)	2.2746(18)	W(1)-C(33)	2.252(4)
Mo(21)-C(24)	2.2622(17)	W(1)-C(34)	2.225(4)
Mo(21)-C(25)	2.2795(18)	W(1)-C(35)	2.243(4)
Mo(21)-C(26)	2.2831(19)	W(1)-C(36)	2.269(4)
Mo(21)-C(27)	2.2835(17)	W(1)-C(37)	2.257(4)
C(22)-C(23)	1.416(2)	C(32)-C(33)	1.430(6)
C(24)-C(25)	1.425(2)	C(34)-C(35)	1.440(6)
C(26)-C(27)	1.423(2)	C(36)-C(37)	1.421(6)

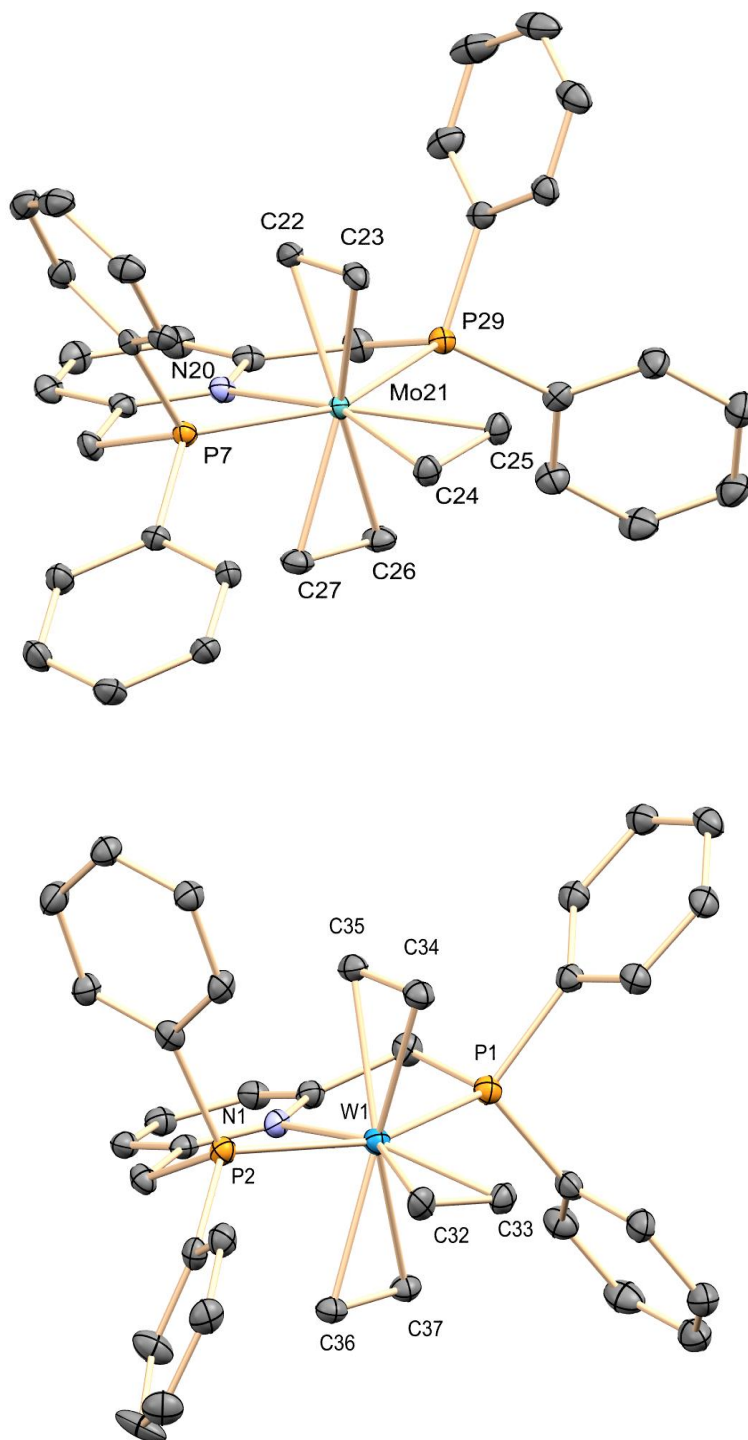
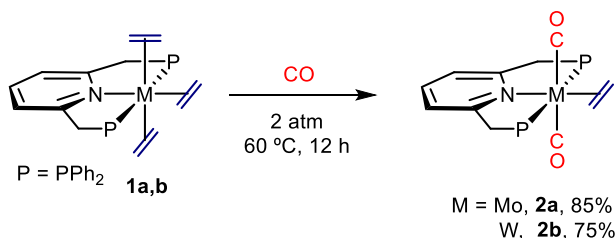


Figura 10. Estructuras moleculares de los complejos **1a** y **1b**.
Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

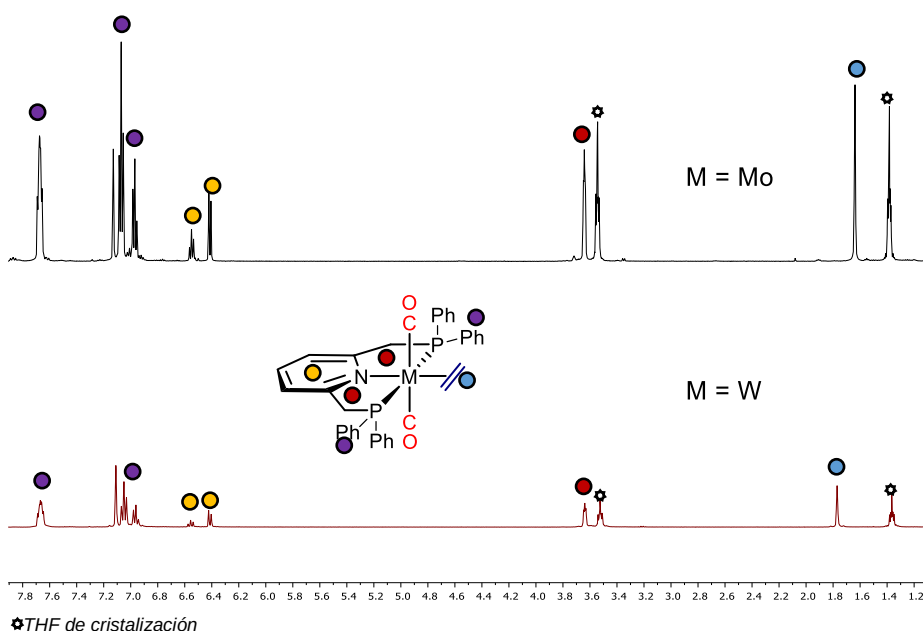
Los complejos *mer*-M(C₂H₄)₃(PNP) (M = Mo, **1a**; M = W, **1b**) son los primeros complejos de ambos metales que presentan tres ligandos etilenos coordinados al centro metálico. Nunca antes se había conseguido aislar este tipo de complejos: tan sólo en un ejemplo anterior descrito por Bernskoetter y colaboradores se había detectado un complejo de molibdeno tris(etileno) mediante estudios de RMN a baja temperatura, empleando un ligando fosfina tridentado.²³

3.2. Estudio de la reactividad de los complejos **1a** y **1b** con monóxido de carbono.

En una primera aproximación al estudio de la reactividad de los compuestos **1a** y **1b** se llevaron a cabo experimentos con monóxido de carbono. El tratamiento de los nuevos complejos con CO (2 atm), en THF durante 12 h, condujo a dos nuevos complejos dicarbonílicos de formulación *trans*-M(C₂H₄)(CO)₂(PNP) (M = Mo, **2a**, como un sólido naranja; M = W, **2b**, como un sólido rojo) con buenos rendimientos (Esquema 17). La caracterización de estos complejos fue relativamente simple a partir de los datos espectroscópicos obtenidos. Así, los estudios de Resonancia Magnética Nuclear mostraron en los espectros de ¹H una única señal para un ligando etileno a 1.77 ppm para **2a** y 1.64 ppm para **2b**, ambos en forma de singlete ancho (Figura 11).



Esquema 17. Síntesis de los complejos **2a** y **2b**.



★THF de cristalización

Figura 11. Espectros de RMN de ¹H (500 MHz, C₆D₆) de los complejos **2a** y **2b**.

En los espectros de RMN de ¹³C{¹H} se observó la señal correspondiente al ligando CO coordinado al centro metálico como un triplete debido al acoplamiento con los fósforos, con desplazamientos químicos de 218.8 ppm (²J_{C-P} = 10 Hz) para **2a** y 213.7 ppm (²J_{C-P} = 7 Hz) para **2b** (Figura 12).

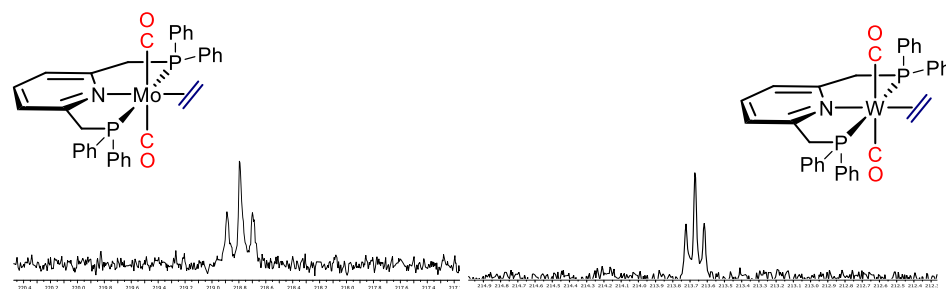


Figura 12. Espectros de RMN de ¹³C{¹H} (500 MHz, C₆D₆) de **2a** y **2b** (zona de carbonilos).

La Figura 13 muestra los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de **2a** y **2b**, en los que se observan sendos singletes a 65.4 ppm y 45.4 ppm, respectivamente. Dicha Figura muestra así mismo la comparación con los espectros de los complejos **1a** y **1b**, observándose un desplazamiento hacia campo bajo, que

puede explicarse como consecuencia de la naturaleza π -ácida del ligando CO, que disminuye la densidad electrónica en el centro metálico en comparación con los ligandos etilenos de partida.

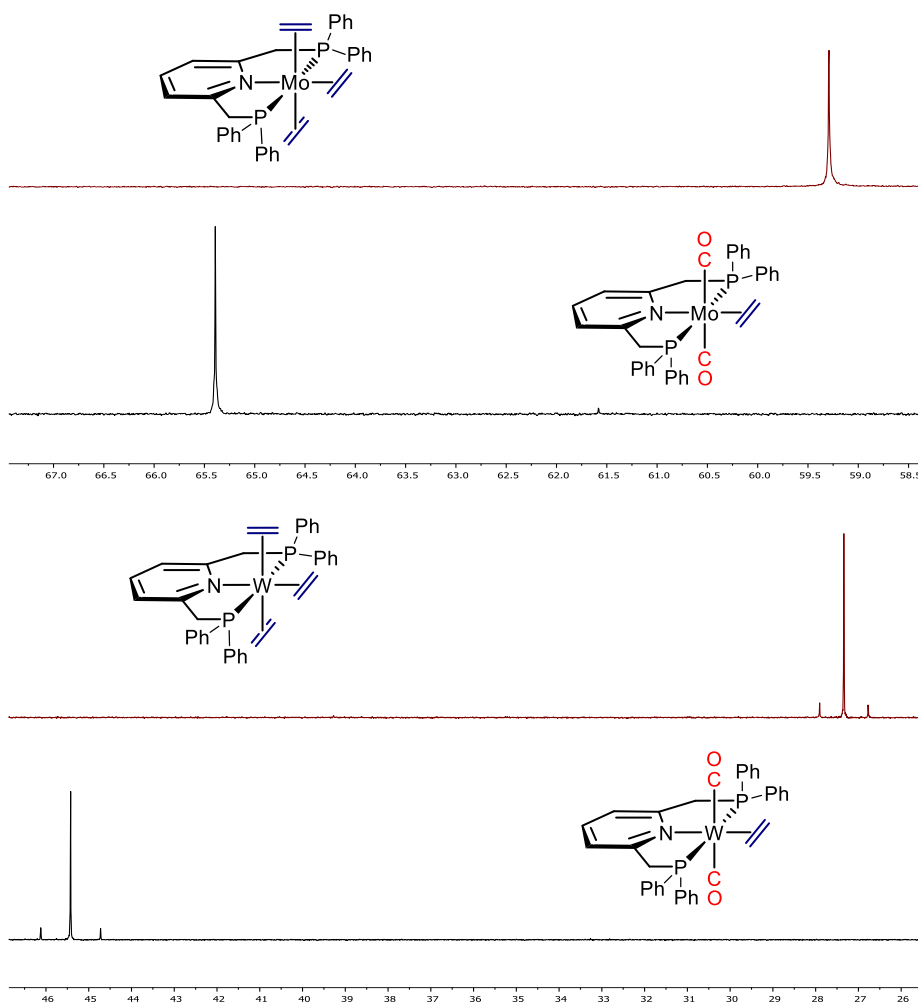


Figura 13. Comparación de espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, C_6D_6) de **1a,b** y **2a,b**.

Los estudios de RMN evidencian la presencia de un ligando PNP simétrico, y un ligando etileno, así como la presencia de CO coordinado. Este último ligando origina fuertes absorbancias en los espectros de infrarrojo que presentan una banda intensa para **2a** y **2b** a 1801 y 1781 cm^{-1} , respectivamente, en el rango típico de ligandos CO coordinados a centros de

alta densidad electrónica. La observación de una única banda está de acuerdo con la presencia de dos ligandos CO en posiciones mutuamente *trans*. No obstante, para confirmar esta propuesta se determinaron sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X. Como se aprecia en la Figura 14, y de forma análoga a lo observado en los complejos **1a,b**, el ligando etileno en posición ecuatorial se encuentra coplanar con la piridina del ligando PNP. La distancia C-C de dicho ligando etileno (Tabla 2) es de 1.410(4) Å para **2a** y 1.404(5) Å para **2b**, prácticamente idénticas para ambos metales, y similares a las distancias descritas para los complejos **1a,b**, así como a las de los complejos M(C₂H₄)₂(PMe₃)₃(CO).⁵⁰ Las distancias de enlace M-CO se encuentran en el rango 1.162-1.166 Å para **2a** y 1.155-1.169 Å para **2b**.

Tabla 2. Principales distancias de enlace (Å) en los complejos **2a** y **2b**.

Mo(21)-P(7)	2.4328(7)	W(1)-P(1)	2.4264(7)
Mo(21)-P(29)	2.4315(7)	W(1)-P(2)	2.4260(7)
Mo(21)-N(20)	2.285(2)	W(1)-N(1)	2.279(2)
Mo(21)-C(22)	2.005(3)	W(1)-C(1)	2.258(3)
Mo(21)-C(24)	1.993(3)	W(1)-C(2)	2.253(3)
Mo(21)-C(26)	2.275(3)	W(1)-C(3)	2.000(3)
Mo(21)-C(27)	2.279(3)	W(1)-C(4)	1.992(3)
C(26)-C(27)	1.410(4)	C(1)-C(2)	1.404(5)
C(22)-O(23)	1.162(3)	C(3)-O(1)	1.155(3)
C(24)-O(25)	1.166(3)	C(4)-O(2)	1.169(4)

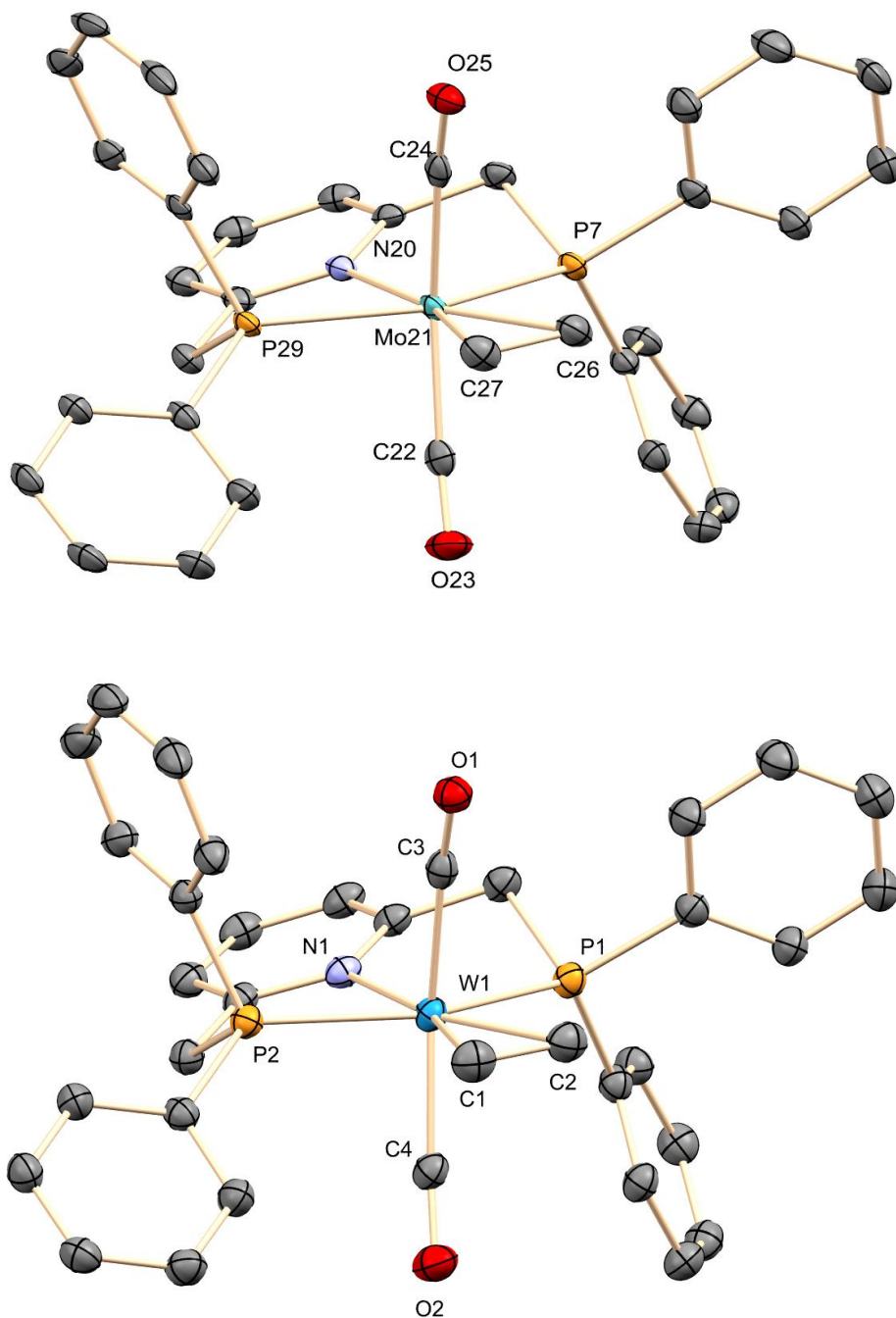
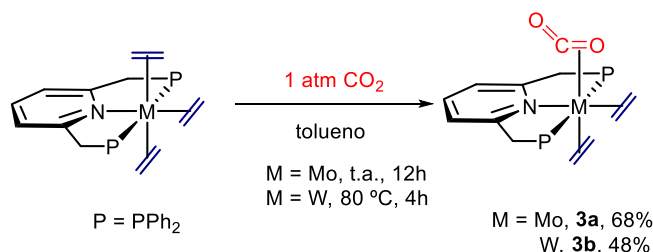


Figura 14. Estructuras moleculares de los complejos **2a** y **2b**.
Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.

La reacción de **1a,b** con CO origina la sustitución de los dos ligandos etileno en posiciones axiales por dos ligandos CO, mientras que el etileno en posición ecuatorial sigue coordinado al centro metálico. Este intercambio de los ligandos de etilenos axiales en lugar del ecuatorial proporciona una característica singular a este sistema ya que los complejos *trans*-M(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ (M = Mo, W) reaccionan con CO originando *trans,mer*-M(C₂H₄)(PMe₃)₃(CO).⁵⁰

3.3. Reactividad de los complejos **1a** y **1b** con dióxido de carbono.

Una vez estudiada la reactividad de los compuestos **1a,b**, hacia CO, se realizaron experimentos similares pero empleando dióxido de carbono. Para ello, el complejo **1a** se expuso a 1 atm de dióxido de carbono, en tolueno, durante toda una noche a temperatura ambiente. El color de la disolución viró desde color rojo a marrón, obteniéndose un material cristalino de este mismo color, que se ha caracterizado como el complejo **3a** con un rendimiento del 68%. Para el caso de wolframio esta misma reacción necesitó calentarse hasta 80 °C durante 4h para aislar el complejo **3b** como un material cristalino de color marrón-anaranjado en un rendimiento del 48% (Esquema 18).



Esquema 18. Síntesis de los complejos **3a** y **3b**.

La geometría de estos nuevos complejos se ha propuesto a partir de los datos de espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H}, análisis elemental, IR, así como de difracción de rayos X. La Figura 15 muestra los espectros de infrarrojo de estos complejos, observándose en ambos casos una banda de absorción para cada uno de ellos en el rango típico para los complejos de η²-CO₂ descritos en la bibliografía⁴¹ (1701 cm⁻¹ para **3a** y 1789 cm⁻¹ para **3b**).

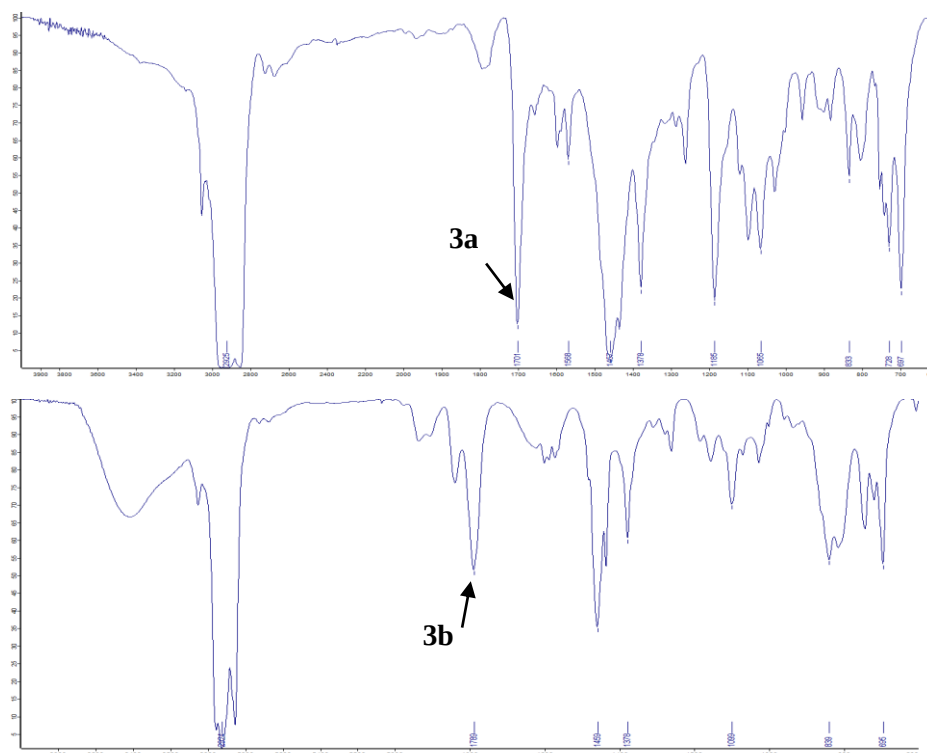


Figura 15. Espectros de IR de los complejos **3a** y **3b**. Las flechas muestran las bandas de $\nu(\text{CO}_2)$.

La propuesta de una coordinación dihapto del CO_2 se reafirmó mediante el estudio de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, que mostró para ambos casos una señal para el núcleo de carbono del ligando CO_2 en forma de triplete (200.8 ppm, $^2J_{\text{C-P}} = 14$ Hz, **3a**; 210.2 ppm, $^2J_{\text{C-P}} = 13$ Hz, **3b**) (Figura 16), como consecuencia del acoplamiento con los dos fósforos equivalentes del ligando PNP. Los datos son similares al complejo *trans*- $\text{Mo}(\text{CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ (206.8 ppm, $^2J_{\text{C-P}} = 17.9$ Hz) descrito por el grupo de Carmona.

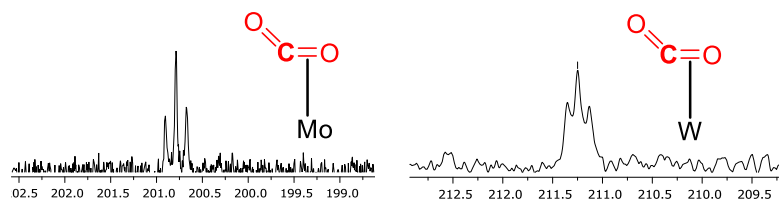


Figura 16. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, THF-d_8) de **3a** y **3b** (zona de 199 a 213 ppm).

En los espectros de RMN de 1H también se observan cuatro señales que integran por dos protones cada una, a desplazamientos bajos, incluso negativos (-0.01 sa, 0.07 sa, 0.68 d, $^3J_{H-P} = 10$ Hz y 1.98 d, $^3J_{H-P} = 10$ Hz para **3a**; -0.53 sa, -0.01 sa, 0.15 d, $^3J_{H-P} = 8$ Hz y 1.8 sa para **3b**), asignados a dos ligandos etileno. La observación de estas cuatro resonancias apuntan hacia una geometría mutuamente *cis* de ambos ligandos etileno. También aparece un sistema de espín AB (4.75 ppm para **3a**, 4.65 ppm para **3b**; $^2J_{AB} = 18$ Hz) asignado a los protones del grupo metileno del ligando PNP (Figura 17), en buen acuerdo con la disminución de simetría con respecto a los complejos de partida **1a** y **1b**.

Los ligandos etileno parecen experimentar una cierta rotación alrededor del eje del enlace $Mo-C_2H_4$ a temperatura ambiente,⁵¹ ya que los dos núcleos de carbono de cada ligando son equivalentes, de modo que solo se observan dos resonancias de carbono, una para cada ligando etileno (43.8 sa, y 50.6 ppm, t, $^2J_{C-P} = 4$ Hz para **3a**, 44.0 sa, y 45.4 ppm, t, $^2J_{C-P} = 5$ Hz para **3b**) (Figura 18).

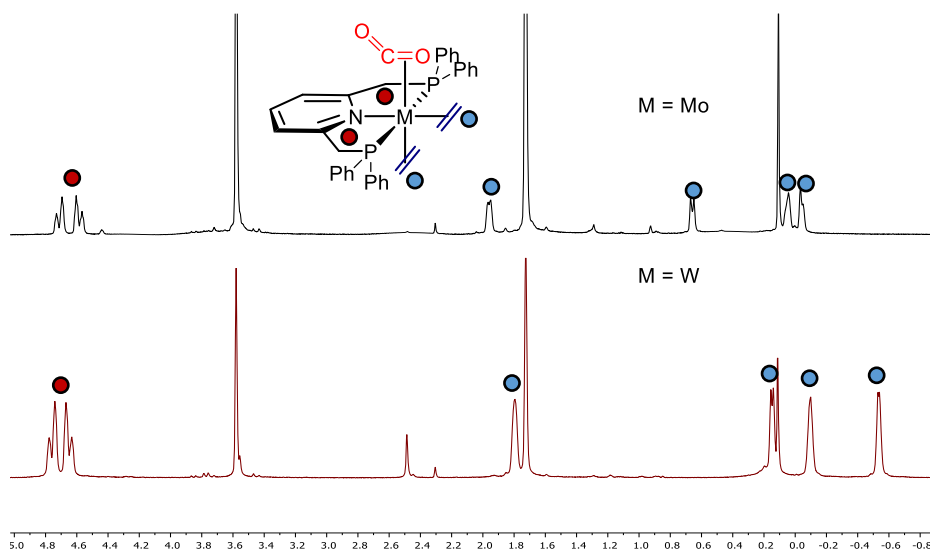


Figura 17. Espectros de RMN de 1H (500 MHz, $THF-d_8$) de los complejos **3a** y **3b** (zona de -0.8 a 5 ppm).

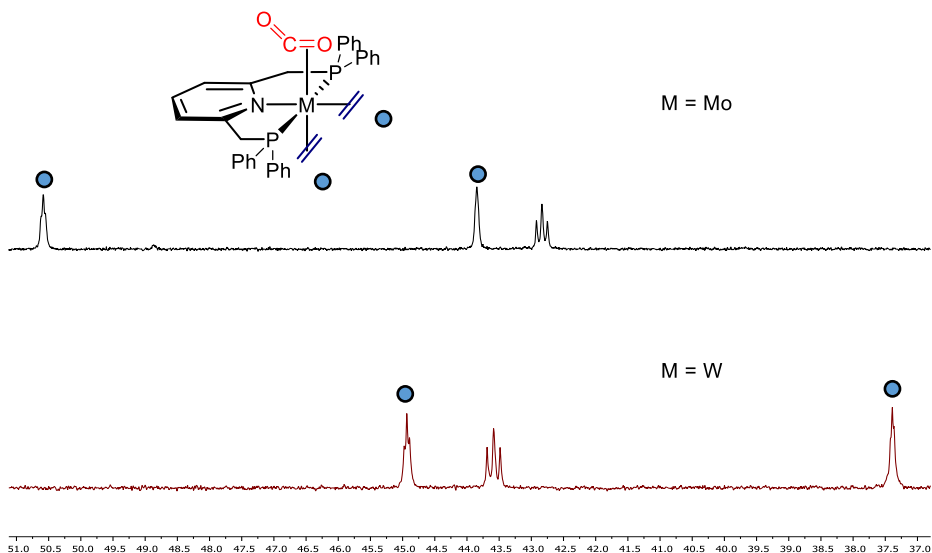


Figura 18. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, THF-d_8) de **3a** y **3b** (zona de 37 a 51 ppm).

Los dos núcleos de ^{31}P de estos complejos son equivalentes, generando espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ como singletes a 46.9 ppm para **3a** y 17.5 ppm para **3b**. La comparación de los espectros de fósforo de los complejos **1-3** aparece en la Figura 19, de donde se infiere que la densidad electrónica del centro metálico sigue el orden **3** > **1** > **2**.

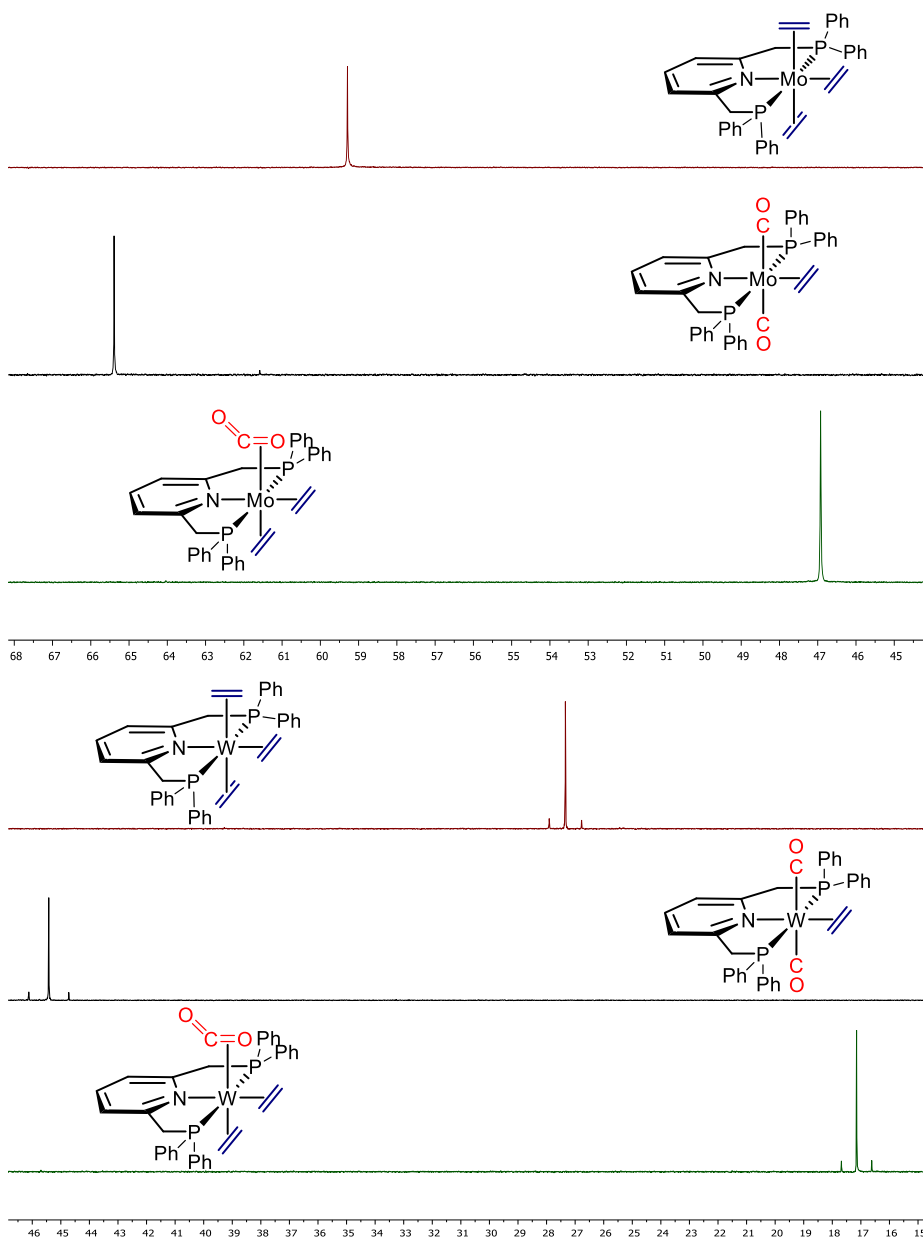


Figura 19. Comparación de espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (500 MHz, $THF-d_8$) de los complejos **1**, **2** y **3**.

La confirmación definitiva de la estructura molecular de los complejos **3** se obtuvo mediante estudios de difracción de rayos X. Estos estudios demostraron la geometría mutuamente *cis* de los dos ligandos C_2H_4 y la formulación *cis,mer*- $M(C_2H_4)_2(CO)_2(PNP)$ (Figura 20). La molécula de

dióxido de carbono está unida al metal en modo η^2 a través de uno de los enlaces C=O, en una orientación alternada con respecto al ligando etileno en *trans*. El enlace C=O coordinado eclipsa el enlace M-N, mientras que los dos enlaces C=C eclipsan el vector *trans* P-M-P. Las distancias C-C de los ligandos etilenos en posiciones axial y ecuatorial están en torno a 1.42 Å para ambos complejos. Además, no existen diferencias significativas en las distancias M-C₂H₄ de **3a** y **3b** (2.25 Å). El enlace Mo1-C1 es, sin embargo, significativamente más corto (2.107(4) Å), como también lo es la distancia Mo1-O2 (2.215(3) Å). Estos datos, junto con el alargamiento del enlace C=O coordinado en relación al no coordinado (C1-O2 = 1.261(4) y C1-O1 = 1.213(4) Å); evidencian la existencia de fuertes interacciones electrónicas en la unidad Mo-CO₂ en estos complejos. En el caso de **3b**, ambas distancias cuentan con un error que no permite concluir en el mismo sentido.

Tabla 3. Principales distancias de enlace (Å) en los complejos **3a** y **3b**.

Mo(1)-P(1)	2.4423(10)	W(1)-P(1)	2.434(3)
Mo(1)-P(2)	2.4553(10)	W(1)-P(2)	2.446(3)
Mo(1)-N(1)	2.290(3)	W(1)-N(1)	2.275(8)
Mo(1)-C(1)	2.107(4)	W(1)-C(1)	2.077(12)
Mo(1)-C(2)	2.247(4)	W(1)-C(2)	2.231(11)
Mo(1)-C(3)	2.246(4)	W(1)-C(3)	2.241(10)
Mo(1)-C(4)	2.255(4)	W(1)-C(4)	2.218(10)
Mo(1)-C(5)	2.262(3)	W(1)-C(5)	2.239(10)
Mo(1)-O(2)	2.215(3)	W(1)-O(2)	2.212(8)
C(2)-C(3)	1.414(5)	C(2)-C(3)	1.420(14)
C(4)-C(5)	1.428(5)	C(4)-C(5)	1.421(15)
C(1)-O(1)	1.213(4)	C(1)-O(1)	1.248(13)
C(1)-O(2)	1.261(4)	C(1)-O(2)	1.243(12)

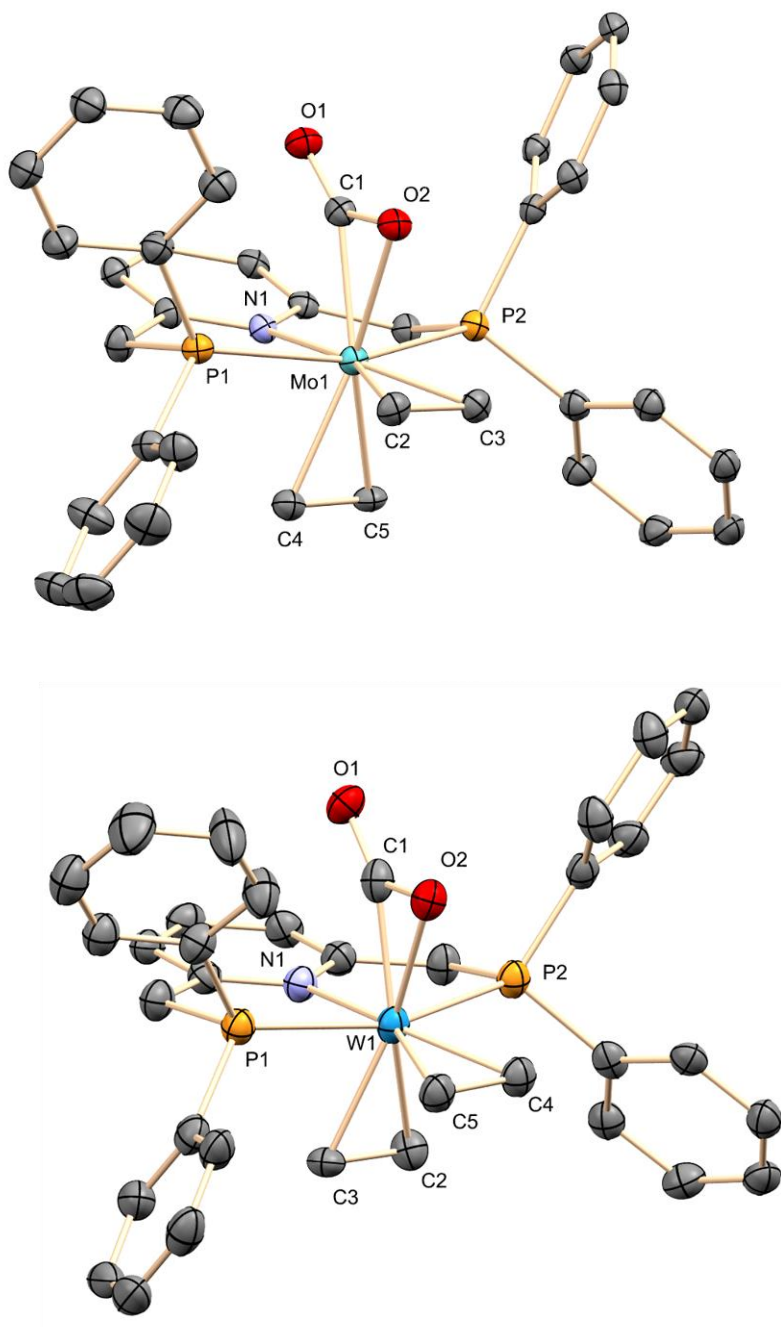


Figura 20. Estructuras moleculares de los complejos **3a** y **3b**.
Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.

3.4. Reactividad de los complejos **1a** y **1b** con dióxido de carbono en estado sólido.

Cuando los cristales del complejo **1a** se someten a una presión de 4 atm de CO₂ en ausencia total de disolvente y a temperatura ambiente, se produce el intercambio de un ligando de etileno del complejo **1a** por una molécula de dióxido de carbono y la correspondiente formación del complejo **3a**. Durante esta transformación se aprecia como los cristales de color rojo oscuro intenso de **1a** fueron cambiando de color hasta alcanzar el marrón claro correspondiente al complejo **3a** (Figura 21). Debido a la presión, el material perdió su cristalinidad: el sólido resultante se disolvió en C₆D₆ y se analizó por RMN, observándose la presencia del complejo *cis,mer*-Mo(CO₂)(C₂H₄)₂(PNP), con una conversión completa. Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, no existe ningún ejemplo anterior en el que se lleve a cabo la incorporación de un ligando de dióxido de carbono a un centro metálico en estado sólido.

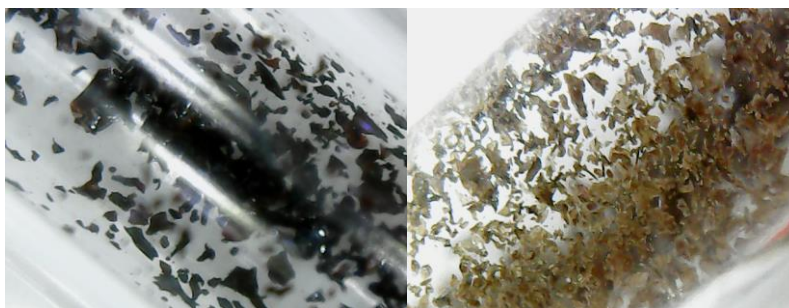


Figura 21. A la izquierda, muestra sólida cristalina de **1a** antes de someterse a 4 atm de dióxido de carbono. Derecha: la misma muestra después de 24 h a temperatura ambiente (complejo **3a**).

El mismo procedimiento aplicado al complejo de wolframio **1b** no produjo cambio alguno. Por ello se decidió calentar a 80 °C durante 24 h bajo 4 atm de dióxido de carbono, lo que condujo a la formación del complejo **3b** con un 20% de conversión. A diferencia del derivado de molibdeno, en este caso se detectó un 70% del producto inicial **1b** aún sin reaccionar, además de un 10% de descomposición (ligando PNP libre, Figura 22).

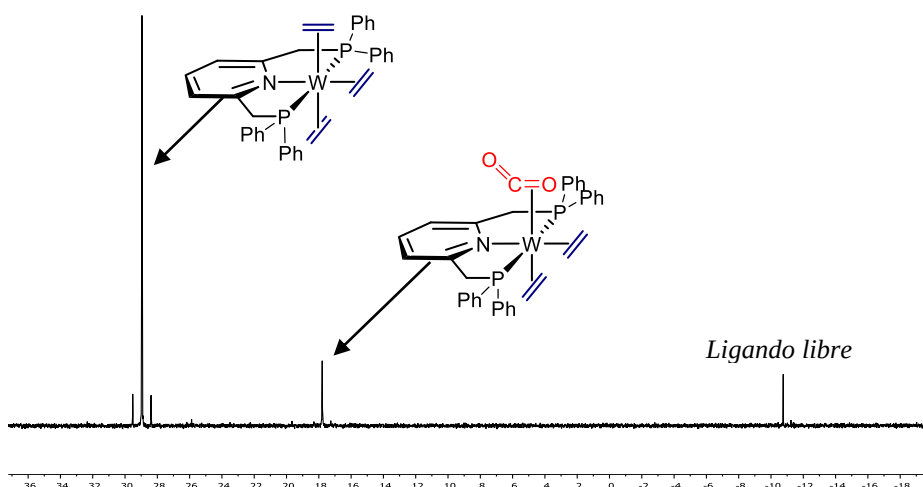
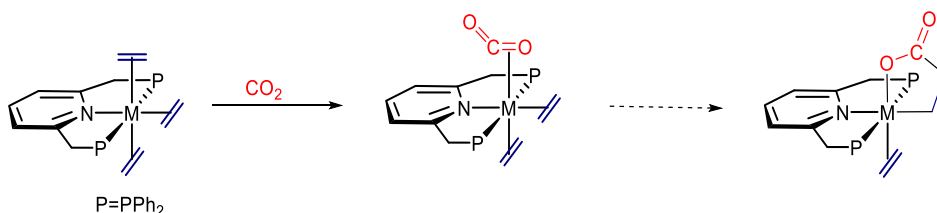


Figura 22. Espectro de de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, C_6D_6) de la reacción de **1b** y CO_2 en estado sólido (24 h a 80°C).

3.5. Estudio de la reactividad de los complejos **3a** y **3b** para inducir el acoplamiento de sus ligandos CO_2 y etileno.

Una vez obtenidos los complejos **3a,b** se decidió estudiar su reactividad con el objetivo de inducir el acoplamiento entre los ligandos dióxido de carbono y etileno para obtener la metalolactona intermedia que hasta el momento no ha podido ser observada ni aislada con complejos del grupo 6 (Esquema 19).



Esquema 19. Posible formación de la metalolactona a partir los complejos **3a** y **3b**.

Con objeto de facilitar la detección de la metalolactona se prepararon los complejos **3a,b** con $^{13}\text{CO}_2$ enriquecido al 100% en ^{13}C . Los espectros de RMN de ^1H de estos complejos **3*a,b** no difieren de los de **3a,b**. Sin embargo, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se convierten ahora en dobletes, a 46.2 ppm

para molibdeno y 16.9 para wolframio, como consecuencia del acoplamiento ^{31}P - ^{13}C (Figura 23), con una constante $^2J_{\text{P-C}}=15$ Hz.

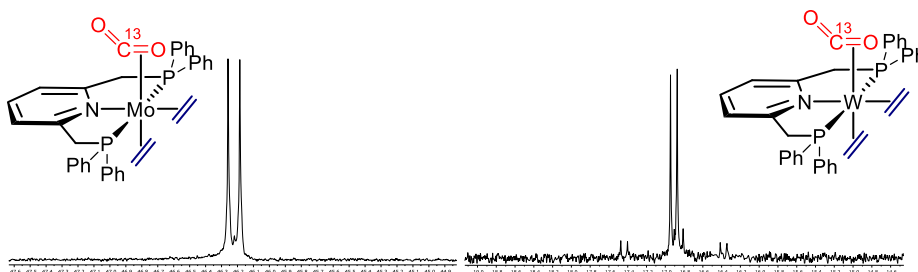


Figura 23. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (500 MHz, THF-d_8) de los complejos **3*a** y **3*b** (conteniendo 100% de $^{13}\text{CO}_2$).

Estos complejos fueron sometidos a diferentes condiciones de reacción en las que se varió la temperatura, se probaron diferentes disolventes como THF, tolueno o benceno o se realizaron bajo argón, en ausencia o en presencia de C_2H_4 y CO_2 , y a diferentes presiones. En ningún caso se pudo observar la reacción de acoplamiento C-C que conduce a la metalolactona o derivados de acrilato; tan sólo se apreció una paulatina descomposición, en forma de aparición de ligando PNP libre.

3.6. Estudios computacionales de la reactividad de los complejos descritos.

Para obtener información adicional sobre los resultados experimentales, se han realizado estudios computacionales, llevados a cabo por el Prof. Agustín Galindo de la Universidad de Sevilla. La Figura 24 muestra los perfiles de reacción para la transformación de **1** en **3** para ambos metales Mo y W. El primer paso consiste en la descoordinación de un ligando etileno axial y el acercamiento de una molécula de CO_2 , que interacciona por un átomo de oxígeno antes de alcanzar el estado de transición **TS2**, desde el que evoluciona a los intermedios **i3a-i3b**. Estos complejos tienen el CO_2 coordinado al centro metálico, y el átomo de carbono del CO_2 se encuentra sobre el enlace M- C_2H_4 . Los dos intermedios **i3a-i3b** son

termodinámicamente inestables respecto a **1a,b** y sufren un proceso de rotación a través del **TS3-4a,b** y **TS4-3a,b** para llegar a los complejos **3a,b** que son los productos aislables de la reacción ($\Delta G_r < 0$).

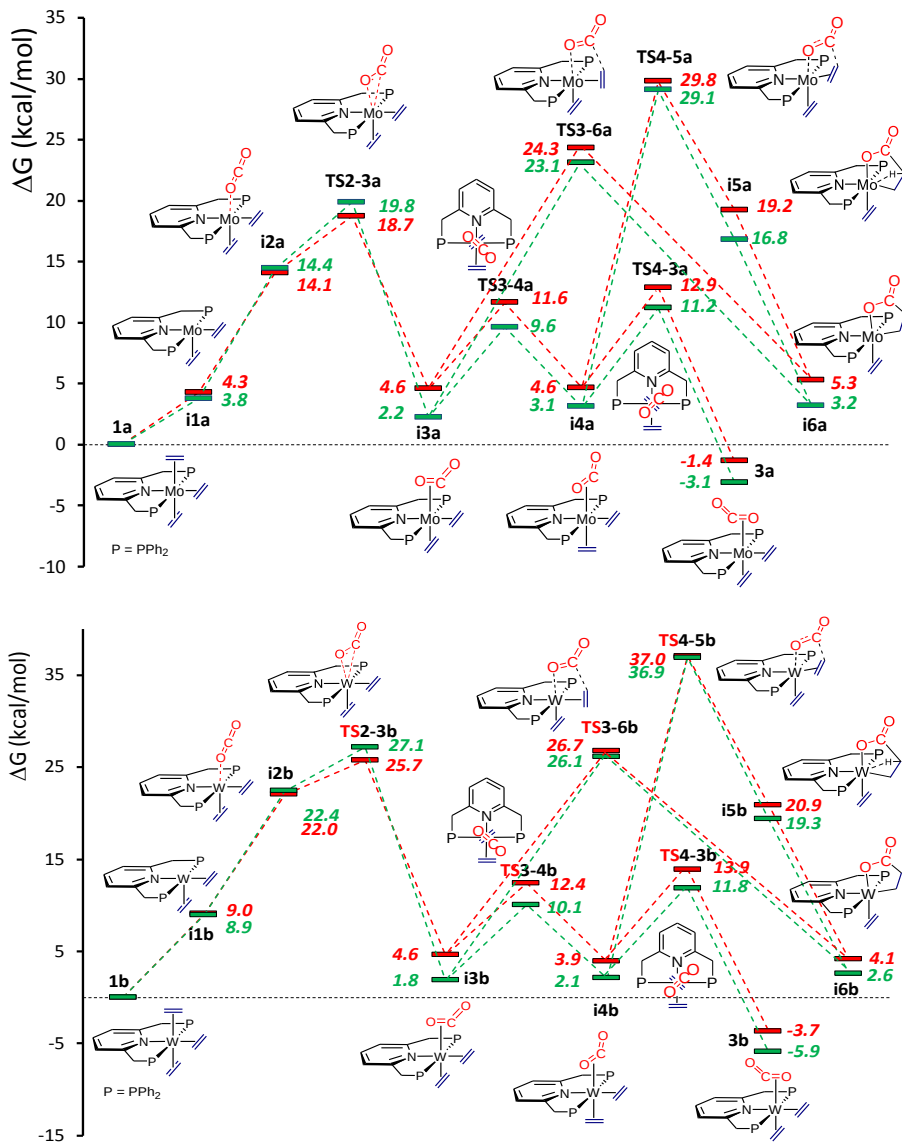


Figura 24. Perfiles de comparación de ΔG para la formación de los complejos **3a,b** y sus posibles metalolactonas (rojo fase gas, verde en tolueno).

La formación de la metalolactona requiere la interconversión de **3a,b** en **i3a-i3b**, desde donde con una barrera de unos 20-22 kcal mol⁻¹ se alcanza

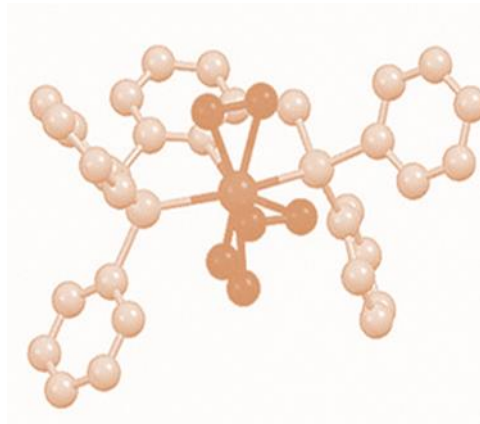
TS3-6a,b, en el que interaccionan el átomo de carbono del CO₂ con otro átomo de carbono del etileno, para generar la metalolactona **i6a,b**. Desafortunadamente esta metalolactona es termodinámicamente inestable, y no puede aislarse.

Por último los cálculos mostraron que no se pudo encontrar un estado de transición para la formación de un producto hidruro acrilato a partir de **i6a,b**. En este caso, a diferencia de los sistemas de Carmona o Bernskoetter, la geometría *mer* del ligando PNP proporciona una rigidez de las estructuras de los complejos metalolactonas, que no permite la ulterior formación del hidruro acrilato, lo que explica la no evolución hacia producto alguno desde **3a,b**. Este hecho hace pensar que estos nuevos complejos podrían abrir una nueva vía para diseñar ligandos similares que den sistemas catalíticos adecuados en la conversión de C₂H₄ y CO₂ en derivados de acrilato, lo cual está en desarrollo actualmente en nuestro grupo de investigación.

Valoración de este apartado

- ✓ Se han aislado y caracterizado los primeros tris(etilen)-complejos de molibdeno (0) y wolframio (0). El estudio de estos frente a monóxido de carbono ha demostrado una nueva reactividad de los ligandos etileno en posiciones axiales.
- ✓ Se han aislado y caracterizado los primeros ejemplos de complejos con ligandos C_2H_4 y CO_2 en la esfera de coordinación de metal (Mo y W). Esta reacción tiene lugar tanto en disolución como en estado sólido, una observación sin precedentes en la química del CO_2 como ligando.
- ✓ Los intentos por acoplar los ligandos C_2H_4 y CO_2 en la esfera de coordinación de estos metales han resultado infructuosos.

4. Métodos Experimentales



4.1. Materiales e instrumentación.

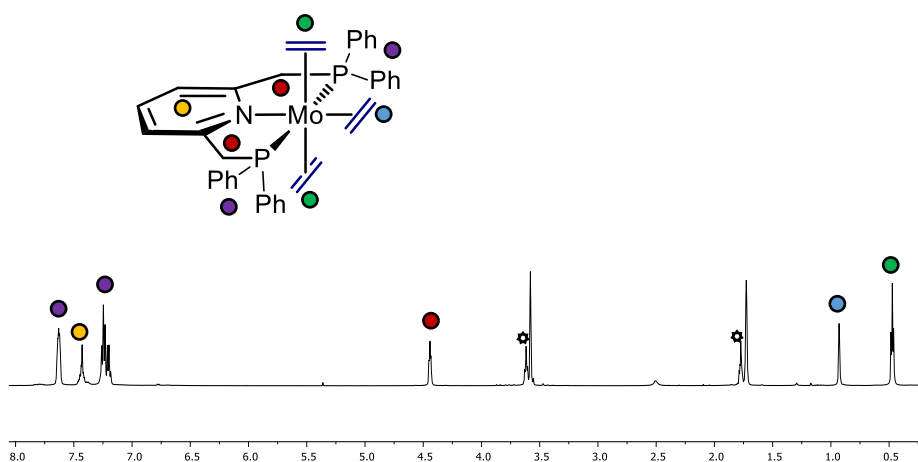
Todas las manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno o argón usando técnicas de Schlenk o empleando una caja seca MBRAUN-UNILAB. Los reactivos empleados se adquirieron a Sigma-Aldrich o Across y se usaron sin purificación adicional. Los disolventes se secaron utilizando un sistema SPS-MBRAUN con la excepción del tolueno que se destiló en presencia de sodio bajo argón. Los compuestos PNP (PNP = 2,6-((CH₂PPh₂)₂-C₅H₃N), MoCl₃(THF)₃ y WCl₃(THF)₃ se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos en la bibliografía.^{49,52,53} Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se registraron en espectrómetros Agilent 400 MR y 500 DD₂. Los desplazamientos químicos de los espectros se referenciaron con respecto al tetrametilsilano, utilizando la señal de disolvente deuterado como referencia interna. Los espectros IR se registraron en un espectrómetro Nicolet IR200 FTIR. Los análisis elementales se realizaron en un equipo PerkinElmer Series II CHNS/O Analyzer. Los estudios de difracción de rayos X se llevaron a cabo utilizando un difractómetro BRUKER D8 FIXED-CHI equipado con un dispositivo de baja temperatura Oxford Cryosystems. Todos los equipos mencionados se encuentran en el Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva.

4.2. Síntesis de los complejos M(C₂H₄)₃(PNP) [PNP = 2,6-((CH₂PPh₂)₂-C₅H₃N); M = Mo, 1a; M = W, 1b].

La preparación de estos complejos se llevó a cabo en dos etapas. En primer lugar se prepararon los complejos MCl₃(PNP) (PNP = 2,6-((CH₂PPh₂)₂-C₅H₃N), siguiendo la síntesis descrita en bibliografía, para el caso del molibdeno.⁴⁹ El precursor de wolframio se preparó a partir de una disolución de ligando PNP (1.33 g, 3 mmol) y WCl₃(THF)₃ (1.52 g, 3 mmol) en THF (20 mL) agitando a 40 °C durante 12 h. Se obtuvo así un sólido de color magenta en suspensión, que se filtró, se lavó con Et₂O (3 x 5 mL) y se secó bajo vacío con un rendimiento del 60%. Análisis elemental calculado para

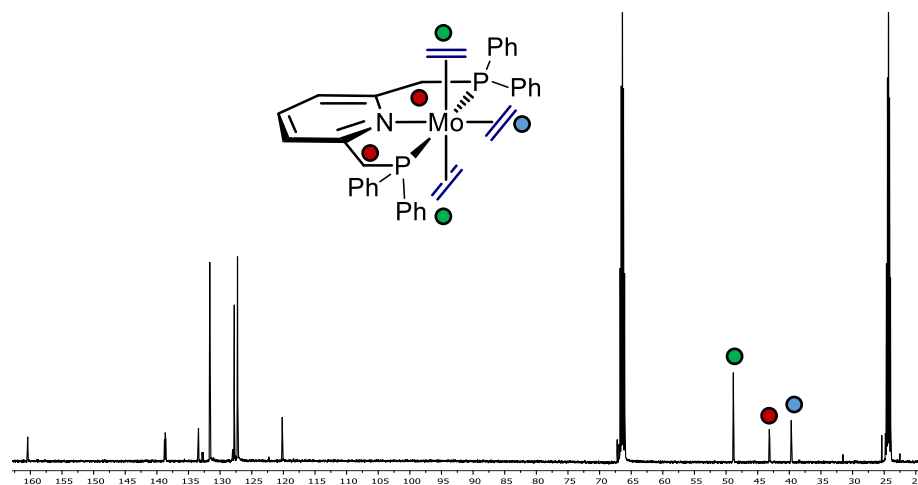
$C_{31}H_{27}WCl_3NP_2$: C, 48.6; H, 3.5; N, 1.8 %. Experimental: C, 48.1; H, 3.6; N, 1.7 %.

Una vez preparados los anteriores complejos se procedió a realizar la segunda etapa. En un matraz de Schlenk de 250 mL se preparó una amalgama de Na-Hg (0.5% en peso, 0.55 g de Na en 110 g de Hg) bajo argón y se adicionó THF (100 mL). A esta amalgama se incorporó vía cánula una suspensión del complejo $MCl_3(PNP)$ (2.58 g, 4 mmol, en 60 mL de THF para $M = Mo$; 2.97 g, 4 mmol, en 60 mL de THF para $M = W$) bajo atmósfera de etileno. Se burbujeó etileno en el matraz de reacción durante 45 min hasta observar un cambio de color hacia rojo oscuro. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h para el caso del molibdeno y 20 h para wolframio. Pasado dicho tiempo, se dejó decantar, y la disolución sobrenadante se centrifugó bajo argón (2500 rpm, 5 min). La disolución de color rojo oscuro se transfirió a un matraz y se llevó a sequedad bajo vacío. El residuo se extrajo con benceno (2 x 20 mL), bajo argón, y se filtró. Las fracciones extraídas se unieron y se llevaron de nuevo a sequedad a vacío produciendo un sólido rojo oscuro que se cristalizó desde mezclas de THF (20 mL) y hexano (1 mL) para molibdeno y THF (25 mL) y hexano (3 mL) para wolframio, todo ello bajo argón. Tras enfriar a $-30\text{ }^{\circ}C$ el complejo **1a** se obtuvo como cristales de color rojo vino con un rendimiento del 90 %, mientras que el complejo **1b** se aisló como cristales rojos oscuros con un rendimiento del 65%. Análisis elemental calculado para $C_{37}H_{39}MoNP_2$ (**1a**): C, 67.8; H, 6.0; N, 2.1 %. Experimental: C, 67.1; H, 5.7; N, 2.0 %. Análisis elemental calculado para $C_{37}H_{39}WNP_2$ (**1b**): C, 59.8; H, 5.3; N, 1.1 %. Experimental: C, 59.4; H, 5.4; N, 1.8 %.

Espectro de RMN de ^1H de **1a** (500 MHz, THF-d_8).

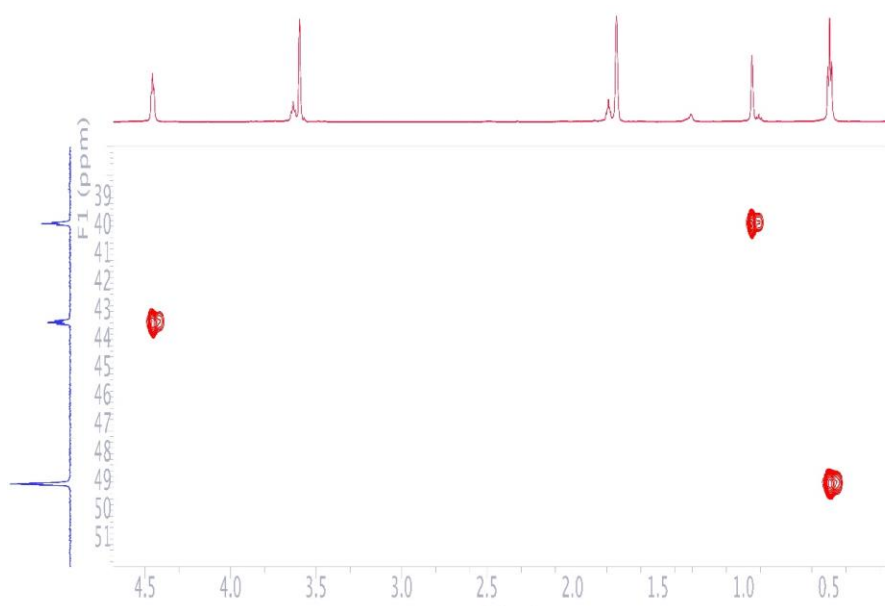
✱ THF de cristalización

δ 0.49 (t, 8H, $^3J_{\text{H-P}} = 5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 0.95 (sa, 4H, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 4.47 (t, 4H, $^2J_{\text{H-P}} = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$), 7.2-7.27 (m, 12H, CH_{arom}), 7.44 (m, 3H, $\text{C-H}_{\text{arom-pir}}$), 7.64 ppm (m, 8H, CH_{arom}).

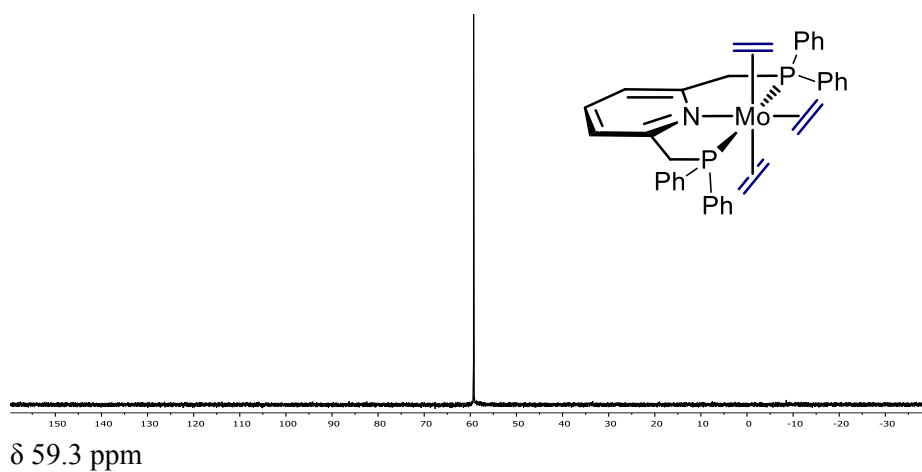
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1a** (125 MHz, THF-d_8).

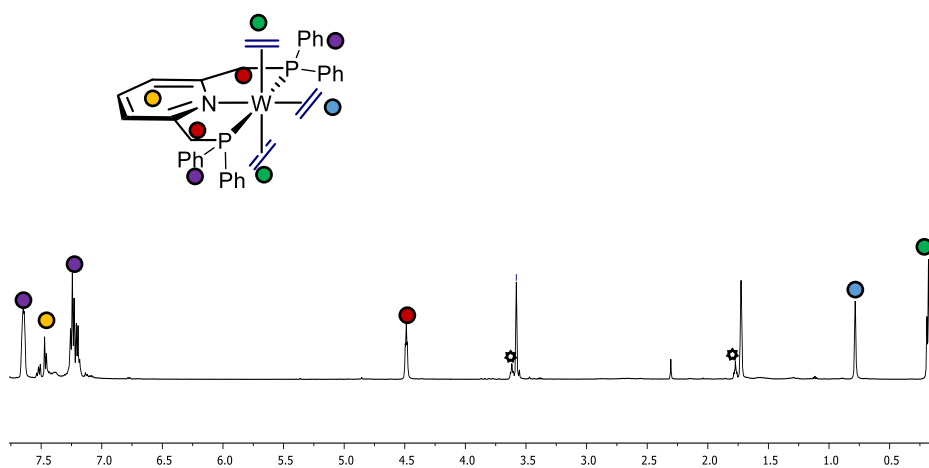
δ 39.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 43.2 (t, $J_{\text{C-P}} = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$), 48.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 120.2 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom-pir}}$), 127.2 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, CH_{arom}), 127.8 (s, CH_{arom}), 131.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, CH_{arom}), 133.4 (s, $\text{CH}_{\text{arom-pir}}$), 138.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 14$ Hz, C_{qarom}), 160.7 (t, $^2J = 6$ Hz, $\text{C}_{\text{qarom-pir}}$).

*Espectro de RMN HSQC de **1a** (THF- d_8).*



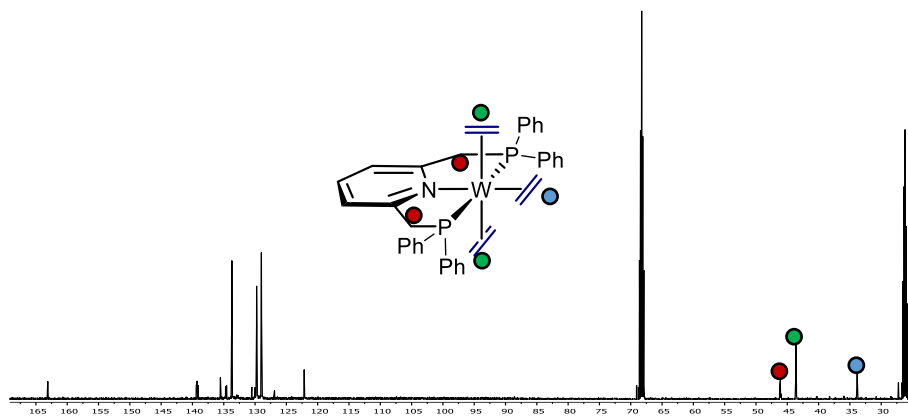
*Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de **1a** (202.4 MHz, THF- d_8).*



Espectro de RMN de ^1H de **1b** (500 MHz, THF- d_8).

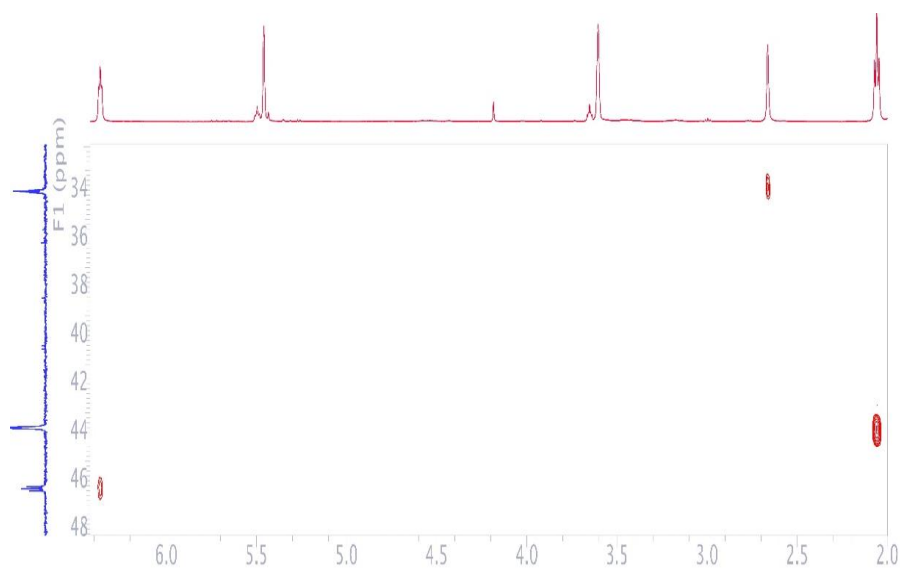
*THF de cristalización

δ 0.18 (t, 8H, $^3J_{\text{H-P}} = 6$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 0.78 (sa, 4H, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 4.49 (t, 4H, $^2J_{\text{H-P}} = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$), 7.23 (m, 12H, CH_{arom}), 7.46 (d, 2H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom-pir}}$), 7.52 (t, 2H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom-pir}}$), 7.65 (m, 8H, CH_{arom}).

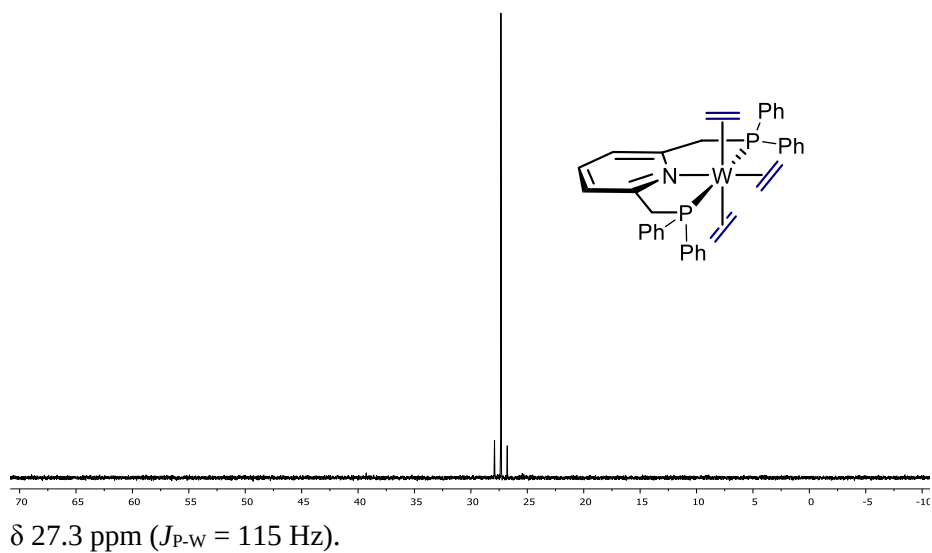
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1b** (125 MHz, THF- d_8).

δ 33.8 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 43.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 46.1 (t, $J_{\text{C-P}} = 10$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$), 122.1 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom-pir}}$), 129.0 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, CH_{arom}), 129.7 (s, CH_{arom}), 133.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, CH_{arom}), 135.5 (s, $\text{CH}_{\text{arom-pir}}$), 139.3 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 17$ Hz, C_{qarom}), 163.1 (t, $^2J = 6$ Hz, $\text{C}_{\text{qarom-pir}}$).

Espectro de RMN HSQC de **1b** (THF- d_8). (zona de los metilos).



Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de **1b** (202.4 MHz, THF- d_8).

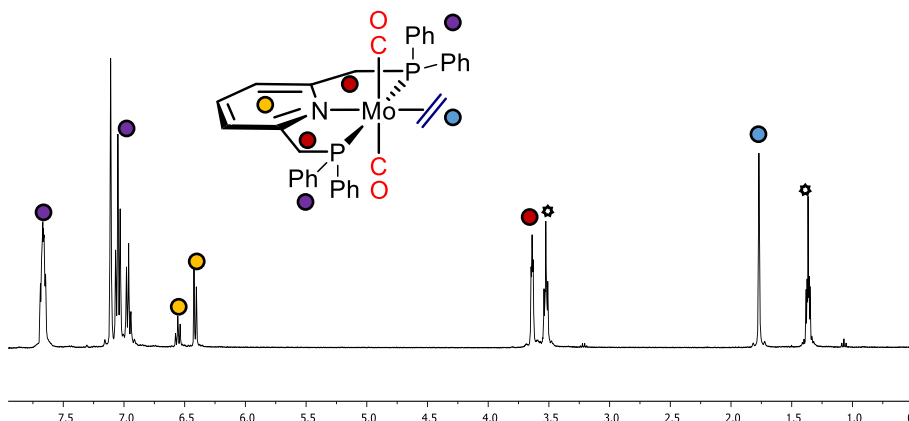


4.3. Síntesis de los complejos $M(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PNP}$ [(PNP = 2,6-(CH₂PPh₂)₂-C₅H₃N); M=Mo, **2a ; M=W, **2b**].**

Los complejos **1a** (0.3 g, 0.458 mmol) o **1b** (0.15 g, 0.202 mmol) se disolvieron en THF (15 mL) en un tubo de presión de tipo Fisher-Porter bajo argón, antes de presurizarlo con 2 atm de monóxido de carbono. La mezcla se dejó agitando durante 12 h a 60 °C. Transcurrido dicho tiempo se enfrió y se despresurizó, transfiriendo la disolución a un tubo de Schlenk, bajo argón. La mezcla se concentró bajo vacío hasta alcanzar un 50% de su volumen inicial, y se adicionó 1 mL de hexano. El enfriamiento a -30 °C provocó la formación de cristales de color naranja del complejo **2a** en un rendimiento del 86% y cristales de color rojo de **2b** en un 75% de rendimiento.

Análisis elemental calculado para C₃₅H₂₁MoO₂NP₂(**2a**): C, 64.1; H, 4.8; N, 2.1 %. Experimental: C, 64.9; H, 5.7; N, 1.8 %. Análisis elemental calculado para C₃₅H₂₁WO₂NP₂ (**2b**) C, 56.5; H, 4.2; N, 1.9 %. Experimental: C, 56.6; H, 4.4; N, 1.9 %.

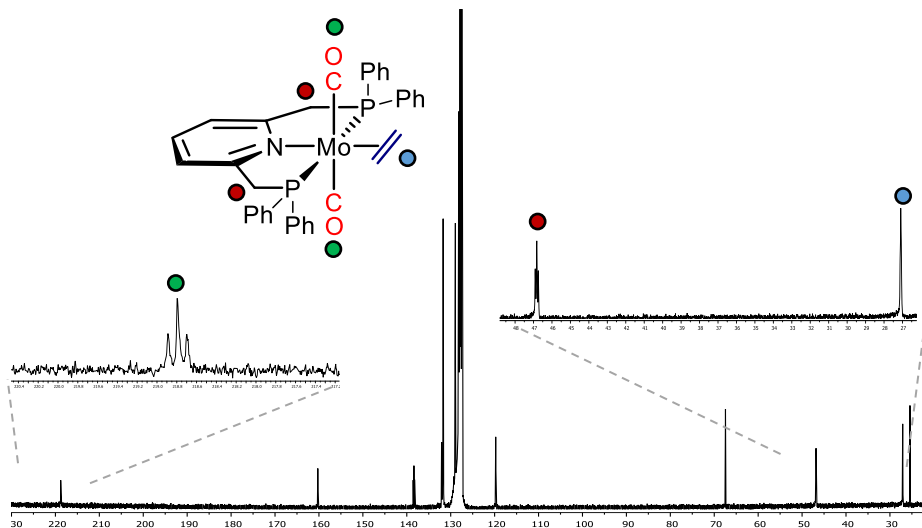
Espectro de RMN de ¹H de **2a** (400 MHz, C₆D₆)



✱ THF de cristalización

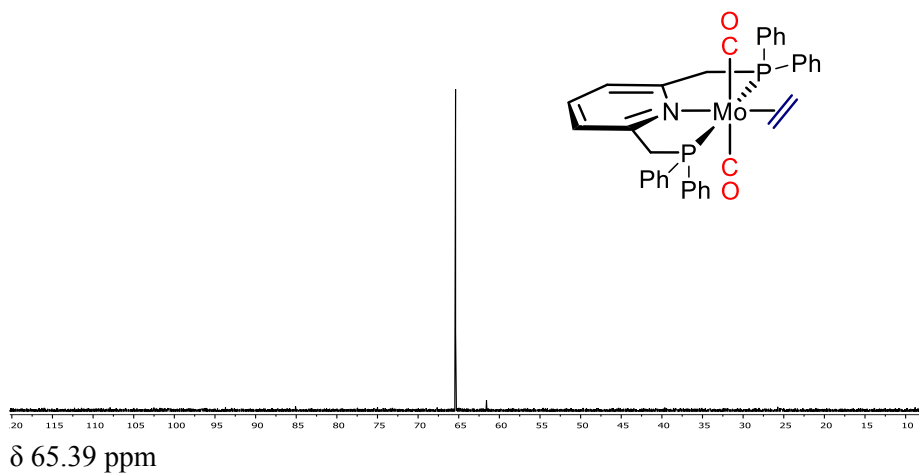
δ 1.77 (sa, 4H, CH₂etileno), 3.64 (t, 4H, ²J_{H-P} = 3.6 Hz, CH₂-P), 6.41 (d, 2H, ³J_{H-P} = 7.6 Hz, CH_{arom-pir}), 6.56 (t, 1H, ⁴J_{H-P} = 7.6 Hz, CH_{arom-pir}), 6.96 (t, 4H, CH_{arom}), 7.07 (t, 8H, J_{H-P} = 7 Hz, CH_{arom}), 7.66 (m, 8H, CH_{arom}).

Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de **2a** (100 MHz, C₆D₆)

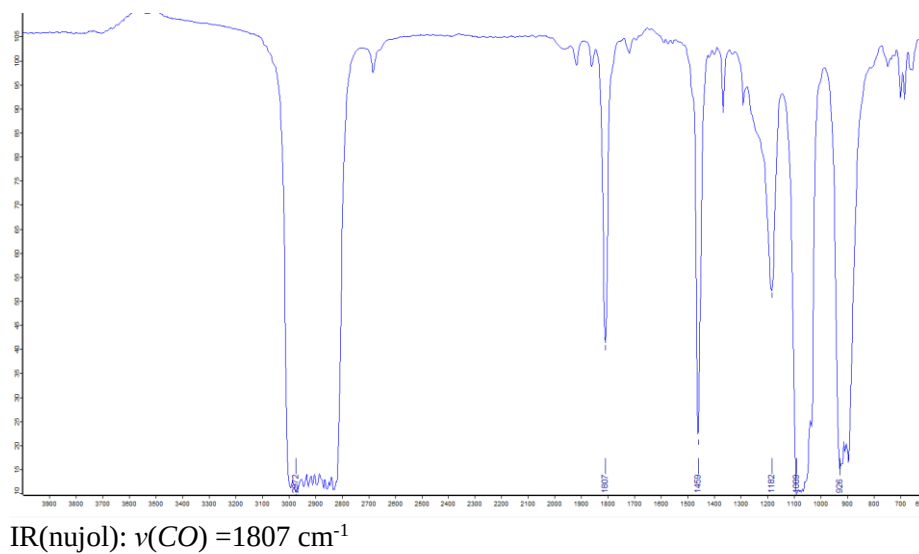


δ 27.1 (t, ²J_{C-P} = 5 Hz, CH₂etileno), 46.9 (t, J_{C-P} = 9 Hz, CH₂-P), 119.8 (t, ³J_{C-P} = 5 Hz, CH_{arom-pir}), 128.2 (t, ³J_{C-P} = 5 Hz, CH_{arom}), 128.9 (s, CH_{arom}), 131.7 (t, ²J_{C-P} = 6 Hz, CH_{arom}), 132.1 (s, CH_{arom-pir}), 138.6 (t, ²J_{C-P} = 16 Hz, C_{qarom}), 160.3 (t, ²J_{C-P} = 6 Hz, C_{qarom-pir}), 218.8 (t, ²J_{C-P} = 10 Hz, CO).

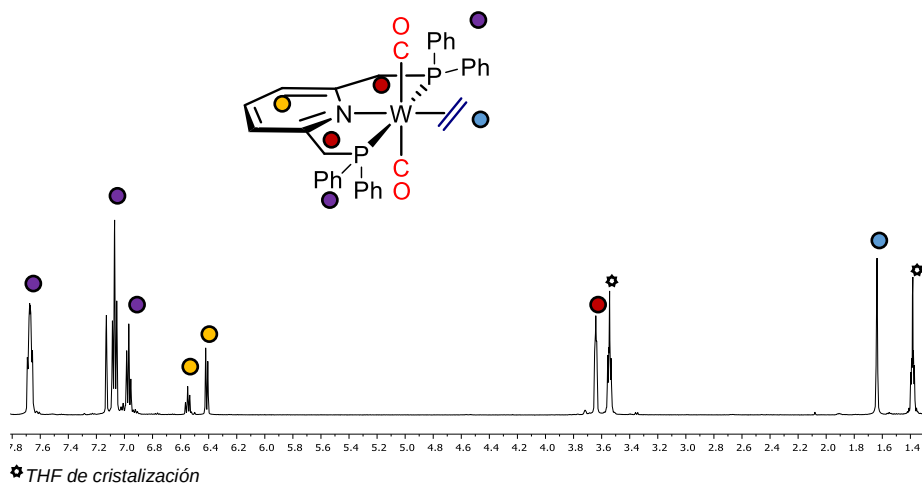
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2a** (161.9 MHz, C_6D_6)



Espectro de Infrarrojo de **2a** (nujol)

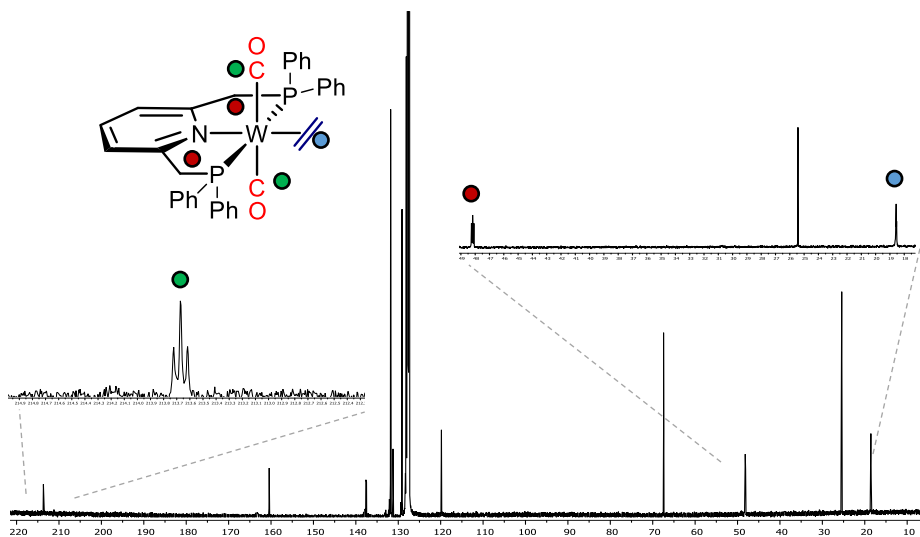


Espectro de RMN de ¹H de **2b** (400 MHz, C₆D₆).



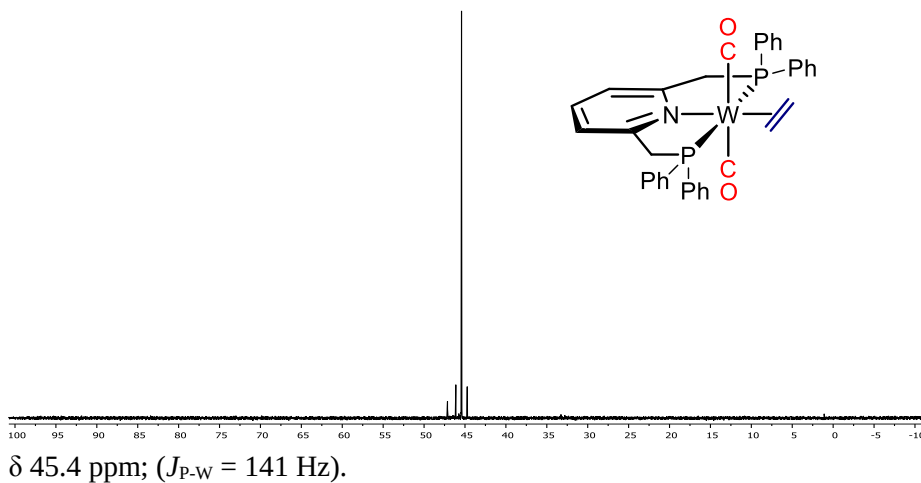
δ 1.64 (sa, 4H, CH_{2etileno}), 3.64 (t, 4H, ²J_{H-P} = 3.6 Hz, CH₂-P), 6.41 (d, 2H, ³J_{H-P} = 7.6 Hz, CH_{arom-pir}), 6.55 (t, 1H, ⁴J_{H-P} = 7.6 Hz, CH_{arom-pir}), 6.97 (t, 4H, CH_{arom}), 7.07 (t, 8H, J_{H-P} = 7 Hz, CH_{arom}), 7.67 (m, 8H, CH_{arom}).

Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de **2b** (100 MHz, C₆D₆)

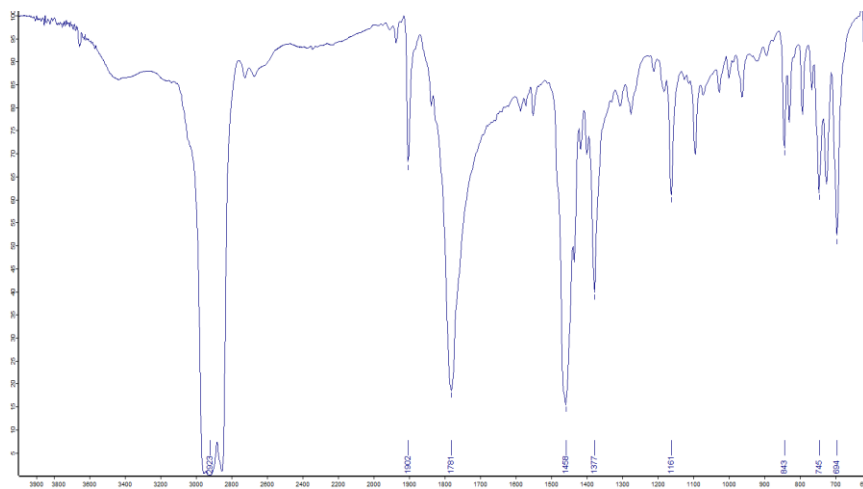


δ 18.6 (t, ²J_{C-P} = 5 Hz, CH_{2etileno}), 48.2 (t, J_{C-P} = 10 Hz, CH₂-P), 119.8 (t, ³J_{C-P} = 5 Hz, CH_{arom-pir}), 128.1 (t, ³J_{C-P} = 5 Hz, CH_{arom}), 129.1 (s, CH_{arom}), 131.2 (s, CH_{arom-pir}), 131.8 (t, ²J_{C-P} = 6 Hz, CH_{arom}), 137.6 (t, ²J_{C-P} = 19 Hz, C_{qarom}), 160.4 (t, ²J_{C-P} = 6 Hz, C_{qarom-pir}), 213.7 (t, ²J_{C-P} = 7 Hz, CO).

Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2b** (161.9 MHz, C_6D_6)



Espectro de Infrarrojo de **2b** (nujol)

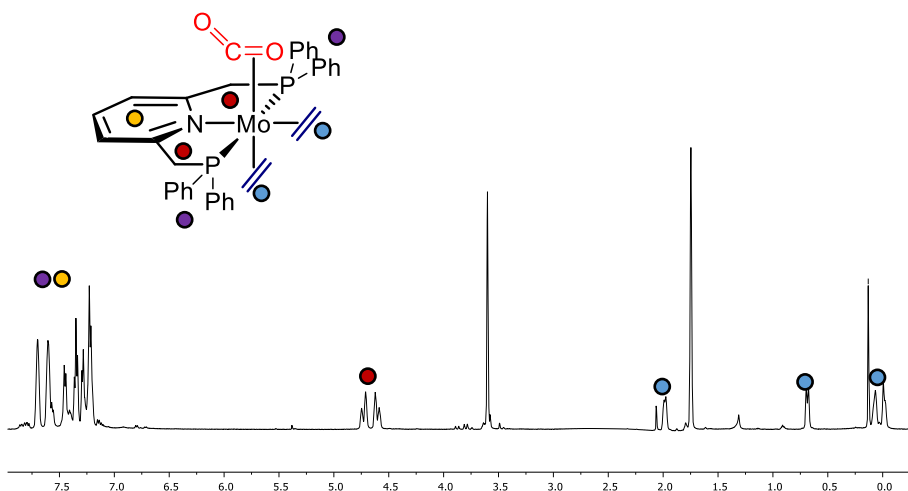


IR(nujol): $\nu(\text{CO})$, 1781 cm^{-1}

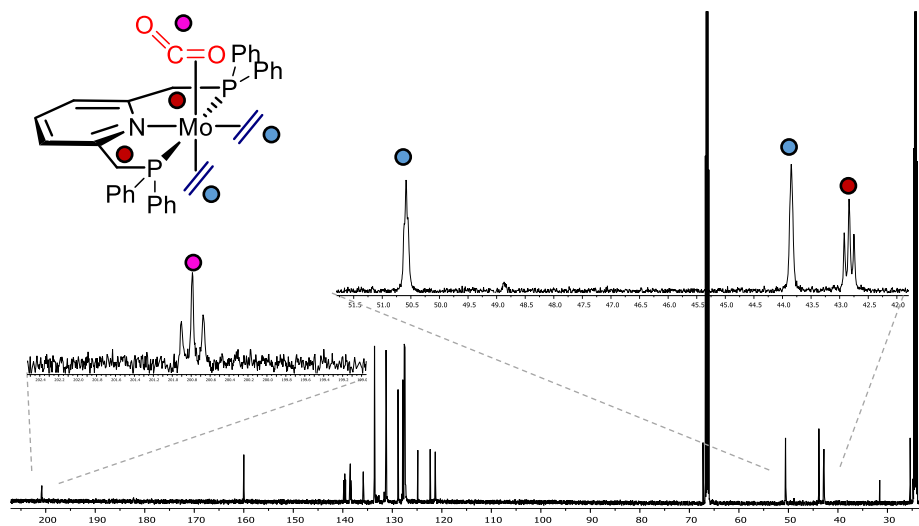
4.4 Síntesis de los complejos M(C₂H₄)₂(CO₂)PNP [PNP = 2,6-((CH₂PPh₂)₂-C₅H₃N); M = Mo, **3a; M = W, **3b**].**

Para la preparación del complejo **3a**, el complejo **1a** (0.5 g, 0.328 mmol) se introdujo en un tubo Schlenk y se sometió a una atmósfera de dióxido de carbono antes de adicionar tolueno (40 mL). La disolución de color rojo vino se agitó durante 15 min, observándose la aparición de un sólido de color marrón. Tras eliminar el sólido por filtración, la disolución se dejó toda la noche a temperatura ambiente, siempre bajo CO₂. La disolución viró a un color marrón a la vez que aparecieron cristales del mismo color. Estos se filtraron y las aguas madres se concentraron a vacío y se enfriaron a -30 °C. La suma de las distintas cosechas del complejo **3a** alcanzó un 68 % de rendimiento. Análisis elemental calculado para C₃₆H₃₆MoO₂NP₂ (**3a**): C, 64.3; H, 5.4; N, 2.1 %. Experimental : C, 63.5; H, 5.4; N, 2.1 %.

El complejo **3b** se preparó a partir de **1b** (0.5 g, 0.672 mmol), que se introdujo en un tubo Schlenk bajo atmósfera de dióxido de carbono, antes de adicionar tolueno (20 mL). La mezcla se calentó a 80 °C durante 4h. Pasado ese tiempo se observó el cambio de color de la disolución de un color rojo oscuro a un color marrón claro, además de la aparición de cristales de un color amarillo-marrón. Estos se separaron por filtración y las aguas madres se enfriaron a -30 °C, obteniéndose finalmente el complejo **3b** como cristales amarillo-marrón con un rendimiento del 48 %. El análisis elemental calculado del complejo C₃₆H₃₆WO₂NP₂ (**3b**): C, 56.0; H, 4.4; N, 1.8 %. Experimental: C, 56.0; H, 4.4; N, 1.8 %.

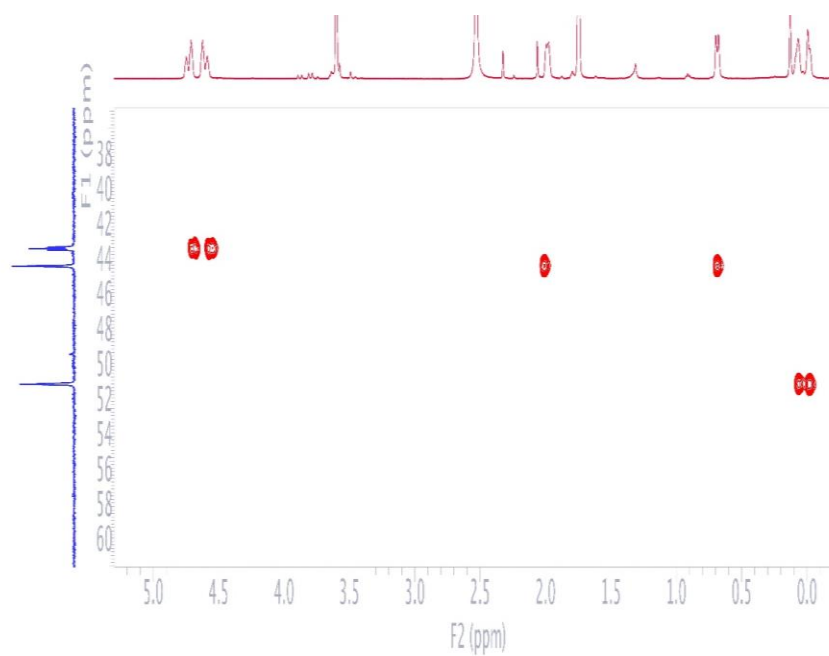
Espectro de RMN de ^1H de **3a** (500 MHz, THF-d_8).

δ -0.01 (sa, 2H, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 0.07 (sa, 2H, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 0.68 (d, 2H, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 1.98 (d, 2H, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 4.65 (dd, 4H, $^2J_{\text{H-P}} = 18$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$), 7.21-7.71 (m, 23H, CH_{arom} , arom-pir).

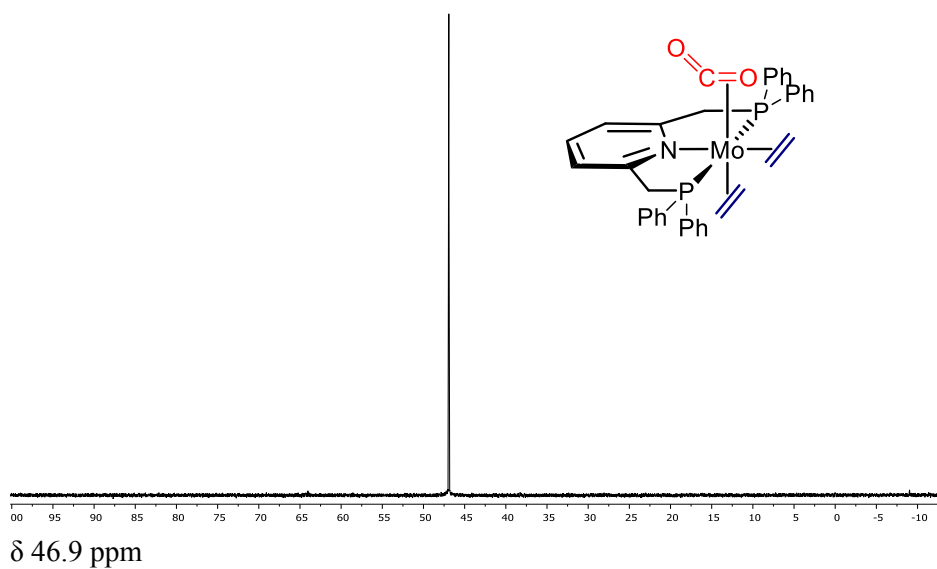
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3a** (125 MHz, THF-d_8)

δ 42.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 11$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$), 43.8 (s, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 50.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, $\text{CH}_{2\text{etileno}}$), 121.3 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 5$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom-pir}}$), 127.4 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, CH_{arom}), 127.6 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, CH_{arom}), 128.6 (s, CH_{arom}), 131.3 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, CH_{arom}), 133.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 4$ Hz, CH_{arom}), 135.9 (s, $\text{CH}_{\text{arom-pir}}$), 138.4 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 13$ Hz, C_{qarom}), 139.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 21$ Hz, C_{qarom}), 160.0 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6$ Hz, $\text{C}_{\text{qarom-pir}}$), 200.8 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 14$ Hz, CO_2).

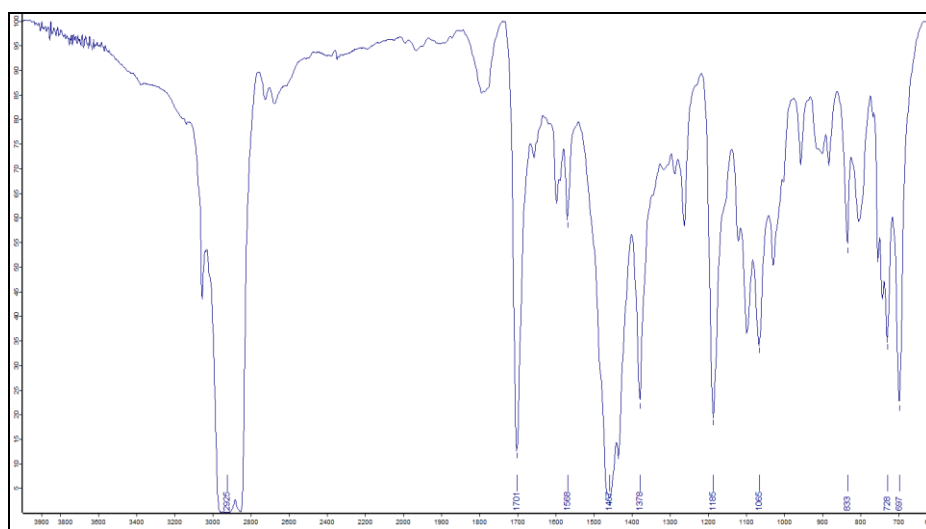
*Espectro de RMN HSQC de **3a** (THF- d_8).*



*Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de **3a** (202.4 MHz, THF- d_8).*

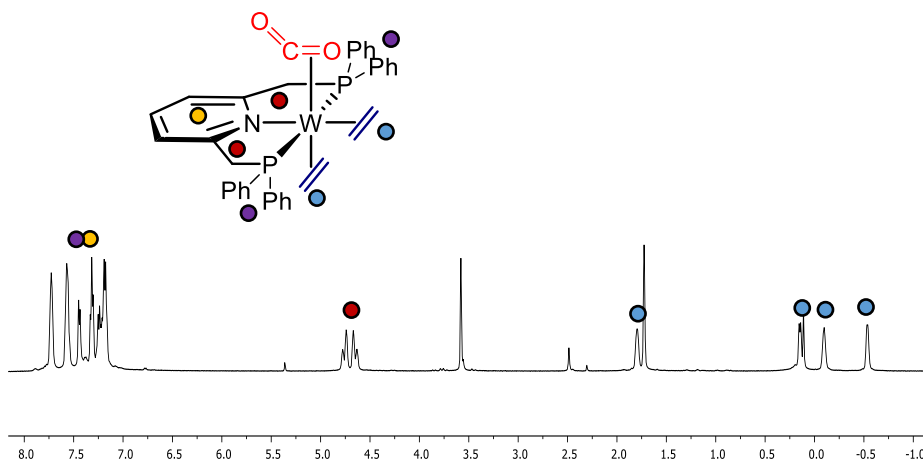


Espectro de Infrarrojo de 3a (nujol)



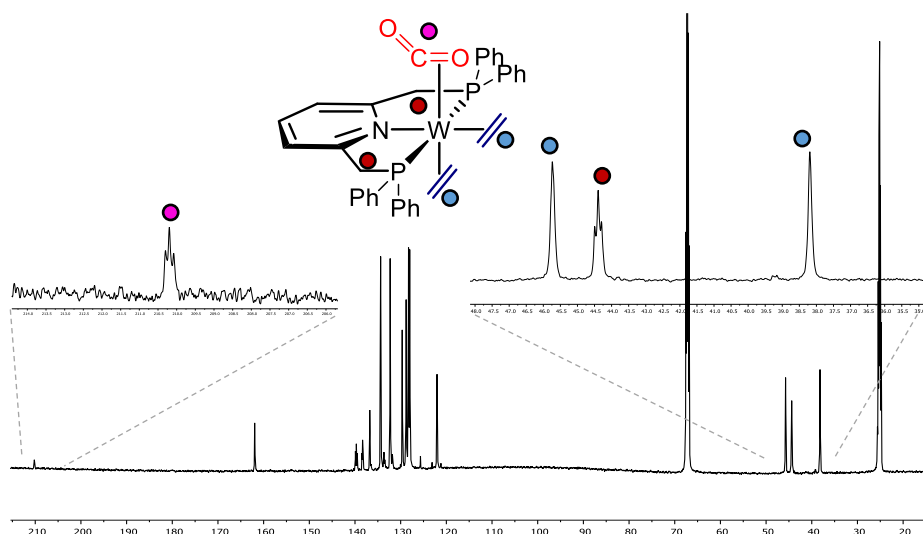
IR(nujol): $\nu(\text{CO}_2)$, 1701 cm^{-1}

Espectro de RMN de ¹H de **3b** (500 MHz, THF-d₈).

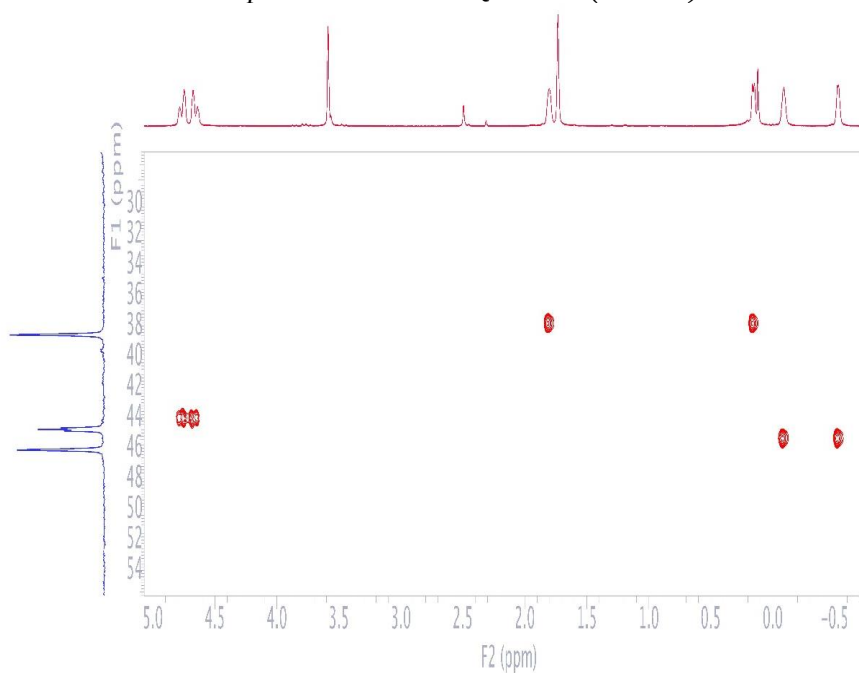
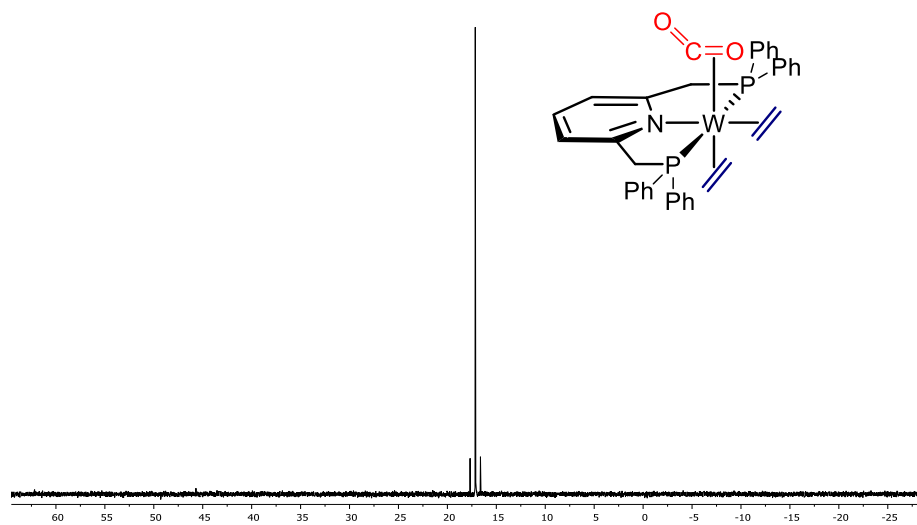


δ -0.53 (sa, 2H, CH₂tileno), -0.01 (sa, 2H, CH₂tileno), 0.15 (d, 2H, ³J_{H-P} = 8 Hz, CH₂tileno), 1.8 (sa, 2H, CH₂tileno), 4.01 (dd, 4H, ²J_{H-P} = 18 Hz, CH₂-P), 7.16-7.31 (m, 23H, CH_{arom}, arom-pir).

Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de **3b** (125 MHz, THF-d₈)

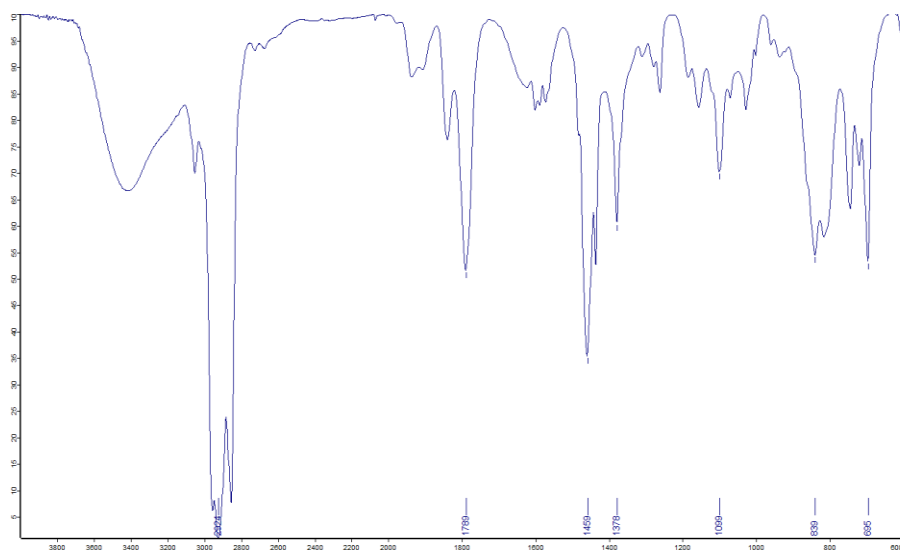


δ 37.8 (t, J_{C-P} = 11 Hz, CH₂-P), 44.0 (s, CH₂tileno), 45.4 (t, ²J_{C-P} = 4 Hz, CH₂tileno), 121.7 (t, ³J_{C-P} = 5 Hz, CH_{arom-pir}), 127.6 (t, ³J_{C-P} = 4 Hz, CH_{arom}), 127.9 (t, ³J_{C-P} = 4 Hz, CH_{arom}), 129.3 (s, CH_{arom}), 131.9 (t, ²J_{C-P} = 4 Hz, CH_{arom}), 134.0 (t, ²J_{C-P} = 4 Hz, CH_{arom}), 136.4 (s, CH_{arom-pir}), 138.0 (t, ²J_{C-P} = 15 Hz, C_{qarom}), 139.3 (t, ²J_{C-P} = 25 Hz, C_{qarom}), 161.6 (t, ²J_{C-P} = 5 Hz, C_{qarom-pir}), 210.2 (t, ²J_{C-P} = 14 Hz, CO₂).

Espectro de RMN HSQC de **3b** (THF- d_8).Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **3b** (202.4 MHz, THF- d_8).

δ 17.5 ppm ($J_{\text{P-W}} = 107$ Hz).

Espectro de Infrarrojo de 3b (nujol)



IR(nujol): $\nu(CO_2)$, 1789 cm^{-1} .

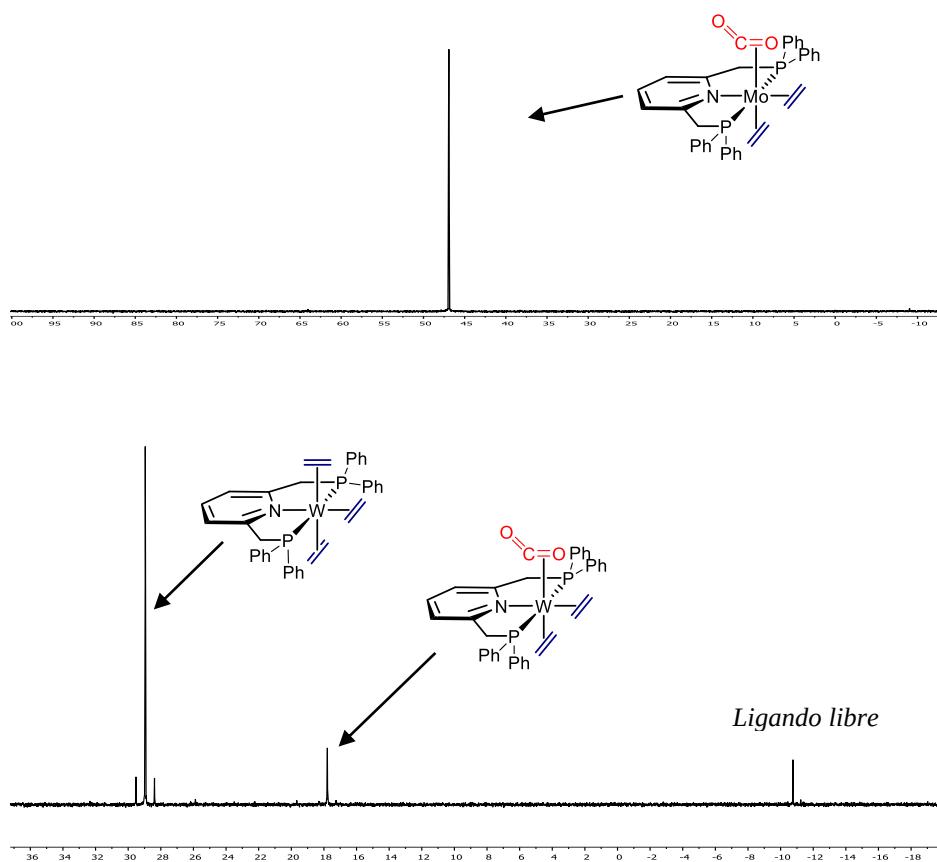
4.5. Procedimiento general para la realización de las reacciones en estado sólido.

En la caja seca se preparó una muestra de RMN de **1a,b** en un tubo que soporta presiones moderadas (10 mg, 0.015 mmol de **1a**; 10 mg, 0.013 mmol de **1b**). A continuación, se cerró el tubo, se sacó de la caja seca y se conectó a la línea de vacío para realizarle varios ciclos de vacío/argón para eliminar totalmente la atmósfera de nitrógeno. Una vez bajo argón se conectó el tubo de RMN a una botella de dióxido de carbono, y se cargó de 4 atm de presión, dejándolo durante 24 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, el tubo se despresurizó y se conectó a la línea de vacío bajo argón, y se añadieron 0.6 mL de C_6D_6 , que disolvieron todo el sólido, analizándose a continuación mediante espectroscopía de RMN.



Tubo de RMN de presión empleado en estos experimentos.

*Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del producto obtenido en la reacción de **1a,b** en estado sólido con CO₂ tras 24h (202.4 MHz, C₆D₆).*



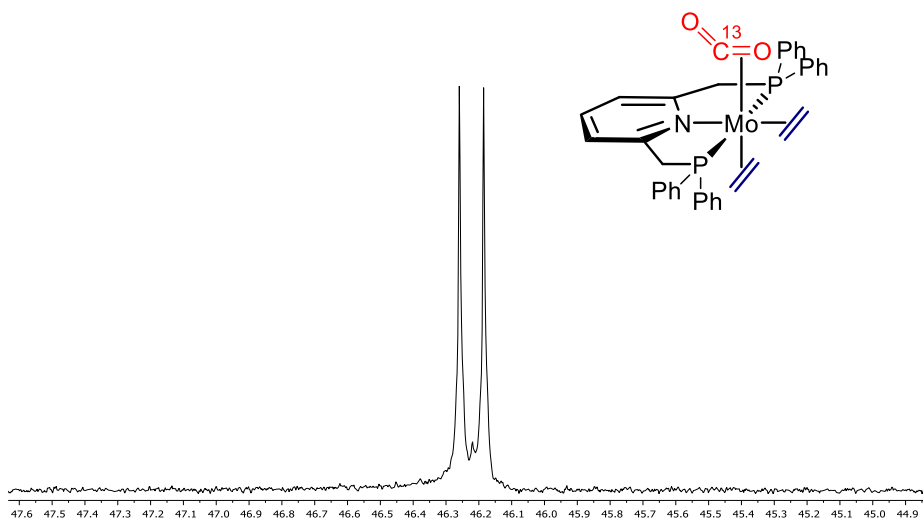
4.6. Preparación de los complejos **3^a**, **b** (100% de $^{13}\text{CO}_2$).

En un matraz de 250 mL de 3 bocas equipado con agitador magnético, un embudo de adición lenta y dos llaves, se colocó $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ (0.5 g, 2.5 mmol, 100 % enriquecido en ^{13}C). Este sistema (vide infra) se conectó por una de las llaves a una columna equipada con tamiz molecular activado, que a su vez se conectaba con un tubo de Schlenk en el que previamente se colocó el complejo **1a**, **b** (0.2 g, 0.3 mmol de **1a**; 0.2 g, 0.26 mmol de **1b**) en una disolución de tolueno (20 mL). Al sistema se le hicieron varios ciclos de vacío-argón por la llave conectada a la línea de vacío en el tubo de Schlenk, y se le dejó bajo vacío parcial antes de comenzar a añadir desde el embudo de adición lenta una disolución de 1 mL de H_2SO_4 concentrado en 10 mL de H_2O . El tubo de Schlenk se sumergió en un baño de N_2 líquido antes de abrir el embudo. Al añadir gota a gota la disolución ácida sobre el carbonato de bario, se observa la formación de gas y la aparición de un sólido de color blanco correspondiente a $^{13}\text{CO}_2$ sólido en el tubo de Schlenk. A los dos minutos el tubo de Schlenk se desconectó del sistema, cambiando la llave por un septum, y un globo vacío, y se sacó del baño de N_2 líquido. Conforme aumentó la temperatura, el globo se fue llenando. Una vez a temperatura ambiente, la disolución se dejó durante 12h a dicha temperatura, tiempo en el que se forman cristales marrones de **3a** con un rendimiento del 57%. Para el complejo **1b** se procedió a calentar a 80 °C durante 4h, generándose cristales marrones del complejo **3b** con un 40% de rendimiento.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(^{13}\text{CO}_2)\text{PNP } \mathbf{3}^*\mathbf{a}$

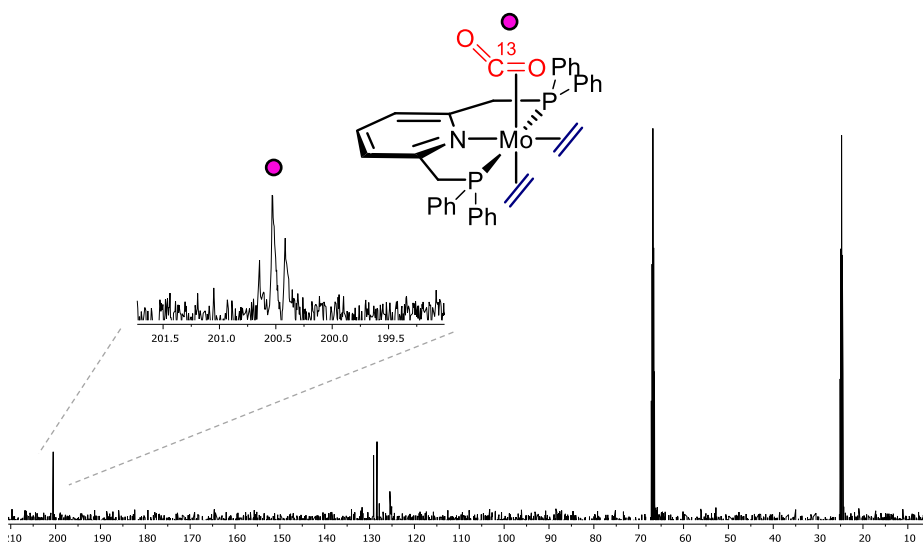
(202.4 MHz, THF-*d*₈).



δ 46.2 ppm (d, $^2J_{\text{P-C}} = 15$ Hz)

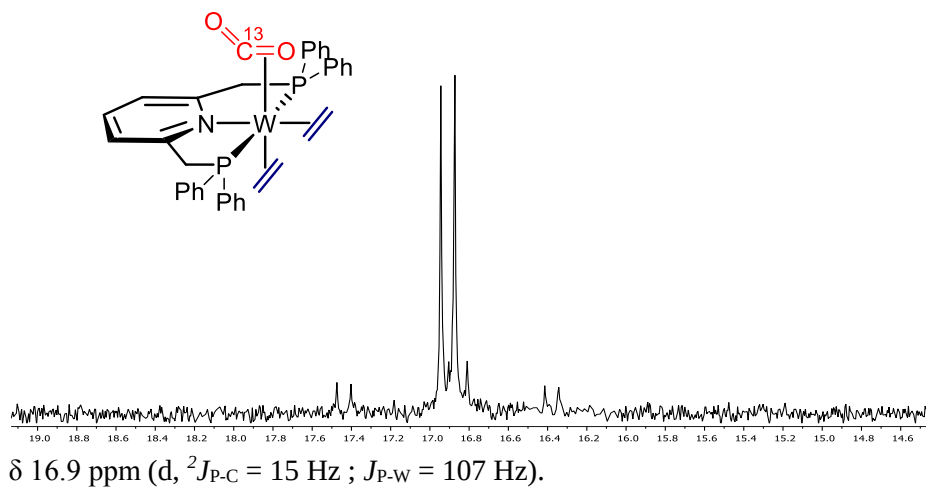
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Mo}(^{13}\text{CO}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PNP } \mathbf{3}^*\mathbf{a}$

(125 MHz, THF-*d*₈)

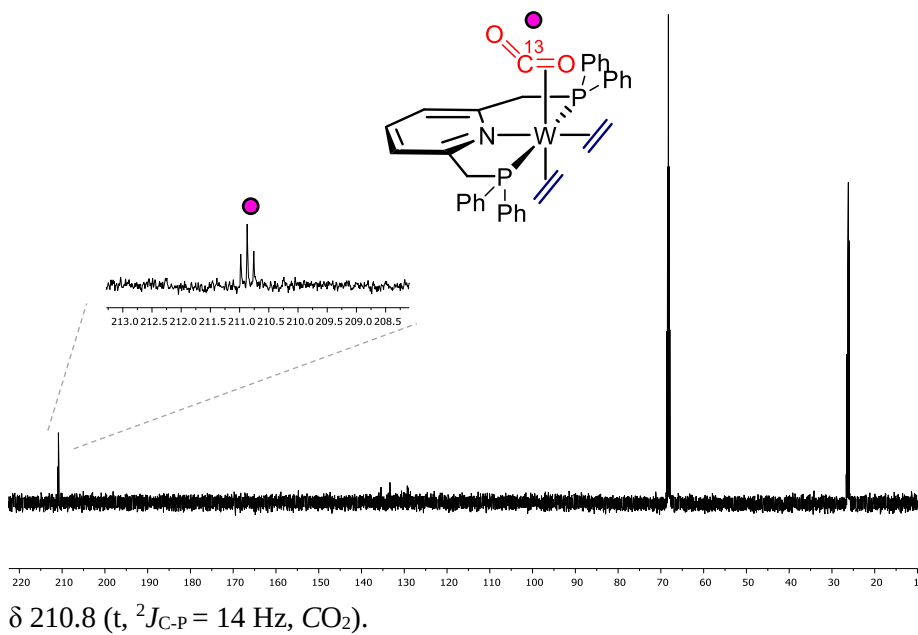


δ 200.5 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 14$ Hz, CO₂)

*Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(^{13}\text{CO}_2)\text{PNP } \mathbf{3^*a}$
(202.4 MHz, THF-d_8).*



*Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{W}(^{13}\text{CO}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PNP } \mathbf{3^*b}$
(125 MHz, THF-d_8)*

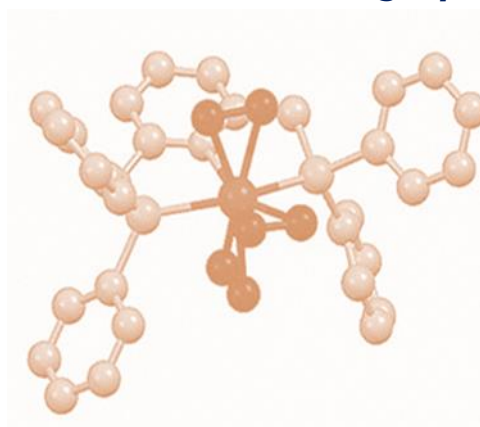


4.7. Experimentos realizados para inducir el acoplamiento entre dióxido de carbono y etileno de los complejos **3*a** y **3*b**.

Todas las reacciones se llevaron a cabo a escala de RMN empleando los complejos **3*a** o **3*b** (0.015 mmol, **3*a**; 0.013 mmol, **3*b**) usando 0.6 mL de disolvente deuterado bajo argón. Las condiciones empleadas se recogen en la siguiente Tabla:

Complejo	Disolvente	Temperatura	Presión	Tiempo
3*a	THF-d ₈	60°C, 80°C, 90°C	Ar	2h
3*a	C ₆ D ₆	60°C, 80°C, 90°C	Ar	2h
3*a	Tolueno-d ₈	60°C, 80°C, 90°C	Ar	2h
3*a	THF-d ₈	60°C, 80°C, 90°C	1:1, etileno:CO ₂	6h
3*a	C ₆ D ₆	60°C, 80°C, 90°C	1:1, etileno:CO ₂	6h
3*a	Tolueno-d ₈	60°C, 80°C, 90°C	1:1, etileno:CO ₂	6h
3*a	THF-d ₈	60°C, 80°C, 90°C	2-4 atm CO ₂	12h
3*a	C ₆ D ₆	60°C, 80°C, 90°C	2-4 atm CO ₂	12h
3*a	Tolueno-d ₈	60°C, 80°C, 90°C	2-4 atm CO ₂	12h
3*b	THF-d ₈	100°C, 120°C	Ar	12h
3*b	Tolueno-d ₈	100°C, 120°C	Ar	12h
3*b	THF-d ₈	100°C, 120°C	1:1, etileno:CO ₂	24h
3*b	Tolueno-d ₈	100°C, 120°C	1:1, etileno:CO ₂	24h
3*b	THF-d ₈	100°C, 120°C	2-4 atm CO ₂	24h
3*b	Tolueno-d ₈	100°C, 120°C	2-4 atm CO ₂	24h

5. Bibliografía



-
1. Ohara, T.; Sato, T.; Shimizu, N.; Prescher, G.; Schwind, H.; Weiberg, O.; Marten, K.; Greim, H. (2003). In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, ed. (Wiley-VCH Verlag).
 2. Mori, H.; Müller, A. H. E. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1403–1439.
 3. (a) Teles, J. H.; Hermans, I.; Franz, G.; Sheldon, R. A. (2015). In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, ed. (Wiley-VCH Verlag). (b) Campbell, W. E.; McDaniel, E. L.; Reece, W. H.; Williams, J. E.; Young, H. S. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1970**, 9, 325–334. (c) Landi, G.; Lisi, L.; Russo, G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, 239, 172–179.
 4. Samel, U. R.; Kohler, W.; Gamer, A. O.; Keuser, U.; Yang, S. T.; Jin, Y.; Lin, M.; Wang, Z. Q. (2014) In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers, ed. (Wiley-VCH Verlag).
 5. Brooks, R. E.; Gresham, W. F.; Hardy, J. V. E.; Lupton, J. M. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, 9, 2004–2007.
 6. Alper, H.; Woell, J. B.; Despeyroux, B.; Smith, D. J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 21, 1270–1271.
 7. Goedheijt, M. S.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. *M. Chem. Commun.* **1998**, 22, 2431–2432.
 8. Reppe, W.; Kröper, H. German patent 848355 (1952).
 9. Angely, F.; Sgamellotti, A. *Organometallics* **2000**, 19, 4104–4116.
 10. Wang, X.; Wang, H.; Sun, Y. *Chem. Rev.* **2017**, 3, 211–228.
 11. Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510–8537.
 12. Gomes, C. D. N.; Jacquet, O.; Villiers, C.; Thury, P.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 187–190.
 13. Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; Beller, M. *Nat. Commun.* **2014**, 6, 5933–5948.
 14. Hoberg, H.; Schaefer, D. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, C28–C30.

15. (a) Hoberg, H.; Ballesteros, A.; Sigan, A.; Jegat, C.; Milchereit, A. *Synthesis* **1991**, 395–398. (b) Hoberg, H.; Schaefer, D. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, C51–C53. (c) Hoberg, H.; Peres, Y.; Krüger, C.; Tsay, Y. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 771–773. (d) Graham, D. C.; Mitchell, C.; Bruce, M. I.; Metha, G. F.; Bowie, J. H.; Buntine, M. A. *Organometallics* **2007**, 26, 6784–6792.
16. (a) Fischer, R.; Langer, J.; Görls, H.; Malassa, A.; Walther, D.; Vaughan, G. *Chem. Commun.* **2006**, 23, 2510–2512. (b) Walther, D.; Dinjus, E.; Sieler, J.; Andersen, L.; Lindqvist, O. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 99–107. (c) Walther, D.; Bräunlich, G.; Kempe, R.; Sieler, J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 109–119.
17. Lejkowski, M. L.; Lindner, R.; Kageyama, T.; Bodizs, G. E.; Plessow, P. N.; Müller, I. B.; Schäfer, A.; Rominger, F.; Hofmann, P.; Futter, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14017–14025.
18. Huguet, N.; Jevtovikj, I.; Gordillo, A.; Lejkowski, M. L.; Lindner, R.; Bru, M.; Khalimon, A.Y.; Rominger, F.; Schunk, S. A.; Hofmann, P.; Limbach, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 16858–16862.
19. Stieber, S. C. E.; Huguet, N.; Kageyama, T.; Jevtovikj, I.; Ariyananda, P.; Gordillo, A.; Schunk, S. A.; Rominger, F.; Hofmann, P.; Limbach, M. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10907–10909.
20. Álvarez, R.; Carmona, E.; Cole-Hamilton, D. J.; Galindo, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Poveda, M. L.; Ruíz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5529–5531.
21. Schubert, G.; Pápai, I. J.; *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14847–14858.
22. Bernskoetter, W. H.; Tyler, B.T. *Organometallics* **2011**, 30, 520–527.
23. Zhang, Y.; Hanna, B. S.; Dineen, A.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H. *Organometallics* **2013**, 32, 3969–3979.
24. Wolfe, J. M.; Bernskoetter, W. H. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10763–10768.
25. Al-Ghamdi, M.; Vummaleti, S. V. C.; Falivene, L.; Pasha, F. A.; Beetsra, D. J. *Organometallics* **2017**, 36, 1107–1112.

-
26. Cohen, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1985**, *4*, 1006–1014.
27. Alt, H. G.; Denner, C. E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 53–60.
28. Hessen, B.; Meetsma, A.; Van Bolhuis, F.; Teuben, J. H.; Helgesson, G.; Jagner, S. *Organometallics* **1990**, *9*, 1925–1936.
29. Aresta, M.; Quaranta, E. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 215–221.
30. Knopf, I.; Courtemanche M. A.; Cummins, C. C. *Organometallics* **2017**, *36*, 4834–4843.
31. Hoberg, H.; Jenni, K. Angermund K.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 153–155.
32. Rummelt, S. M.; Zhong, H.; Korobkov I.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11589–11593.
33. Van Koten, G. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681–1694.
34. (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781. (b) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857. (c) van der Ploeg, A. F. M. J.; van Koten, G.; Brevard, C. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2878–2881. (d) Albrecht, M.; Gossage, R. A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1431–1445. (e) Albrecht, M.; Schlupp, M.; Bargón, J.; van Koten, G. *Chem. Commun.* **2001**, 1874–1875. (f) van der Boom, M.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
35. (a) Nelson, S. M.; Dahlhoff, W. V. *J. Chem. Soc. A* **1971**, *13*, 2184–2190. (b) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024. (c) van Koten, G.; Timmer, K.; Noltes, J. G.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 250–252. (d) Creaser, C. S.; Kaska, W. C. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, L325–L326. (e) Rimml, H.; Venanzi, L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6–C7.
36. van der Vlugt, J. I.; Reek, J. N. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832–8846.
37. Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, W. H.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 4026–4023.

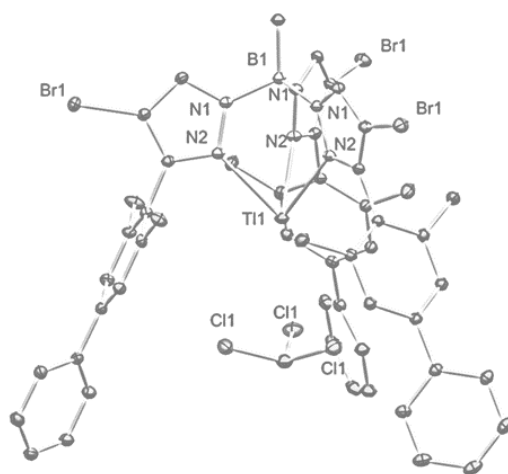
38. Ben-Ari, E.; Gandelman, M.; Rozenberg, H.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4714–4715.
39. van der Vlugt, J. I.; Pidko, E. A.; Vogt, D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Meetsma, A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4442–4444.
40. Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y.; *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120–125.
41. Pastor, A.; Montilla, F.; Galindo, A. *Adv. Organomet. Chem.* **2017**, *68*, 1–91.
42. Aresta, M. *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2016).
43. Aresta, M.; Nobile, C. F.; Albano, V.G.; Forni, E.; Manassero, M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 636–637.
44. (a) Álvarez, R.; Carmona, E.; Poveda, M. L.; Sánchez-Delgado, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2731–2732. (b) Álvarez, R.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Marín, J. M.; Monge, A.; Poveda, M. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1326–1327.
45. Gambarotta, S.; Arena, F.; Floriani, C.; Zanazzi, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5082–5092.
46. Calabrese, J. C.; Herskovitz, T.; Kinney, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5914–5915.
47. Castro-Rodriguez, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Science* **2014**, *305*, 1757–1759.
48. Lam, O. P.; Anthon, C.; Meyer, K. *Dalton Trans.* **2009**, *44*, 9677–9691.
49. Arashiba, K.; Sasaki, K.; Kuriyama, S.; Miyake, Y.; Nakanishi, H.; Nishibayashi, Y. *Organometallics* **2012**, *31*, 2035–2041.
50. (a) Carmona, E.; Marín, J. M.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3014–3022; (b) Carmona, E.; Galindo, A.; Poveda, M. L.; Rogers, R. D. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4033–4039.
51. Carmona, E.; Hughes, A. K.; Muñoz, M. A.; O'Hare, D. M.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9210–9218.

-
52. Kim, E.; Odom A. L.; Cummins. C. C.; *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 278, 103-107.
53. Cochran, B. M.; Michael, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2786-2792.

Capítulo II

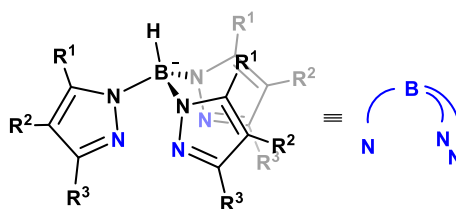
*Nuevos ligandos trispirazolilborato voluminosos y
sus complejos de cobre y plata*

1. Introducción



1.1 Ligandos de tipo polipirazolilboratos.

A mediados de los años 60 Trofimenko desarrolló una nueva familia de ligandos denominados hidrottris(pirazolil)boratos (Tp^x),¹ que desde entonces han experimentado un constante aumento en lo que a número de ejemplos se refiere. Estos ligandos se han empleado con éxito en la química de coordinación y la química organometálica, así como en catálisis homogénea.² La principal característica de estos ligandos es su versatilidad: formados por tres anillos de pirazol unidos a un boro (Figura 1), los distintos sustituyentes del pirazol proporcionan un número de combinaciones casi infinito. Además, la selección de dichos sustituyentes modula las propiedades electrónicas y estéricas del centro metálico al que se unen. Esta unión puede ser κ^3 -, κ^2 -, κ^1 - o incluso κ^0 , actuando como contraión de un complejo de metal de transición (Figura 1).³ Cuando los tres anillos se coordinan al centro metálico, el sustituyente R^3 es el principal responsable del tamaño del volumen libre alrededor del centro metálico, una característica de gran importancia en lo que a su efecto en la reactividad se refiere.^{2,3}



Ligandos Hidrotrispirazolilborato (Tp^x)

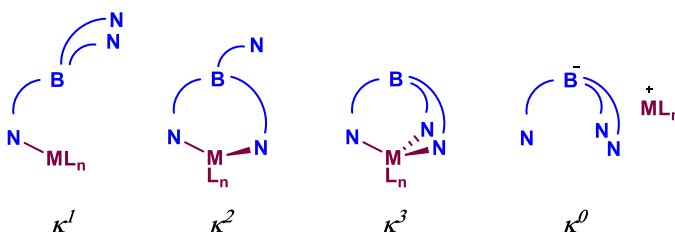


Figura 1. Ligandos de tipo hidrotrispirazolilborato (Tp^x) y sus modos de coordinación.

La cuantificación del efecto estérico de los ligandos Tp^x cuando se coordina a un metal puede realizarse sobre dos parámetros (Figura 2): el ángulo cónico ($360-\alpha$) y el ángulo de cuña (β).² Estos parámetros se definieron por analogía con otros empleados para medir el tamaño de ligandos como las fosfinas,⁴ los carbenos N-heterocíclicos⁵ o los ligandos de tipo ciclopentadienilo (Figura 2).⁶ Para las fosfinas, el ángulo cónico se define a partir de un cono delimitado por el centro metálico y los sustituyentes del átomo de fósforo (Figura 2a). Para los ligandos de Cp se usa una definición bastante similar, con los sustituyentes del anillo Cp limitando el hipotético cono (Figura 2b). En el caso de los ligandos de NHC, se usa el término $\%V_{Bur}$, que es la fracción de una esfera centrada en el metal que ocupa el ligando NHC (Figura 2c). Para los ligandos hidrottris(pirazolil)borato, el ángulo cónico se define a partir de un cono generado por el metal y los tres sustituyentes R^3 (Figura 2d), mientras que el ángulo de cuña depende de la separación entre los grupos R^3 vecinos (Figura 2e).²

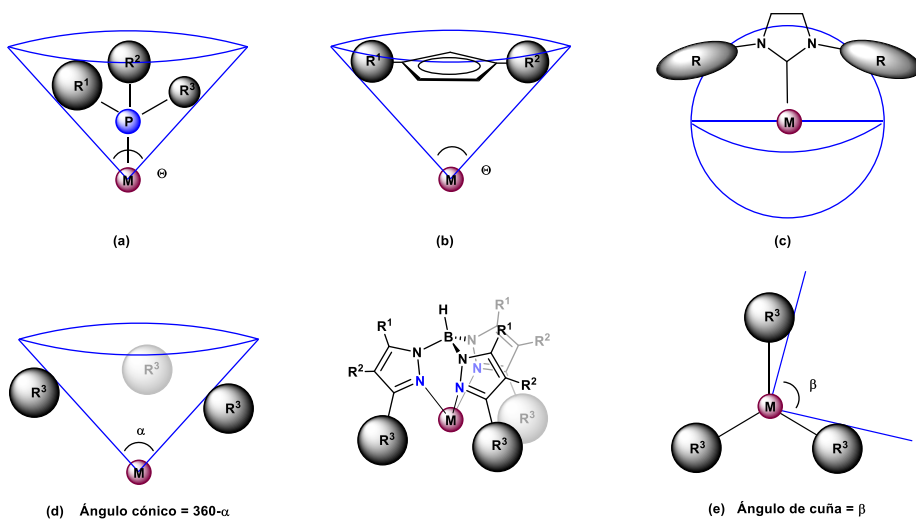


Figura 2. Cuantificación del volumen de ligandos (a) fosfina, (b) ciclopentadienilo, (c) NHC y (d,e) hidrottrispirazolilboratos.

Los ángulos cónico y de cuña matizan el hueco alrededor del centro metálico disponible para reactividad entre ligandos o con reactivos externos.

Así, cuanto más pequeño sea el ángulo cónico y más pequeño el ángulo de cuña, menor será la cavidad catalítica del complejo. Por el contrario, una combinación de ángulo de cónico grande y ángulo de cuña grandes proporciona un hueco igualmente grande.

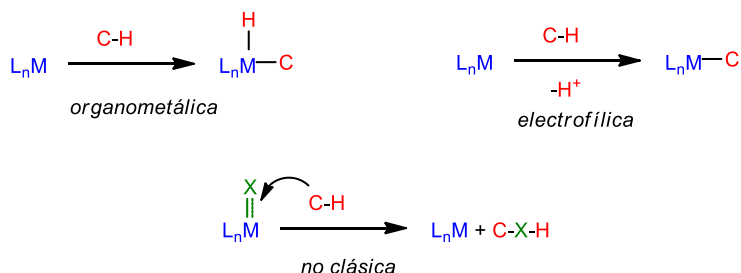
Las mediciones anteriores del volumen de los ligandos, cuando se coordinan con complejos metálicos, generalmente se obtienen a partir de datos estructurales en el estado sólido y, por lo tanto, los valores dependen del metal y otros ligandos unidos al mismo. Sin embargo, en el caso de los ligandos Tp^x , los sustituyentes R^3 pueden sufrir algún proceso fluxional (p. ej., giro) que puede suponer que la información extraída de dichos datos conduzca a conclusiones erróneas. Más adelante en este apartado se expondrá una nueva medida de la voluminosidad de los ligandos Tp^x en disolución que ha sido recientemente desarrollada en nuestro grupo de investigación.⁷

1.2. Funcionalización de enlaces C-H de hidrocarburos no activados

Los hidrocarburos son materias primas abundantes, baratas y de fácil acceso. Sin embargo, su uso en síntesis química es muy limitado.⁸ Su principal aplicación es la producción de energía por combustión y, en el caso del metano, la preparación de gas de síntesis (syngas), una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono usada en la preparación de metanol. Los alcanos son hidrocarburos sin ningún grupo activante, que solo presentan enlaces saturados carbono-hidrogeno. La limitación que presentan los alcanos para su funcionalización es su gran inercia química, derivada de su alta energía de disociación (desde 95 kcal mol⁻¹ del ciclopentano hasta 105 kcal mol⁻¹ del metano)⁹ y la baja polarización de los enlaces C-H que obliga al uso de condiciones drásticas para funcionalizarlos de forma efectiva.

El empleo de complejos de los metales de transición ha permitido desarrollar diversos tipos de activación de los enlaces carbono-hidrógeno de hidrocarburos.⁸ Existen tres rutas generales para activar estos enlaces con la participación de metales: la activación organometálica, la activación

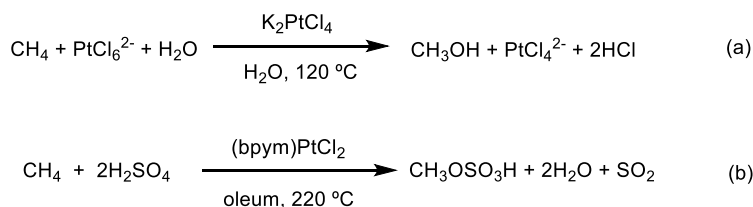
electrofílica y la activación no clásica. Las diferencias entre las tres rutas radica en el mecanismo por el cual se activa el enlace C-H (Esquema 1).



Esquema 1. Rutas de activación de enlaces C-H empleando complejos metálicos.

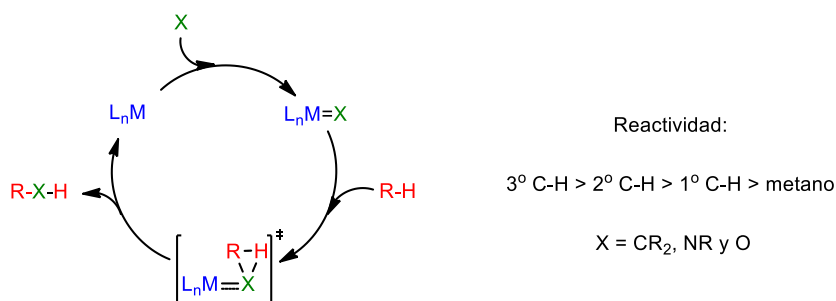
En la activación organometálica suele producirse la formación de dos nuevos enlaces M-C y M-H, o al menos del primero. Generalmente esta formación supone una estabilidad termodinámica que confiere a los productos una alta estabilidad y hace muy difícil que tengan lugar transformaciones posteriores que conduzcan a la funcionalización neta del alcano.¹⁰ No obstante, existen algunos ejemplos en los que se ha podido activar metano mediante este tipo de activación.¹¹

La activación electrofílica fue descubierta por Shilov y colaboradores a finales de la década de los 60 del siglo pasado.¹² Usando platino tanto como centro activante como oxidante (Esquema 2a), este grupo pudo oxidar metano a metanol. Estos trabajos sirvieron de base a Periana para desarrollar el Proceso Catalytica (Esquema 2b), aún hoy el más eficiente (aunque lejos de ser viable industrialmente) para la oxidación de metanol a bisulfato de metilo, un precursor del metanol.¹³



Esquema 2. Activación de metano mediante procesos de activación electrofílica.

Las reacciones anteriores suelen precisar condiciones drásticas de reacción, debido a la ya mencionada estabilidad de los enlaces metal-carbono formados. Ese es el origen del desarrollo de rutas que eviten la formación de los mismos, en las que el enlace C-H interaccione con un ligando, y no con el metal, en lo que se ha denominado la activación no clásica (o de esfera externa, Esquema 3). Una de las estrategias consiste en la generación de un fragmento insaturado $M=X$, donde X puede ser un grupo carbeno, nitreno u oxo, de naturaleza electrofílica, que interacciona con el enlace C-H, que actúa como nucleófilo.⁸ La tendencia general de reactividad de estas reacciones suele seguir el orden C-H terciario > C-H secundario > C-H primario > metano. En el caso de enlaces C-H de alcanos, son aún escasos los metales descritos que verifican este proceso, entre los que se encuentran cobre, plata, oro, rodio, hierro, rutenio y zinc.¹⁴

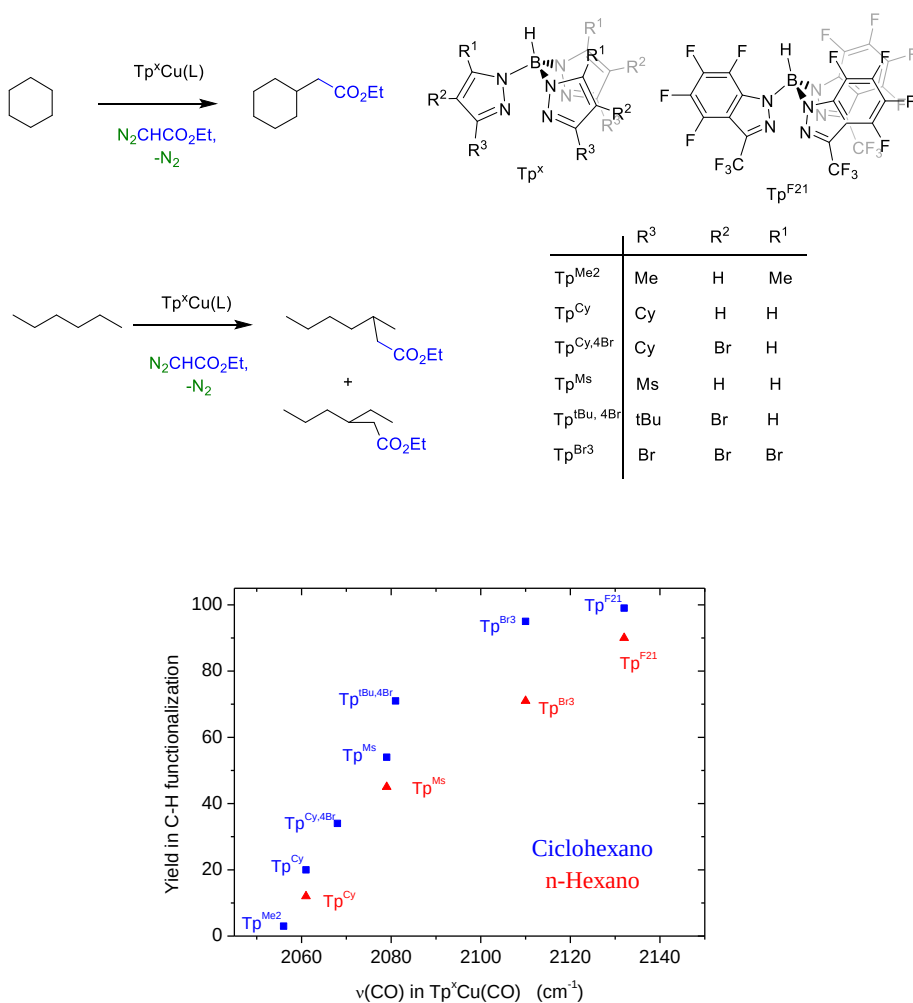


Esquema 3. Activación no clásica de enlaces C-H mediante inserción de carbenos, nitrenos u oxo.

1.3. Reacciones de inserción de carbenos en enlaces C-H de alcanos

La funcionalización de los enlaces C-H de alcanos, que presentan una baja nucleofilia, requieren electrófilos fuertes. Por ello, esta estrategia precisa del diseño y síntesis de complejos metálicos electrofílicos, de baja densidad electrónica en el metal. En trabajos precedentes de este grupo de investigación empleando complejos Tp^xCuL como catalizadores para la funcionalización de alcanos mediante esta metodología se ha establecido una correlación entre la actividad catalítica y la densidad electrónica en el metal, medida ésta a través de datos de espectroscopia infrarroja de los correspondientes complejos

$Tp^*Cu(CO)$ (Esquema 4).¹⁵ A partir de este conocimiento se han podido diseñar familias de catalizadores cada vez más electrofílicos de tal suerte que



Esquema 4. Correlación entre la densidad electrónica del centro metálico y la actividad catalítica en la funcionalización de ciclohexano y hexano.

se pudo alcanzar la funcionalización del hidrocarburo menos reactivo: el metano.¹⁶

La Figura 3 muestra el camino de reacción, propuesto a partir de estudios de DFT, para la funcionalización de metano mediante la inserción catalítica de carbenos: $CHCO_2Et$ con catalizadores de plata y empleando diazoacetato de

etilo (EDA, $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$) como fuente del carbeno.¹⁷ En el caso que se muestra, el catalizador contiene un ligando de tipo trisindazolilborato perfluorado. La reacción tiene lugar a través del intermedio plata-carbeno **I4**, que interacciona con el enlace C-H a través de su carbono carbénico, para posteriormente originar la formación del producto, propionato de etilo, en un sólo paso irreversible. La etapa determinante de la velocidad es la formación del carbeno, y es independiente del enlace C-H que se vaya a funcionalizar. Asimismo, la formación de productos, cuando estén disponibles varios enlaces C-H, tiene lugar bajo control cinético, a la vista de la diferencia de energía entre **TS2** y los productos.

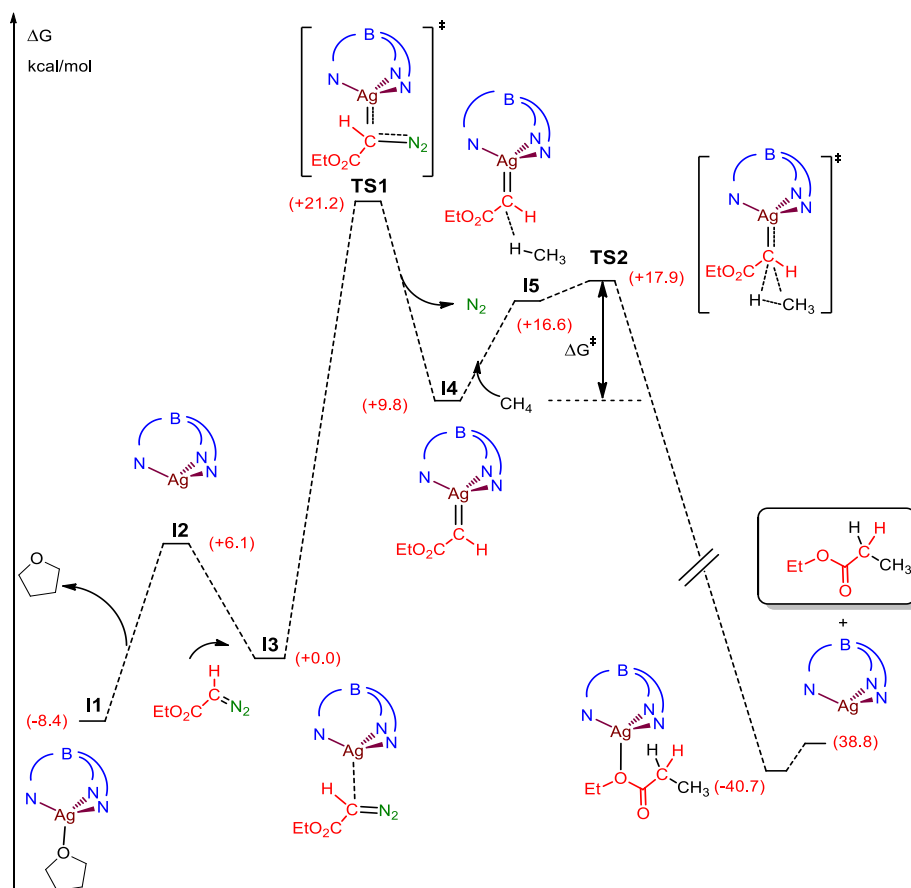


Figura 3. Camino de reacción calculado para la funcionalización de metano mediante inserción de carbenos desde EDA con catalizadores de plata.

Ya se ha mencionado que el orden de reactividad observado en este tipo de transformaciones deja a los enlaces C-H primarios como los menos favorecidos. Ello contrasta con el interés de los mismos desde un punto de vista industrial, ya que los compuestos lineales suelen presentar un mayor número de aplicaciones.¹⁸ Por ello, el diseño de catalizadores selectivos hacia la inserción selectiva de carbenos en enlaces C-H primarios constituye un reto en el área de trabajo en la que se imbrica este capítulo de la presente Tesis Doctoral.

La Figura 4 muestra las barreras energéticas calculadas para la interacción del intermedio metalacarbénico y los enlaces C-H de alcanos,¹⁹ que coincide con el orden de reactividad ya comentado. Conviene señalar que los trabajos existentes en la bibliografía muestran un aumento en la proporción de los productos derivados de la funcionalización de los enlaces C-H primarios cuando aumenta la electrofilia del centro metálico.^{14,15} No obstante, ello se debe a una bajada de todas las barreras, que puede incluso llegar a ser nula para enlaces secundarios o terciarios.

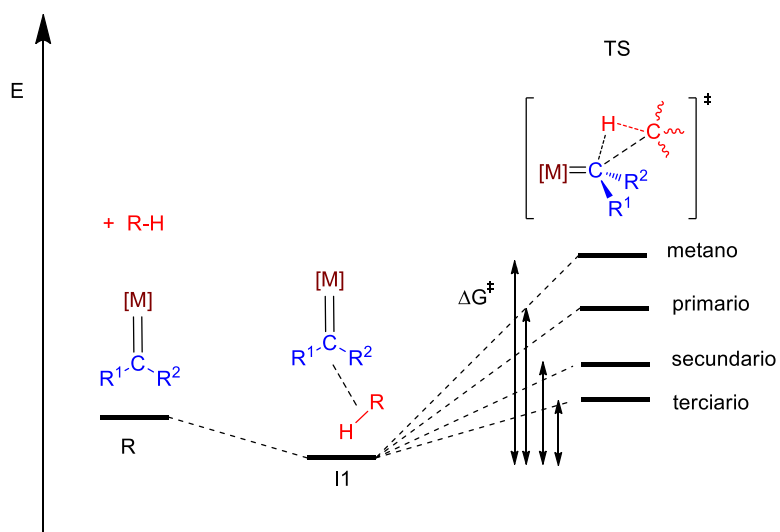


Figura 4. Estado de transición y barreras relativas de activación en la reacción de inserción de carbenos en enlaces C-H.

Hasta el momento, los únicos ejemplos descritos que alcanzan regioselectividades muy altas para la funcionalización de enlaces primarios están basados en rodio, y requieren aril diazoacetatos no comerciales.²⁰ Por el contrario, las regioselectividades descritas para la funcionalización de enlaces primarios con diazoacetato de etilo como fuente del carbeno son aún moderadas (inferior al 50% con hexano),²¹ a pesar de que el EDA se emplea a nivel industrial.

1.4. Escala de voluminosidad de ligandos trispirazoliborato a partir de reacciones de funcionalización de enlaces C-H.

Recientemente nuestro grupo de investigación ha definido⁷ un parámetro estérico SP_R que permite la comparación del tamaño de los huecos catalíticos en complejos que contengan la unidad $Tp^x Cu$. A diferencia de las mediciones de los ángulos cónico y de cuña, que corresponden a posiciones fijas en el estado sólido, este parámetro permite evaluar el hueco catalítico en

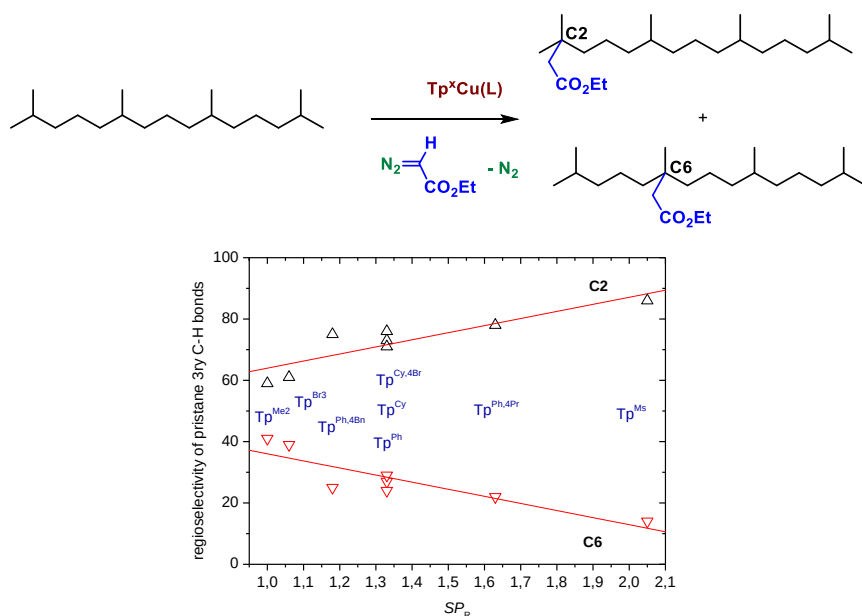
Tabla 1. Determinación del parámetro SP_R

$$SP_R = \frac{[\%P_2/\%P_3]_{Tp^x}}{[\%P_2/\%P_3]_{Tp^{Me2}}}$$

$Tp^x Cu$	R^1	R^2	R^3	% P_2	% P_3	SP_R
$Tp^{Me2}Cu$	Me	H	Me	75	25	1,00
$Tp^{Br3}Cu$	Br	Br	Br	76	24	1,06
$Tp^{Ph,4Br}Cu$	H	CH_2Ph	Ph	78	22	1,18
$Tp^{Cy}Cu$	H	H	Cy	80	20	1,33
$Tp^{Cy,4Br}Cu$	H	Br	Cy	80	20	1,33
$Tp^{Ph}Cu$	H	H	Ph	80	20	1,33
$Tp^{Ph,4Pr}Cu$	H	nPr	Ph	83	17	1,63
$Tp^{Ms}Cu$	H	H	2,4,6-	86	14	2,05

disolución. Para ello se emplea la reacción de funcionalización de hexano con EDA en presencia de complejos de cobre Tp^xCu , y se comparan las proporciones de productos derivados de la funcionalización de los dos tipos de enlaces C-H secundarios. Dado que ambos tienen una energía de enlace muy similar, la diferencia del grado de funcionalización debe venir influenciada principalmente por el hueco catalítico definido por el ligando Tp^x . La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos experimentalmente con una serie de complejos. El parámetro SP_R se define como el cociente $[\%P_2/\%P_3]_{Tp^x}/[\%P_2/\%P_3]_{Tp^{Me_2}}$, ya que se toma el derivado de Tp^{Me_2} como referencia, obteniéndose una escala en el rango 1-2.05 para SP_R .

Para comprobar la utilidad de esta escala se realizó un estudio con pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) como sustrato y EDA, empleando los catalizadores de cobre que se muestran en la Tabla 1. En este caso, las dos únicas posiciones que se funcionalizan son los dos enlaces terciarios, que presentan entornos estéricos muy distintos. Al representar gráficamente las regioselectividades observadas frente a los valores de SP_R (Esquema 5) se encontró una buena correlación lineal, que proporciona un cierto grado de validez a la escala.



Esquema 5. Reacción del pristano con EDA y comparación con el parámetro SP_R .

1.5. Desarrollo de ligandos Tp^x altamente voluminosos.

Las estrategias empleadas hasta el momento con catalizadores basados en la unidad Tp^xM ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) se han centrado en el incremento de la electrofilia del centro metálico. Sin embargo, esta estrategia tiene dos inconvenientes. El primero de ellos es que ya se ha alcanzado el límite en varios casos, como muestra, por ejemplo, una serie de complejos de plata cuya frecuencia de carbonilo no excede el valor de $2166\text{--}2167\text{ cm}^{-1}$.^{21,22} En segundo lugar, la desaparición de las barreras energéticas de enlaces secundarios y terciarios por el mismo efecto electrónico no sólo no elimina sino que continúa favoreciendo la formación de mezclas de productos. Por lo tanto, se hace necesario el diseño de ligandos que favorezcan la reactividad hacia los sitios primarios pero que también inhiban la de los enlaces secundarios y terciarios. Una estrategia que aunara ambas características supondría la construcción de ligandos Tp^x con grupos muy voluminosos en R^3 y grupos atractores de electrones en las posiciones R^1 y/o R^2 (Figura 5).

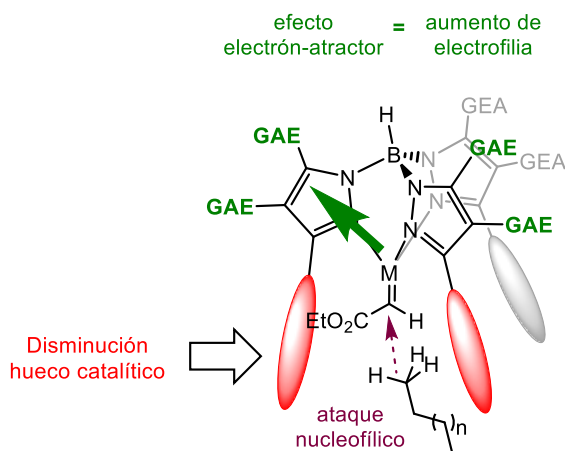
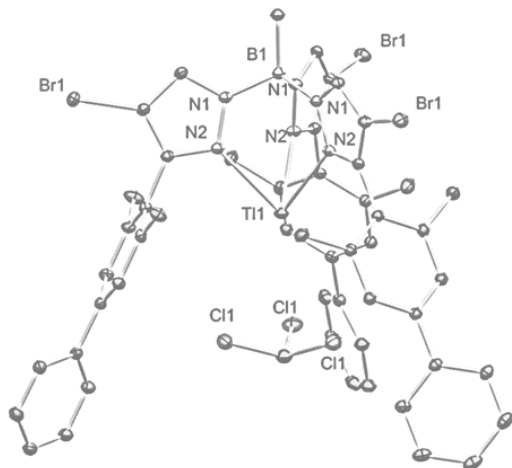


Figura 5. Nuevos ligandos y complejos a desarrollar.

2. Objetivos

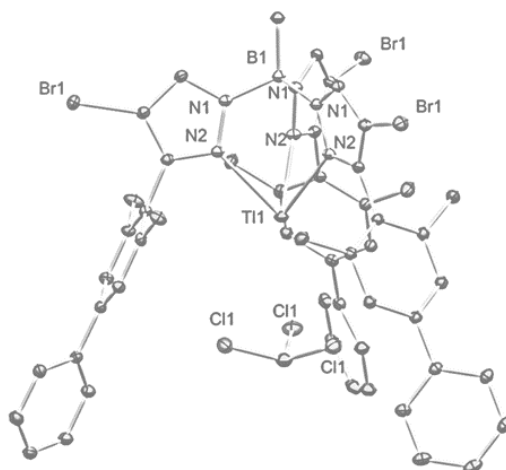


Objetivos

Síntesis y caracterización de nuevos ligandos trispirazoliborato que contengan sustituyentes muy voluminosos en la posición R³ de los anillos de pirazol.

Con los ligandos anteriores se sintetizarán los complejos de cobre y plata que, una vez caracterizados, se emplearán como catalizadores en reacciones de funcionalización de alcanos con el objetivo preferente de la modificación de enlace C-H primarios.

3. Resultados y Discusión



3.1. Síntesis de nuevos ligandos Tp^x voluminosos.

Una serie de trabajos previos desarrollados en nuestro grupo de investigación han demostrado que el complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})^{23}$ (Tp^{Ms} = hidrottris(3-mesitilpirazolil)borato) presenta un hueco catalítico reducido, lo que conduce, por ejemplo, a una alta diastereoselectividad en la reacción de ciclopropanación de olefinas hacia el isómero *cis*.²⁴ A partir de este conocimiento, se decidió emplear un esqueleto similar al del grupo mesitilo para construir un ligando Tp^x con una mayor voluminosidad, eligiéndose el 3-(3,5-dimetil-[1,1'-bifenil]-4-il)-pirazol (Figura 6). Este pirazol difiere del de mesitilo en el grupo situado en la posición *para* del grupo mesitilo, que en este caso es un fenilo. Asimismo, con objeto de evaluar la presencia adicional de grupos atractores de electrones, se planteó la síntesis del derivado bromado en la posición 4 del pirazol (Figura 6).

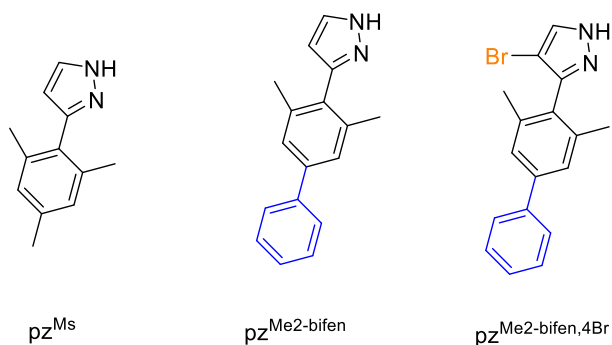
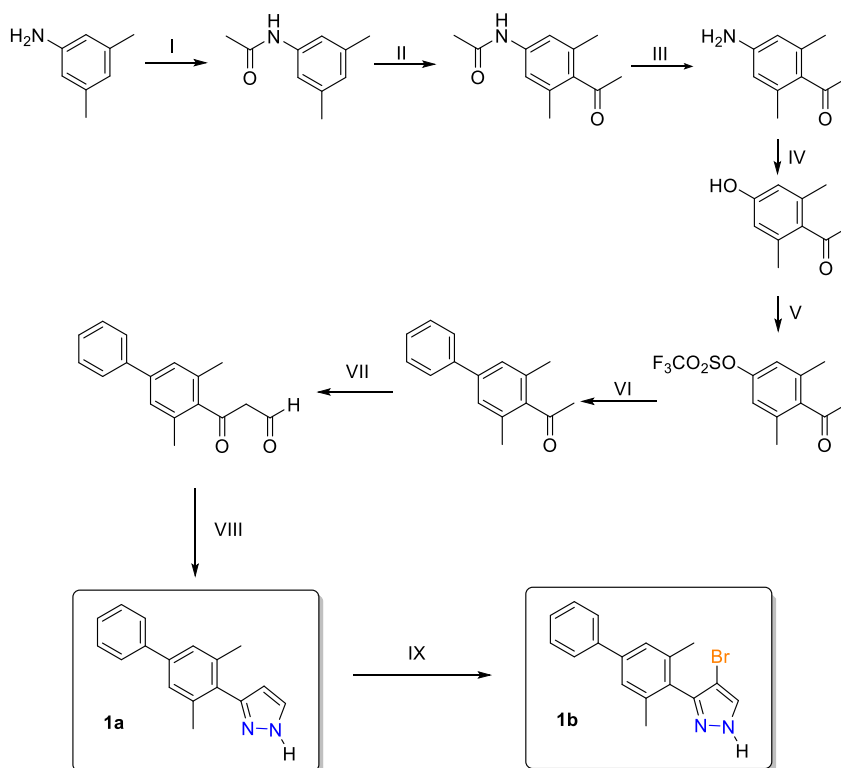


Figura 6. 3-Mesitil-pirazol y nuevos pirazoles sintetizados en este Capítulo.

El nuevo pirazol se preparó mediante la ruta de síntesis²⁵ que se muestra en el Esquema 6. Todos los pasos se realizaron con altos rendimientos (80-99 %), llegando al pirazol **1a** con un rendimiento global del 58 %, aislándose en forma de sólido de color blanco. A partir del mismo, se procedió a la bromación mediante reacción con N-bromosuccinimida en DMF a temperatura ambiente, obteniéndose finalmente el pirazol **1b** como un sólido de color beige.



Esquema 6. Pasos de reacción para la síntesis de los pirazoles **1a** y **1b**.

Etapa I: cloruro de acetilo, K_2CO_3 , DCM, t.a., 2h; *Etapa II:* cloruro de acetilo, $AlCl_3$, DCM, 0 °C→t.a., 3 h; *Etapa III:* HCl, H_2O 80–100 °C, 12 h; *Etapa IV:* CPME, $NaNO_2$, H_2SO_4 , H_2O , 120 °C, 5 h; *Etapa V:* Et_3N , DCM, trifluoroacético 0 °C→t.a., 16 h; *Etapa VI:* KF, PCy_3 , $Pd(OAc)_2$, ácido fenilborónico, dioxano, 110 °C, 12h; *Etapa VII:* $NaOEt$, formiato de etilo, tolueno, t.a, 3 h; *Etapa VIII:* hidracina monohidratada, metanol, 90 °C, 12h. *Etapa IX:* NBS, DMF, t.a, 1h.

Los nuevos pirazoles han sido caracterizados mediante espectroscopía de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y análisis elemental. La Figura 7 muestra de manera comparativa los espectros de RMN de 1H de ambos pirazoles, donde se observa que la principal diferencia es la señal correspondiente al protón del carbono central del pirazol, que aparece a 6.23 ppm en el caso de **1a** y que desaparece en el de **1b** debido a la sustitución por Br. El resto de resonancias son muy parecidas, con la única salvedad de ligeras variaciones en los desplazamientos químicos.

Se ha intentado sintetizar el pirazol análogo que tiene un grupo nitro (NO_2) en la posición 4. Si bien se ha podido obtener algún material, los rendimientos tan bajos (<10%) hacen inviable su posterior empleo en la síntesis de los ligandos trispirazolilborato.

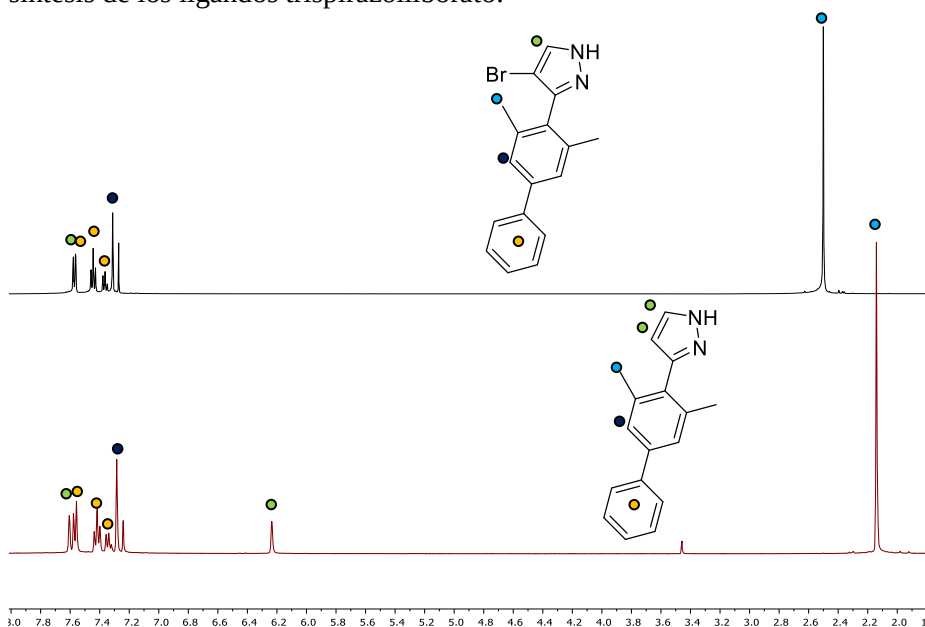
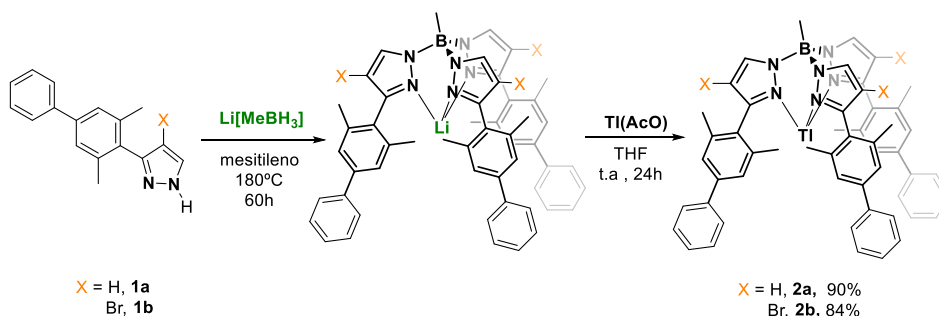


Figura 7. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) de los pirazoles **1a** y **1b**.

Una vez sintetizados los pirazoles **1a,b** se procedió a la preparación de sus correspondientes ligandos trispirazolilborato, en forma de sus complejos de talio. Para ello se hizo reaccionar dichos pirazoles con TlBH_4 , siguiendo los protocolos conocidos para este tipo de preparaciones.²⁶ A pesar de que fueron varios los intentos realizados, variando las condiciones de reacción, en todos los casos se obtuvieron mezclas de productos de las que no se consiguió separar el compuesto deseado.

En una segunda aproximación, se decidió modificar el objetivo hacia un ligando trispirazolilborato que tuviera un grupo metilo unido al B, en lugar del H. Estos ligandos presentan características similares a los Tp^x en lo que a coordinación a centros metálicos se refiere, y suelen ser algo más estables que éstos.²⁷ Así, los pirazoles **1a,b** se hicieron reaccionar con $\text{Li}[\text{MeBH}_3]$ en mesitileno, a 180 °C durante 60 h, para formar el complejo intermedio de

$LiTp^x$ (Esquema 7). Tras eliminar el disolvente, la mezcla de reacción se trató con acetato de talio en THF a temperatura ambiente para llevar a cabo la transmetalación Li-Tl. Ello condujo (véase la parte experimental de este Capítulo) al aislamiento de los complejos $Tl(Me-Tp^{Me2-bifen})$ (**2a**) y $Tl(Me-Tp^{Me2-bifen,4Br})$ (**2b**) como sólidos de color blanco. El complejo **2b** pudo obtenerse en forma de cristales únicos mediante cristalización lenta de sus disoluciones en cloroformo.



Esquema 7. Síntesis de los complejos **2a** y **2b**.

Estos complejos han sido caracterizados mediante espectroscopía de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, ^{11}B , análisis elemental, así como por difracción de rayos X para el caso del complejo **2b**. Los espectros de ^{11}B de ambos complejos presentan una resonancia centrada a 0.05 ppm para **1a** y 0.48 ppm para **1b** (Figura 8), similares a otros complejos $TlTp^x$.²⁶ Los espectros de protón y carbono están de acuerdo con la propuesta de tres anillos de pirazol equivalentes. Destaca la resonancia del grupo metilo unido al boro, que aparece como un singlete en el espectro de 1H (1.20 ppm, **2a**; 1.12 ppm, **2b**) y una resonancia ancha alrededor de 20 ppm en los espectros de $^{13}C\{^1H\}$, como consecuencia del acoplamiento con el núcleo de ^{11}B y una relajación poco eficiente.

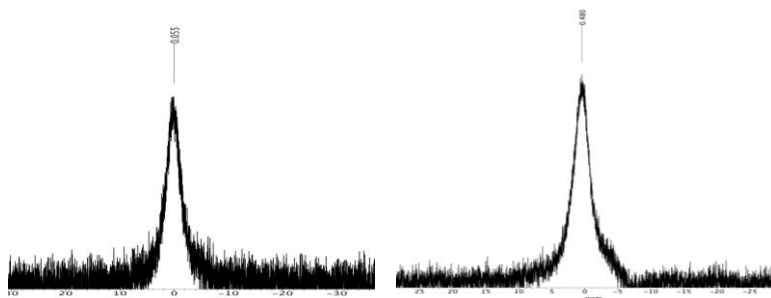


Figura 8. Comparación de espectros de RMN de ^{11}B (128 MHz, CDCl_3) de los complejos **2a** y **2b**.

Estudios de difracción de rayos X con cristales de **2b** confirman la geometría propuesta para estos complejos, con el ligando trispirazoliborato unido en forma κ^3 (Figura 9). La Tabla 2 contiene las principales distancias y ángulos de enlace, donde se aprecia que las tres distancias de los enlaces Tl-N son idénticas. La distancia Br(1)-C(3) de 1.865(4) Å es muy similar a la encontrada en el complejo $\text{TlTp}^{(\text{CF}_3)_2\text{Br}}$ (1.866(3) Å) descritos recientemente en nuestro grupo de investigación.²² Los anillos de fenilos se encuentran en un plano prácticamente perpendicular que forma un ángulo promedio 91.97 ° con el anillo de pirazol. A su vez los dos anillos de fenilo se encuentran alternados entre sí con un ángulo de 163.76 °. Existe una molécula de cloroformo en las inmediaciones del centro de talio, que podría presentar una ligera interacción de enlace con los cloros. Las distancias Tl-Cl de 3.719 Å se encuentran cercanas a la suma de los radios de Van der Waals de Tl y Cl (1.96 y 1.75).

Tabla 2. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **2b**.

Tl(1)-N(2)	2.565(3)		
N(1)-N(2)	1.364(4)	N(2)-Tl(1)-N(2)	71.90(11)
Br(1)-C(3)	1.865(4)	N(2)-N(1)-B(1)	122.9(4)
N(1)-B(1)	1.561(4)	N(1)-B(1)-N(1)	107.5(3)
C(1)-B(1)	1.579(10)		

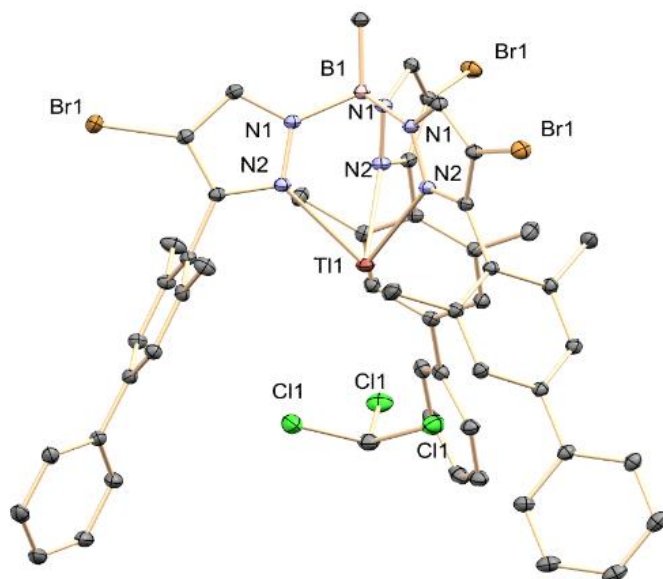
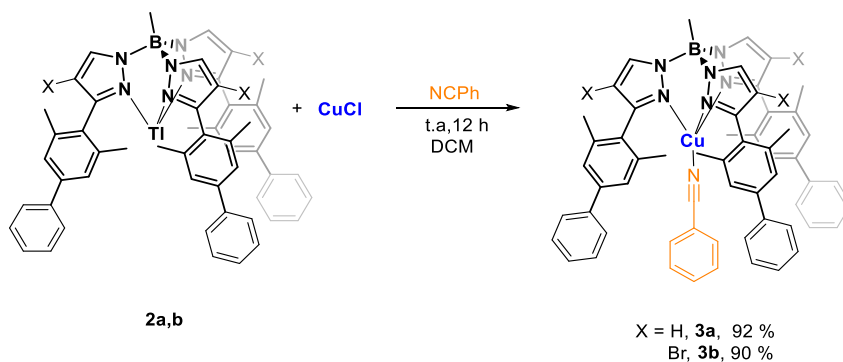


Figura 9. Estructura molecular del complejo **2b**.

Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

3.2. Síntesis y caracterización de los complejos de cobre y plata empleando los nuevos ligandos $Tl(Me-Tp^{Me2-bifen})$ y $Tl(Me-Tp^{Me2-bifen,4Br})$.

Una vez disponibles los nuevos ligandos **2a,b**, se llevó a cabo la síntesis de sus complejos de cobre y plata mediante reacciones de transmetalación. Los complejos de cobre se prepararon a partir de $CuCl$, en diclorometano como disolvente, y en presencia de 4 equiv de benzonitrilo (Esquema 8). De esta manera se obtuvieron los correspondientes complejos **3a,b** como sólidos de color amarillo con buenos rendimientos (90-92%).



Esquema 8. Síntesis de los complejos **3a** y **3b**.

Ambos complejos fueron caracterizados mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{11}B , espectroscopía infrarroja y análisis elemental. Los espectros de RMN de protón de ambos complejos se muestran en la Figura 10, donde se aprecian las resonancias características del ligando trispirazolilborato para tres anillos de pirazol equivalentes. Así, los seis grupos metilo de los tres anillos aromáticos originan para ambos complejos una única resonancia, un singlete a desplazamientos cercanos a 2 ppm (2.28 ppm para **3a** y 2.22 ppm para **3b**). Los hidrógenos del pirazol aparecen para el caso del complejo **3a** como dos multipletes a 6.10 ppm y 7.70 ppm, que en complejo **3b** se reducen a una única señal a 7.57 ppm como singlete. Los dos protones aromáticos resuenan a 7.17 ppm (**3a**) y 7.12 ppm (**3b**). Las señales aromáticas del grupo fenilo aparecen como multipletes centrados a 7.05 y 7.16 ppm (**3a**) y 7.02 y 7.07 ppm (**3b**). Los grupos B-Me de ambos complejos dan lugar a singletes (1.05 ppm para **3a** y 0.59 ppm para **3b**). Los espectros se completan con las resonancias del anillo de fenilo del ligando nitrilo, que en el caso de **3b** son anchas.

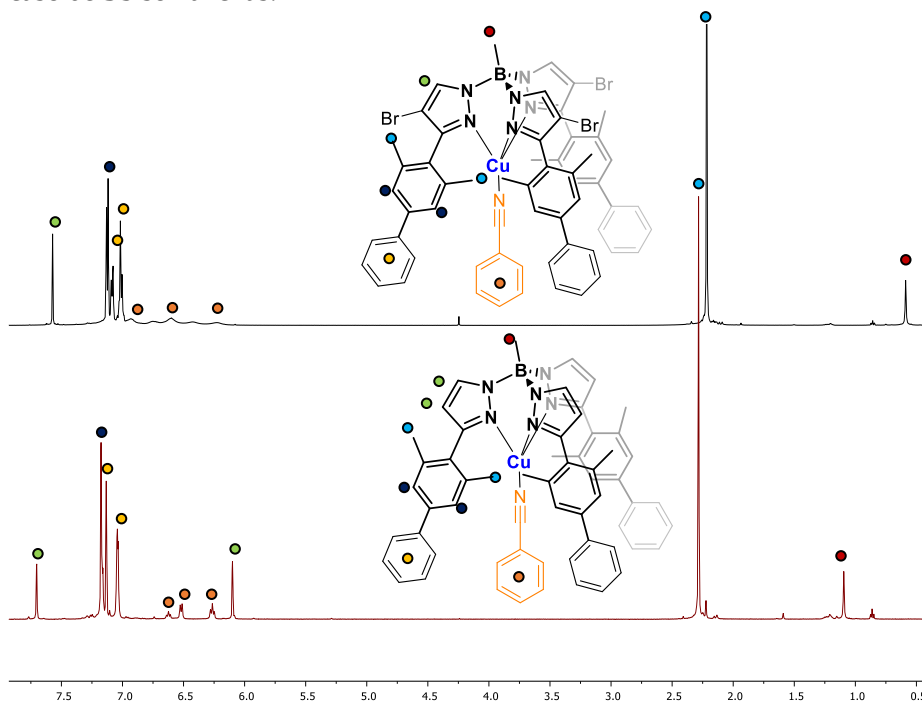


Figura 10. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6) de los complejos **3a** y **3b**.

La Figura 11 muestra la comparación de los espectros de IR de **3a** y **3b** en emulsión de nujol. La banda característica del ligando nitrilo ($\nu(C\equiv N)$) aparece a 2230 cm^{-1} para **3a** y 2232 cm^{-1} para **3b**.

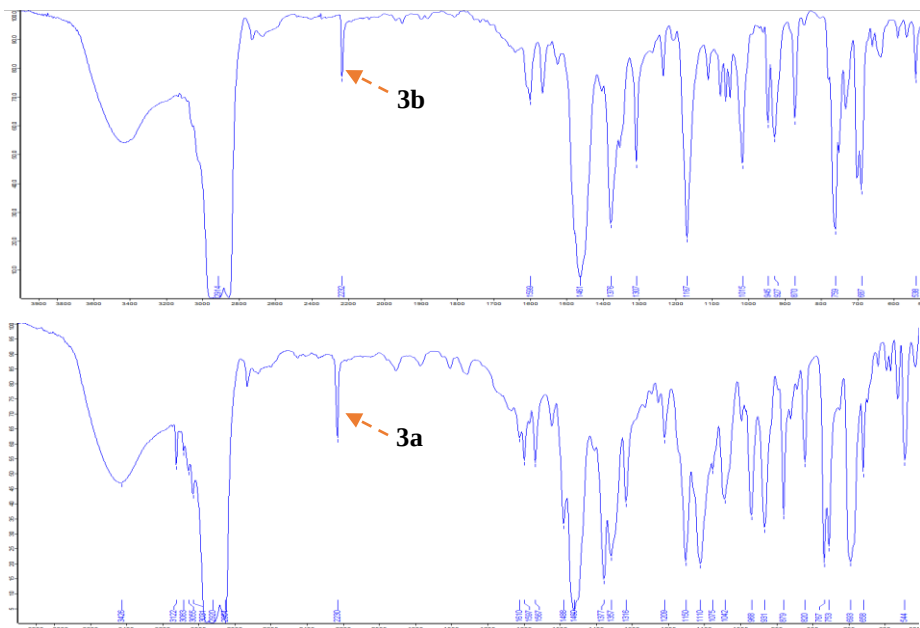
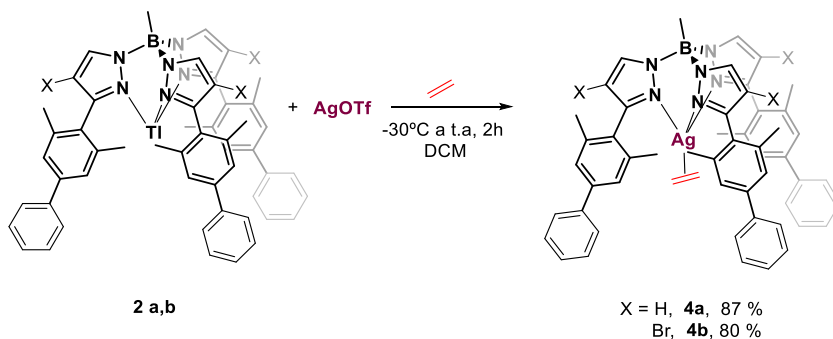


Figura 11. Comparación de los espectros de IR de los complejos **3a** y **3b**.

La preparación de los complejos de plata se llevo a cabo mediante reacción directa de **2a,b** con AgOTf en diclorometano a temperatura ambiente, bajo atmósfera de etileno, para dar los aductos de esta olefina **4a,b** como sólidos cristalinos incoloros con rendimientos altos (Esquema 9). Los intentos por aislar derivados similares con nitrilo coordinado, similares a los de cobre, resultaron infructuosos.



Esquema 9. Síntesis de los complejos **4a** y **4b**.

Los complejos **4a,b** fueron estudiados mediante espectroscopía de RMN multinuclear e infrarroja, obteniéndose asimismo sus análisis elementales. La Figura 12 muestra los espectros de RMN de ^1H de ambos complejos.

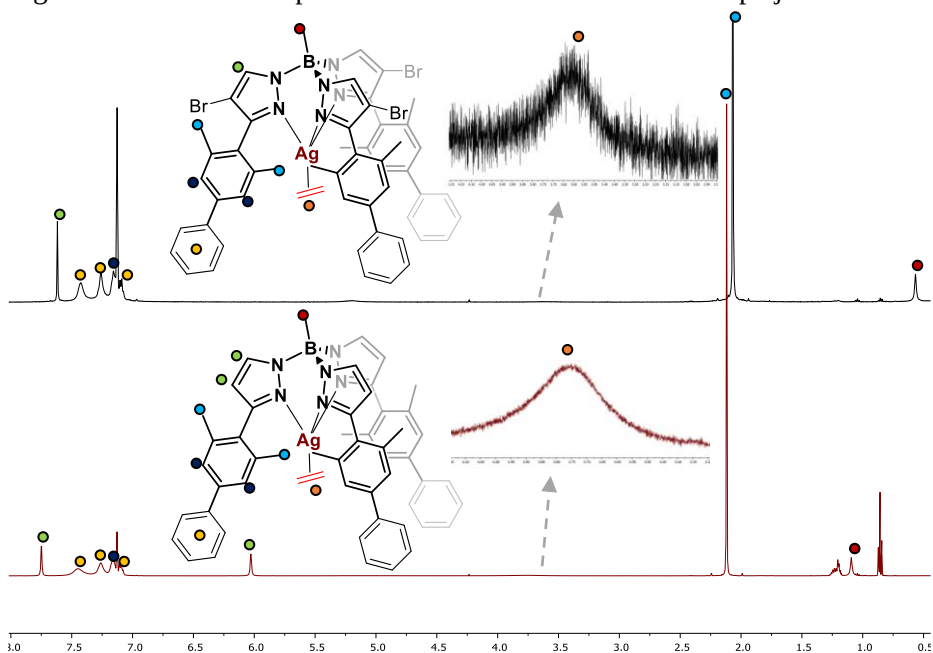
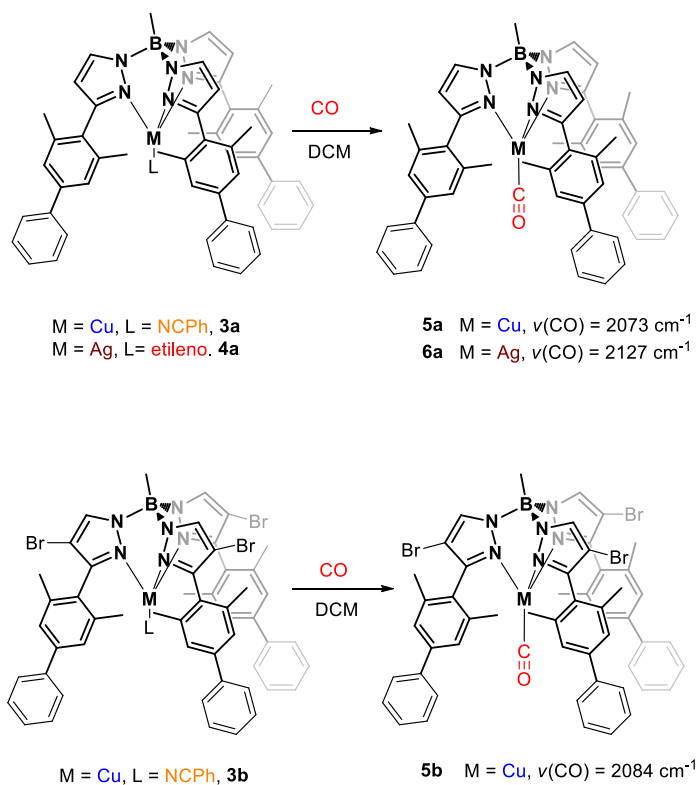


Figura 12. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6) de los complejos **4a** y **4b**.

De manera similar a lo comentado para **3a,b**, los complejos **4a,b** presentan una simetría C_{3v} en disolución, como lo demuestra la observación de un único grupo de resonancias para los tres pirazoles equivalentes (para la descripción detallada de señales véase la parte experimental de este *Capítulo*). Los ligandos etilenos aparecen como señales anchas, probablemente como consecuencia de la existencia del giro de dicho ligando alrededor del enlace que lo une al centro metálico. El desplazamiento químico de este ligando etileno es de 3.75 ppm para **4a** y 3.6 ppm para **4b**. Este proceso fluxional impide observar las resonancias del etileno en los espectros de ^{13}C .

3.3 Síntesis y caracterización de los carbonil-complejos $Me-Tp^*M(CO)$ ($M = Cu, Ag$).

Con el objeto de evaluar la densidad electrónica de los complejos de Cu y Ag con los nuevos ligandos trispirazolilborato, se procedió a la síntesis de los correspondientes aductos de monóxido de carbono. Los complejos de cobre **3a,b** se disolvieron en diclorometano para a continuación burbujear CO a través de dichas disoluciones, de las que se aislaron los complejos deseados $Me-Tp^{Me2-bifen}Cu(CO)$ (**5a**) y $Me-Tp^{Me2-bifen,4Br}Cu(CO)$ (**5b**) (Esquema 10). En el caso de la plata, la misma metodología sólo dio resultados positivos en el caso del complejo **4a**, dando lugar al carbonil-derivado $Me-Tp^{Me2-bifen}Ag(CO)$ (**6a**). Sin embargo, **4b** no reaccionó con CO ni a presión atmosférica ni bajo dos atmósferas de dicho gas, empleando varios disolventes.



Esquema 10. Generación de los complejos carbonílicos **5a,b** y **6a**.

Los espectros de IR de los nuevos complejos muestran una banda de absorción $\nu(\text{CO})$ en la zona de carbonilo para cada uno de los nuevos complejos: 2073 cm^{-1} (**5a**), 2084 cm^{-1} (**5b**) y 2127 cm^{-1} (**5c**). A modo de ejemplo, el derivado de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{CO})$ presenta una banda de $\nu(\text{CO})$ de 2079 cm^{-1} , superior al observado para **5a**.¹⁵ Así pues, la incorporación de un grupo fenilo en la posición *para* origina una disminución del valor de $\nu(\text{CO})$, es decir, un incremento de la densidad electrónica en el cobre en **5a** en relación al derivado de Tp^{Ms} . En segundo lugar, la incorporación de bromo al esqueleto del pirazol supone un incremento de $\nu(\text{CO})$ en **5b** comparado con el de **5a**, señal evidente del aumento de electrofília en el centro de cobre. En lo que respecta a la plata, y en consonancia con trabajos anteriores, la comparación entre **5a** y **6a** muestra un centro metálico más pobre en electrones en el derivado argéntico, del que es por tanto esperable una mayor actividad catalítica hacia la reacción de transferencia de carbenos desde diazocompuestos.

El complejo **5a** pudo aislarse en forma de cristales únicos adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X. La Figura 13 muestra su estructura cristalina, en la que el cobre se encuentra en un entorno tetraédrico distorsionado. Las distancias de enlace (Tabla 3) son similares a las ya descritas en complejos similares de composición $\text{Tp}^{\text{x}}\text{Cu}(\text{CO})$.²⁸ Los anillos de fenilo con respecto a los anillos de pirazol presentan un ángulo promedio de 71.0° , presentando una leve ortogonalidad de los anillos de pirazol con respecto a los del anillo aromático directamente unidos a aquellos. Recuérdese que en el caso del derivado de talio **2b** ambos anillos formaban un ángulo distinto de 91.7° . Dicha ortogonalidad también se observaba en el complejo de Tolman,²³ y parece ser consecuencia de la coordinación al cobre junto con la presencia de los dos grupos metilo en posiciones orto. Finalmente en este complejo los anillos de fenilos presentan un ángulo diedro de 145.3° (163.7° en **2b**).

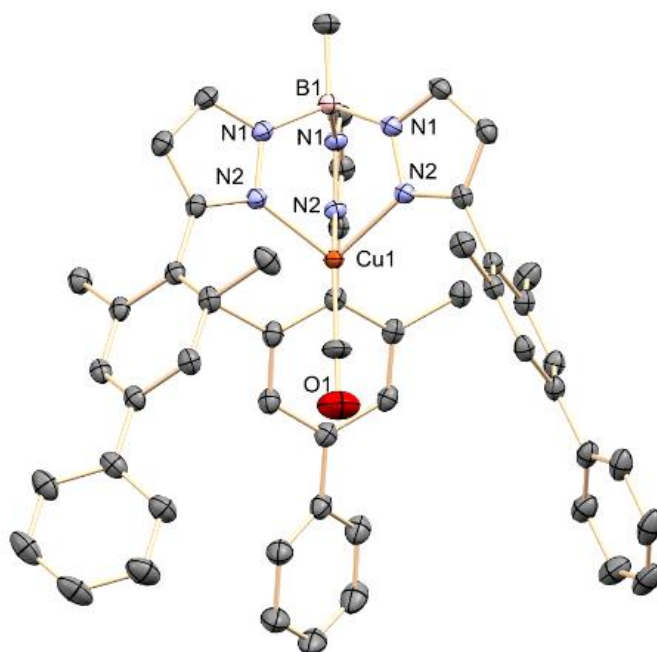


Figura 13. Estructura molecular del complejo **5a**.

Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

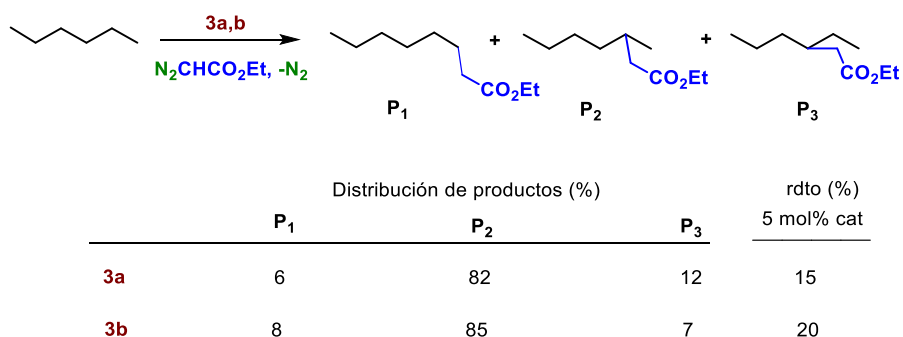
Tabla 3. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **2b**.

Cu(1)-N(2)	2.0323(17)		
N(1)-N(2)	1.365(2)	N(2)-Cu(1)-N(2)	90.33(7)
Cu(1)-C(1)	1.784(4)	N(2)-N(1)-B(1)	120.5(2)
O(1)-C(1)	1.109(6)	C(1)-Cu(1)-N(2)	125.03(5)
C(1)-B(1)	1.558(2)		

3.4 Estudio de la actividad catalítica de los complejos **3** y **4** en la activación de enlaces C-H mediante inserción de carbenos.

Tras la síntesis y caracterización de los complejos de Cu y Ag, **3** y **4**, que cumplimentan uno de los objetivos de este Capítulo al disponer de sustituyentes muy voluminosos, se realizaron estudios catalíticos en reacciones de funcionalización de alcanos mediante transferencia de carbenos. En primer lugar se emplearon los complejos de cobre **3a,b** como catalizadores

de la reacción de diazoacetato de etilo y hexano, empleando el alcano como disolvente junto a diclorometano (4:1, v:v, respectivamente). El diazoacetato se adicionó, disuelto en hexano, lentamente durante 12-24 h mediante una jeringa de adición programable. Una vez acabada la reacción la mezcla de reacción se investigó mediante GC, detectándose y cuantificándose la mezcla de tres productos derivados de la inserción del fragmento carbénico en los enlaces C-H de los carbonos C1, C2 y C3 del hexano (Esquema 11). De hecho, la observación de la funcionalización de C-H primario (**P**₁), aunque en bajo rendimiento (6-8 % de la distribución de productos), es destacable pues el complejo de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})^{29}$ no induce la funcionalización de sitios primarios, a pesar de ser algo más electrofílico que **5a**. Además, la observación de una proporción similar de **P**₁ usando **5b** como catalizador apunta hacia el efecto estérico como el principal responsable, a pesar de la diferencia electrónica entre **5a** y **5b** ya comentada en el apartado anterior. En los trabajos previos de nuestro grupo de investigación tan sólo al emplear complejos con ligandos fluorados y mucho más electrofílicos como el $\text{Tp}^{\text{F27}}\text{Cu}(\text{THF})$ ($\nu(\text{CO}) = 2132 \text{ cm}^{-1}$)²¹ y $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2, \text{Br}}\text{Cu}(\text{NCMe})$ ($\nu(\text{CO}) = 2125 \text{ cm}^{-1}$)²² se observó la formación de entre un 2-7 % de **P**₁. Por tanto, estos nuevos ligandos Tp^x proporcionan un hueco catalítico alrededor del cobre que favorece la formación de **P**₁ en mayor grado que otros que cuentan con una mayor electrofilia en el centro metálico.



Esquema 11. Activación de *n*-hexano con EDA con los catalizadores **3a,b**.

De estos experimentos también puede obtenerse el valor del parámetro estérico SP_R para los dos nuevos ligandos trispirazolilborato. Como se ha explicado en la Introducción de este Capítulo, de la fracción de los porcentajes obtenidos de los productos $\mathbf{P}_2$ y $\mathbf{P}_3$ puede calcularse dicho parámetro, que mide la voluminosidad relativa del ligando Tp^x tomando como referencia el del ligando Tp^{Me_2} . Dichos valores son 2.23 para $\text{Tl}(\text{Me-Tp}^{\text{Me}_2\text{-bifen}})$ y 3.83 para $\text{Tl}(\text{Me-Tp}^{\text{Me}_2\text{-bifen,4Br}})$. Hasta el momento, el valor más alto de esta escala lo proporcionaba el ligando Tp^{Ms} , con $SP_R = 2.05$. Estos valores señalan asimismo que la sustitución en el carbono central del pirazol afecta al hueco catalítico.

Para comprobar la fiabilidad de estos nuevos valores de la escala de voluminosidad, se llevó a cabo la reacción de EDA con pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano), que contiene dos enlaces C-H terciarios con entornos significativamente distintos desde el punto de vista estérico (Figura 14). En trabajos previos se demostró que una serie de complejos Tp^xCuL catalizaban esta reacción, proporcionando mezclas de los dos productos derivados de la inserción del carbeno en ambos enlaces.⁷ Este estudio se empleó en la verificación de la escala de SP_R , como se ha comentado en la Introducción de este Capítulo. La Figura 14 muestra una comparativa de los espectros de RMN de ^1H de los crudos de la reacción de EDA y pristano empleando $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ o $\mathbf{3a/3b}$. Mientras que el primero proporciona una mezcla de ambos productos, los segundos únicamente permiten la formación del producto que procede del enlace C-H menos impedido estéricamente (C6, Figura 14).

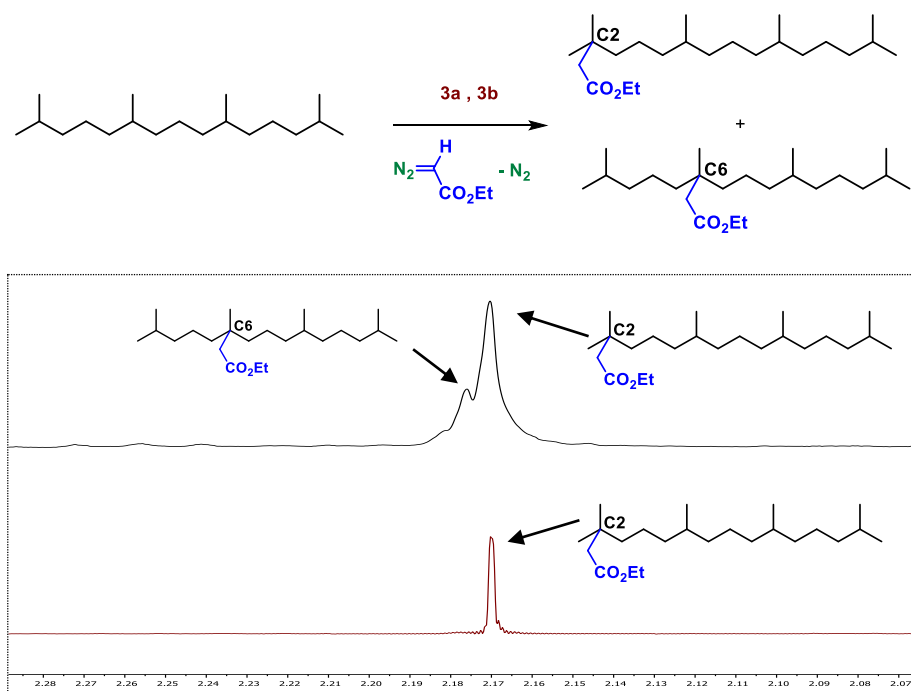


Figura 14. Funcionalización del pristano con EDA empleando $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ (arriba) o **3a,b** (abajo).

Los valores obtenidos de selectividad se interpolaron en la gráfica de la regioselectividad de esta reacción frente a SP_R , como se muestra en la Figura 15. El catalizador **3a** proporciona ya el máximo valor posible, es decir, la completa regioselectividad hacia el compuesto C2. Asimismo, el valor proporcionado por este catalizador se interpola perfectamente en la gráfica, demostrando la correspondencia entre el parámetro estérico y la regioselectividad de esta reacción.

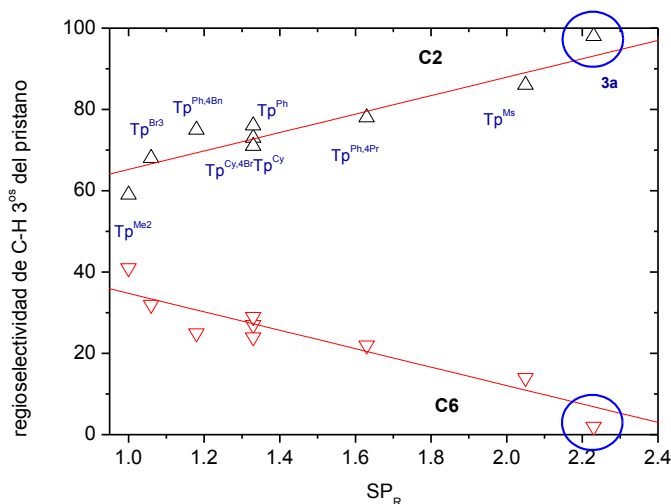


Figura 15. Correlación entre la regioselectividad de la reacción de pristano y EDA y el parámetro estérico SP_R . Los círculos muestran los puntos correspondientes a **3a**.

En lo que respecta a los complejos de plata **4a** y **4b**, sus propiedades catalíticas son asimismo destacables. Dada la escasa tendencia de este metal a dar reacciones de acoplamiento de carbenos (una reacción colateral indeseada en este tipo de transformaciones), los experimentos se realizaron empleando una disolución de **4a** en hexano y EDA, calentándose dicha mezcla a 70 °C durante 12 h. Los resultados obtenidos se recogen en el Esquema 12, que muestra una proporción apreciable del compuesto **P1**: 37% con **4a** y 49% con **4b**. Hasta el momento, para obtener valores similares con este tipo de catalizadores se precisó del concurso de ligandos perfluorados que infieren una alta electrofilia al centro metálico. Es el caso de los complejos $Tp^{F21}Ag(thf)$ y $Tp^{F51}Ag(thf)$, que condujeron a 36% y 47% de **P1**. Los carbonil-derivados de tales ligandos fluorados presentaban valores de $\nu(CO)$ de 2166 cm^{-1} , muy por encima del valor de 2127 cm^{-1} del carbonilo **6a**.

	Distribución de productos (%)			rdto (%)	
	P ₁	P ₂	P ₃	5 mol% cat	10 mol% cat
4a	37	46	17	87	>99
4b	49	39	12	89	>99

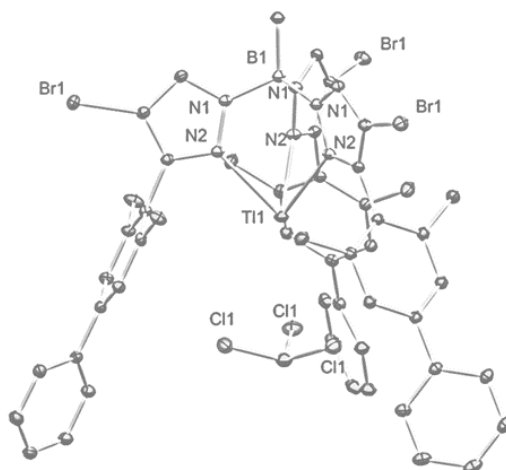
Esquema 12. Actividad catalítica de los complejos de plata **4a,b** en la reacción de funcionalización de hexano con EDA.

Los resultados anteriores demuestran que con un diseño apropiado del ligando se puede inducir un incremento en el grado de funcionalización de los enlaces primarios del hexano, sin que haga falta la presencia de grupos fuertemente atractores de electrones en el esqueleto del ligando Tp^x. Esta última estrategia, desarrollada de manera exhaustiva en los últimos años, encuentra ahora una complementaria basada en el empleo de grupos voluminosos en la posición R³ del anillo de pirazol.

Valoración de este apartado

- ✓ Se han sintetizado y caracterizado estructuralmente dos nuevos ligandos trispirazoliborato, en forma de complejos de talio, con un grupo voluminoso (un bifenilo sustituido) en la posición R³.
- ✓ Con los ligandos anteriores se han preparado los complejos de cobre y plata correspondientes, con benzonitrilo, etileno o monóxido de carbono ocupando la cuarta posición de coordinación alrededor del centro metálico.
- ✓ Los estudios catalíticos realizados con estos complejos demuestran una mayor tendencia a funcionalizar los enlaces C-H primarios del hexano en comparación con catalizadores similares de estos metales. Los valores de regioselectividad obtenidos son similares a los ya descritos con catalizadores altamente electrofílicos con grupos atractores de electrones en el esqueleto del ligando Tp^x.

4. Métodos Experimentales

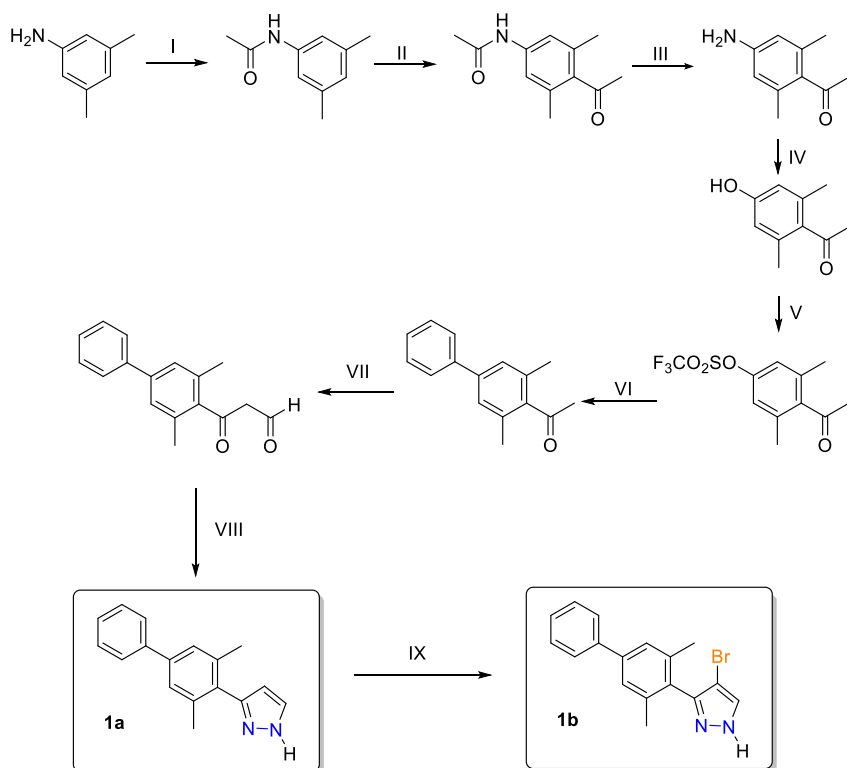


4.1. Materiales e Instrumentación.

Todas las preparaciones y operaciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno empleando las técnicas convencionales de Schlenk. Los disolventes usados se purificaron por destilación o mediante su paso por un sistema de purificación SPS-MBRAUN con columnas específicas para cada disolvente y se desoxigenaron pasando una corriente de nitrógeno a través de los mismos antes de su uso. Los reactivos empleados se adquirieron en Sigma-Aldrich o Across y se usaron sin previa purificación. Las reacciones con plata se realizaron en ausencia de luz, protegiendo las ampollas con papel de aluminio. Los productos empleados en las distintas reacciones fueron adquiridos en Aldrich y se utilizaron sin purificación previa. Los espectros de RMN en espectrómetros Agilent de 400 y 500 MHz modelos 400 MR y de 500 DD2 respectivamente. Los desplazamientos químicos de los espectros de ^1H y ^{13}C se referenciaron con respecto al tetrametilsilano, utilizando la señal del disolvente deuterado como referencia interna. Los espectros IR se registraron en un espectrómetro Nicolet IR200 FTIR. Los análisis elementales se realizaron en un equipo PerkinElmer Series II CHNS/O Analyzer. Los estudios de difracción de rayos X de las estructuras cristalinas se llevaron a cabo utilizando un difractómetro BRUKER D8 FIXED-CHI equipado con un dispositivo de baja temperatura Oxford Cryosystems en el Centro de investigación en Química sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva. Las cromatografías de gases se realizaron en dos equipos Agilent GC 7820A y Varian GC 450

4.2. Síntesis de los pirazoles 5-((2,6-dimetil)4-(fenil)bencil)pirazol (1a) y 4-(fenil-4-bromo-5-((2,6-dimetil)bencil)pirazol (1b).

La preparación del pirazol **1a** se llevó a cabo siguiendo un procedimiento que consta de 8 etapas.



Etapa I:

En un matraz de dos bocas de 500 mL equipado con agitador y una llave de N₂ se pesó K₂CO₃ (44.2 g, 328 mmol) y se suspendió en DCM seco (100 mL). A continuación se añadió la 3,5-dimetilanilina (10 mL, 164 mmol) y el matraz se enfrió a 0 °C, agitando la mezcla a dicha temperatura durante 30 min. Pasado este tiempo se añadió gota a gota el cloruro de acetilo (22.7 mL, 328 mmol, previamente destilado). La reacción se dejó agitando 2h, antes de añadir 10 mL de H₂O y extraer 3 veces con DCM (60 mL). Las fases orgánicas se unieron y se secaron con MgSO₄, filtrándose y evaporando el disolvente para obtener el producto deseado como un sólido blanco (rdo = 99 %).

Etapa II:

En un matraz de tres bocas de 500 mL equipado con agitador y una llave de N₂ se pesó el producto obtenido en la *Etapa I* (13.59 g, 0.092 mol) y se añadió AlCl₃ (50.38 g, 0.465 mol) bajo atmósfera de N₂, y DCM (200 mL),

enfriándose a 0 °C. A continuación se añadió, bajo N₂, el cloruro de acetilo gota a gota (17.50 mL, 253 mol). La reacción se dejó agitando durante 3h a 0 °C. Pasado este tiempo, el matraz se abrió al aire y su contenido se vertió sobre un vaso de precipitado que contenía 600g de H₂O y 30 mL de HCl. Se extrajo 3 veces con DCM (50 mL) y la fase orgánica se secó con MgSO₄. Tras filtrar y evaporar el disolvente se obtuvo el producto deseado como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 98%.

Etapa III:

En una ampolla de 250 mL equipada se añadieron 9 g de producto obtenido en la *Etapa II*, 60 mL de H₂O y 5 mL de HCl. La mezcla se calentó a 95 °C durante 20 h. Una vez pasado este tiempo se dejó enfriar y la disolución marrón, así obtenida se transfirió a un vaso de precipitado llevándose a pH = 8, empleando una disolución saturada de Na₂CO₃, formándose un sólido amarillo. Este sólido se filtró en una placa y se disolvió posteriormente en DCM (100 mL). La disolución se trató con MgSO₄ antes de filtrar y evaporar el disolvente. El producto se obtuvo como un sólido amarillo (rdto = 98 %).

Etapa IV:

En un matraz de una boca de 500 mL se añadieron 72.5 g de hielo y 22.5 mL de H₂SO₄. El producto obtenido en la etapa anterior (2.29 g, 14 mmol) se añadió poco a poco y una vez añadido se dejó agitando 10 min hasta completar su disolución. A continuación se añadieron 97.5 mL de CMPE y una disolución de NaNO₂ (1.06 g, 15.3 mmol en 39 mL de H₂O) gota a gota, antes de calentar a 110°C durante 5 h. Pasado este tiempo, la disolución amarilla resultante se extrajo con acetato de etilo (3 x 60 mL). Los extractos se secaron con MgSO₄, se filtraron, antes de evaporar la disolución obtenida para dar el producto deseado como un sólido de color marrón con un 98% rendimiento. Este producto se purificó por cromatografía en columna de sílice con acetato de etilo (rdto = 95 %)

Etapas V:

En un matraz de Schlenk de 250 mL se colocó el producto obtenido en la etapa anterior (2.53 g, 15 mmol) y se disolvió en DCM seco (20 mL), antes de adicionar Et₃N (4.30 mL, 31 mmol). La reacción se enfrió a 0 °C y se añadió el ácido trifluoroacético (3.11 mL, 18.5 mmol) gota a gota, provocando que el color pasara a marrón oscuro. Tras agitar 16 h se añadió H₂O (60 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 80 mL). El extracto se secó con MgSO₄, se filtró y se llevó a sequedad obteniéndose el producto deseado. Este fue purificado por cromatografía en columna (sílice; 5:1 éter de petróleo : acetato de etilo), obteniéndose como un aceite de color marrón al 95%.

Etapas VI:

En un ampolla de 500 mL se colocaron bajo nitrógeno el producto obtenido en la etapa anterior (4.2 g, 14.2 mmol), KF (2.66 g, 45.01 mmol), PCy₃ (47 mg, 0.16 mmol), Pd(OAc)₂, (31 mg, 0.12 mmol) y ácido fenil borónico (2.02 g, 16.5 mol), en dioxano (20 mL). La mezcla se calentó a 110 °C durante 12 h. Una vez pasado este tiempo, se evaporaron los volátiles, y el residuo se disolvió en acetato de etilo (200 mL). Tras filtrar por celita la disolución marrón se llevó a sequedad y se purificó mediante cromatografía en columna (sílice: 15:1, éter de petróleo : acetato de etilo) obteniéndose un sólido blanco como el producto deseado con un 92% de rendimiento.

Etapas VII:

En un matraz de Schlenk dentro de la caja seca se pesó etóxido de sodio (1.07 g, 15.7 mmol) y se disolvió en tolueno seco (35 mL). Una vez disuelto se añadió bajo N₂ fuera de la caja seca el producto obtenido en la etapa anterior (3.44g, 15.7 mmol) y formiato de etilo (4.14 mL, 54.4 mmol). La reacción se dejó agitando 3 h observándose la formación de un sólido blanco. Pasado este tiempo se añadió H₂O (100 mL) y se lavó con Et₂O (2 x 50 mL). La fase acuosa se trató con HCl hasta pH = 5 y se extrajo con Et₂O (2 x 80

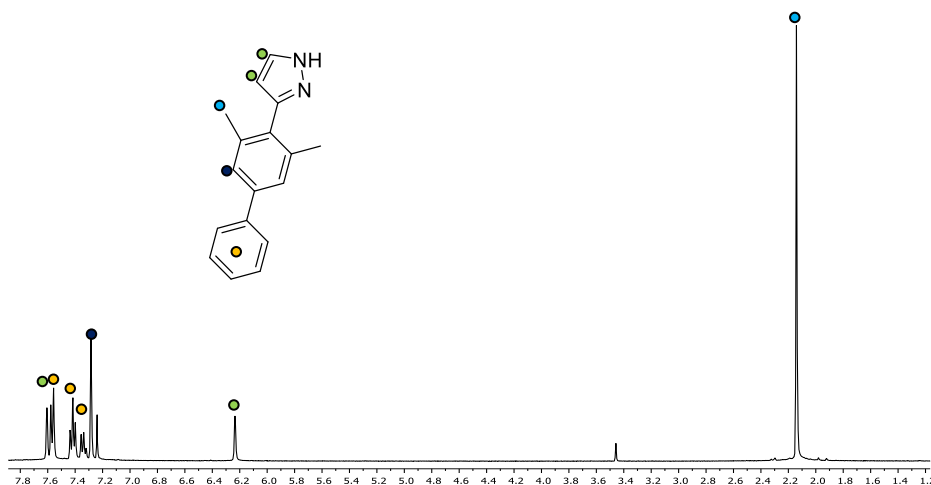
mL). Tras secar con MgSO_4 , la mezcla se filtró y el filtrado se evaporó obteniéndose el producto deseado como un sólido blanco (rdto = 86 %).

Etapas VIII:

En un matraz de una boca de 100 mL se añadió el producto obtenido en la etapa anterior (3.75 g, 14.1 mmol) y se disolvió en 75 mL de MeOH, añadiéndose la hidracina monohidratada (197 μL , 14.1 mmol) antes de calentar a reflujo 90 °C durante 12h. La disolución amarilla obtenida se llevó a sequedad y el sólido amarillo resultante se cristalizó en MeOH a -30°C obteniéndose el pirazol **1a** como un sólido amarillo claro con un rendimiento del 85%. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (**1a**): C, 81.89; H, 6.87; N, 11.24 %. Experimental: C, 81.41; H, 6.27; N, 11.10 %.

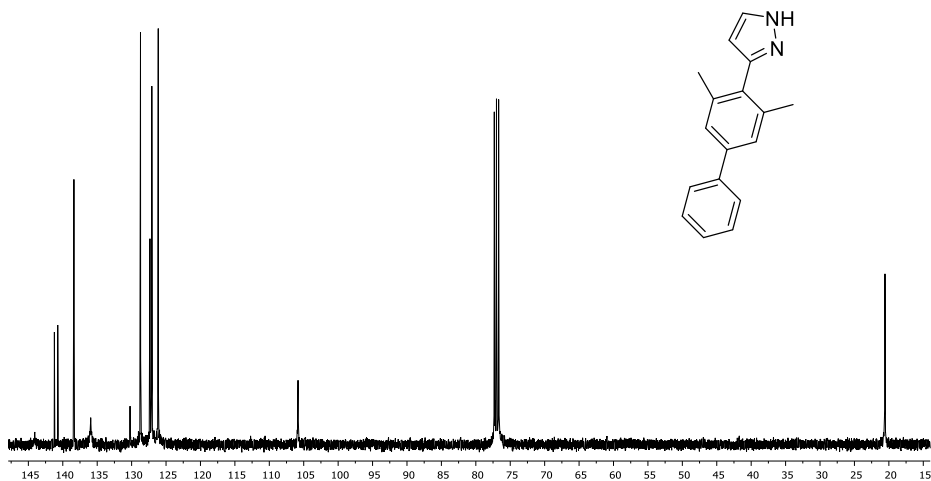
El pirazol **1b** se obtuvo a partir de la bromación de **1a** siguiendo el siguiente procedimiento. En un matraz de una boca de 50 mL se añadió el pirazol **1a** (1.5 g, 6.05 mmol) y se disolvió en 6 mL de DMF. A continuación se añadió la n-bromosuccinimida (1.075 g, 6.05 mmol) y se dejó agitando 1h. Entonces se añadió acetato de etilo (15 mL), lavándose 8 veces con H_2O (20 mL) para eliminar toda la DMF. La fase orgánica se secó con MgSO_4 , se filtró y se llevó a sequedad obteniéndose el pirazol **1b** puro como un sólido de color beige con un 90 % de rendimiento. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrN}_2$ (**1b**): C, 62.21; H, 4.91; N, 8.53 %. Experimental: C, 62.94; H, 4.61; N, 8.65 %.

Espectro de RMN de ^1H de **1a** (400 MHz, CDCl_3).

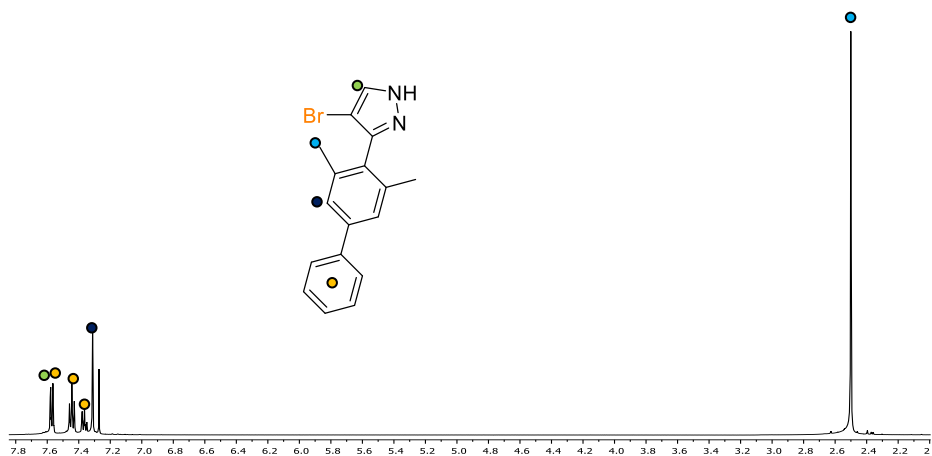


δ 2.14 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{me}}$), 6.23 (s, 1H, CH_{pz}), 7.28 (s, 2H, CH_{arom}), 7.34 (m, 1H, CH_{arom}), 7.42 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz CH_{arom}), 7.56 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz CH_{arom}), 6.60 (s, 1H, CH_{pz}).

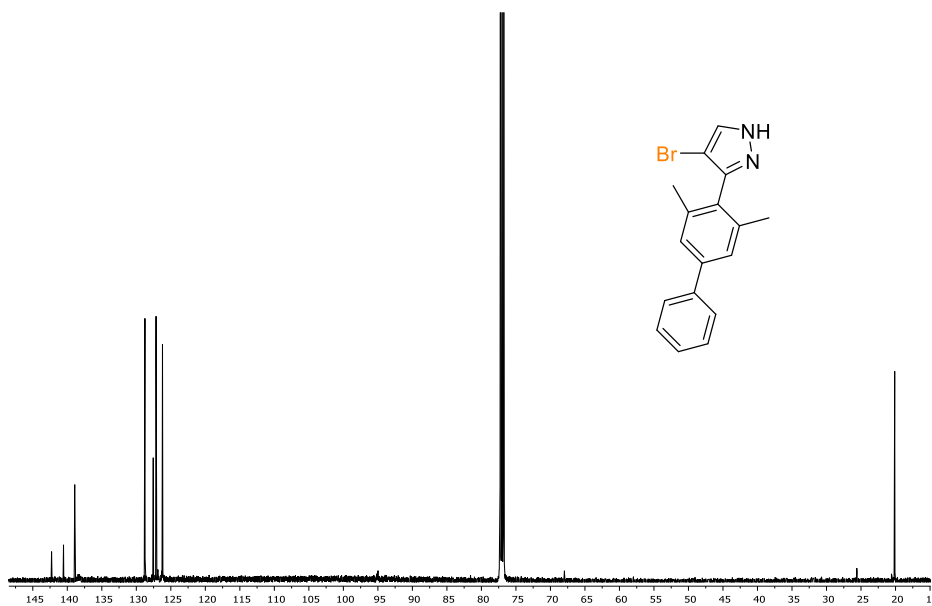
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1a** (100 MHz, CDCl_3).



δ 20.6 ($\text{CH}_{3\text{me}}$), 105.8 (CH_{pz}), 126.1 (CH_{arom}), 127.1 (CH_{arom}), 127.3 (CH_{arom}), 128.7 (CH_{arom}), 130.2 (C_{qarom}), 135.9 (CH_{pz}), 138.4 (C_{qarom}), 140.7 (C_{qarom}), 141.2 (C_{qarom}), 144.3 (C_{qpz}).

Espectro de RMN de ^1H de **1b** (400 MHz, CDCl_3).

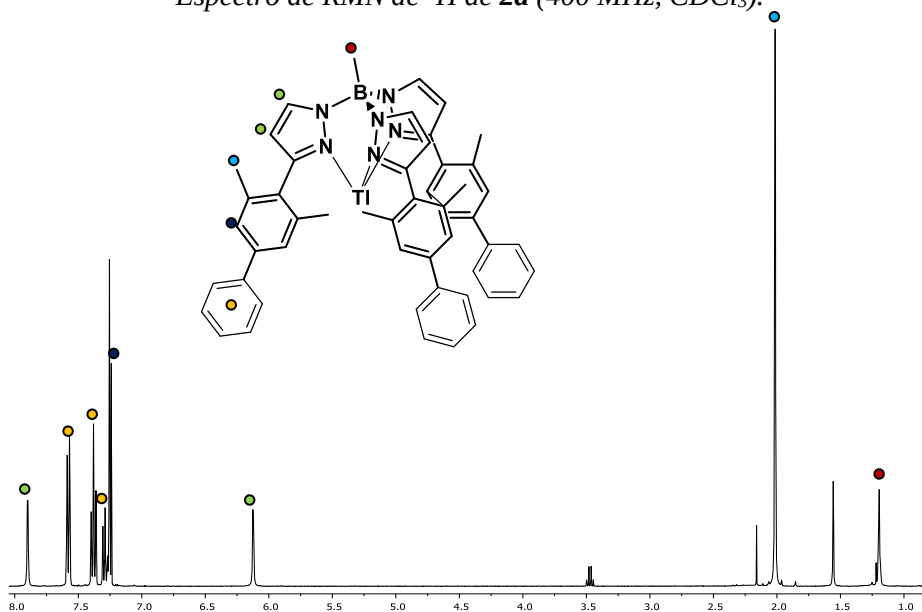
δ 2.50 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{me}}$), 7.31 (s, 2H, $\text{CH}_{2\text{arom}}$), 7.36 (m, 1H, CH_{arom}), 7.44 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$ CH_{arom}), 7.56 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$ CH_{arom}), 7.58 (s, 1H, CH_{pz}).

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1b** (100 MHz, CDCl_3).

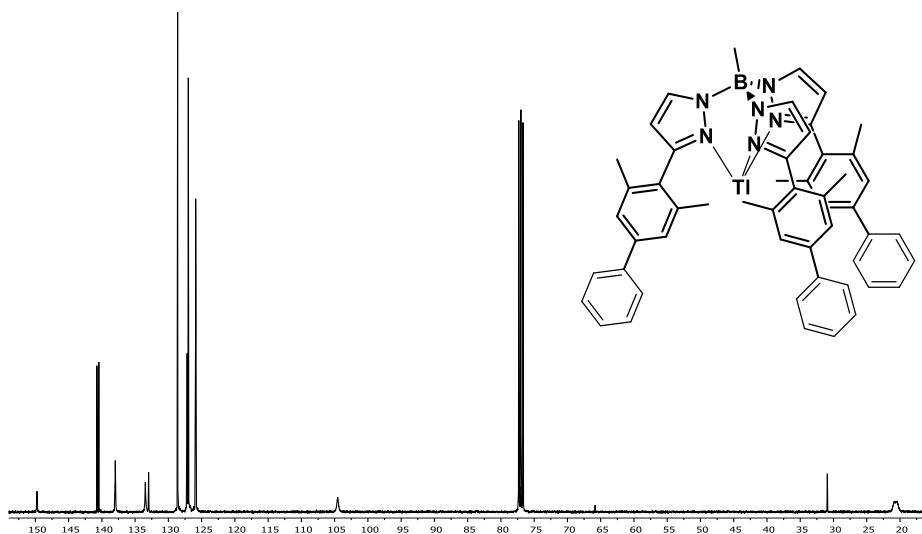
δ 20.1 ($\text{CH}_{3\text{me}}$), 95.0 ($\text{C}_{\text{q pz}}$), 126.2 (CH_{arom}), 127.1 (CH_{arom}), 127.5 (CH_{arom}), 128.7 (CH_{arom}), 135.9 (CH_{pz}), 140.5 ($\text{C}_{\text{q arom}}$), 142.3 ($\text{C}_{\text{q arom}}$).

4.3. Síntesis de los complejos $\text{TITp}^{\text{Me2-biphen}}$ **2a** y $\text{TITp}^{\text{Me2-biphen,4-Br}}$ **2b**.

Los pirazoles **1a** (2.5 g, 10.01 mmol) o **1b** (1.41 g, 4.32 mmol) se colocaron en un tubo Schlenk con agitador magnético y dentro de la caja seca se adicionó el MeBH_3Li (109.2 mg, 3.06 mmol para **2a**; 46.82 mg, 1.31 mmol para **2b**). Se adicionó a ambos sólidos, bajo N_2 , mesitileno seco (10 mL, **2a**; 5 mL, **2b**) y se dejó agitando durante 5 h a temperatura ambiente con la llave de N_2 abierta para eliminar la sobrepresión de hidrógeno. Posteriormente se calentó a 180 °C durante 60 h. Transcurrido el tiempo se enfrió a 50 °C y se llevó a sequedad antes de añadir THF seco (20 mL, **2a** ; 10 mL, **2b**). A continuación se añadió el $\text{Ti}(\text{acac})_3$ (805 mg, 3.06 mmol, **2a** ; 344.6 mg, 1.31 mmol, **2b**) y se agitó durante 24 h. Entonces se filtró a otro tubo y la mezcla se llevó a sequedad lavandose el sólido blanco obtenido con MeOH (4 x 30 mL) para eliminar el exceso de pirazol. Los productos se obtuvieron como sólidos blancos con un rendimiento del 90% (**2a**) y 84% para (**2b**). El complejo **2b** pudo cristalizado en cloroformo a temperatura ambiente. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrN}_2$ (**2a**): C, 64.24; H, 4.98; N, 8.64 %. Experimental: C, 64.15; H, 5.01; N, 8.54 %. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrN}_2$ (**2b**): C, 51.71; H, 3.67; N, 6.96 %. Experimental: C, 51.88; H, 4.03; N, 6.65 %.

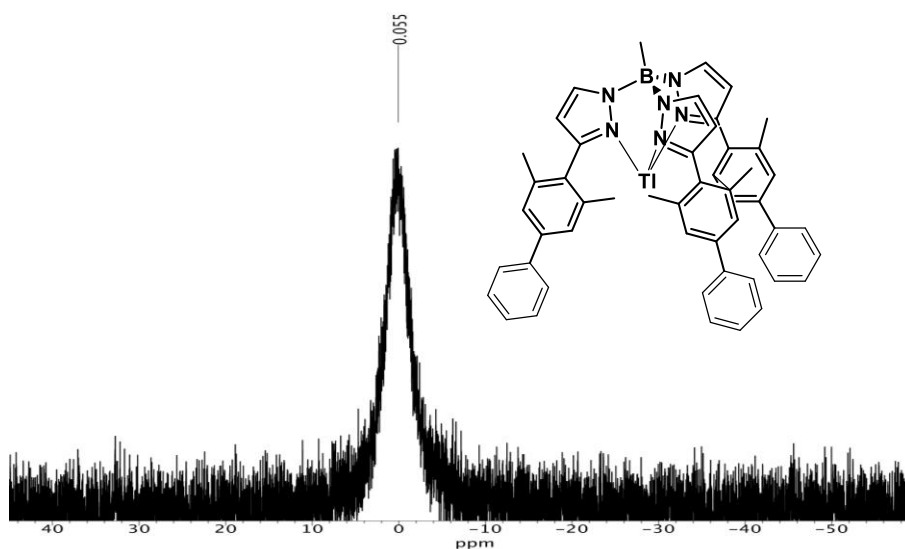
Espectro de RMN de ^1H de **2a** (400 MHz, CDCl_3).

δ 1.20 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Bme}}$), 2.01 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{me}}$), 6.12 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 2$ Hz CH_{pz}), 7.25 (s, 6H, CH_{arom}), 7.29 (t, 3H, t, 3H, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz CH_{arom}), 7.38 (t, 6H, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz CH_{arom}), 7.57 (d, 6H, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz CH_{arom}), 7.90 (d, 3H, $J_{\text{H-H}} = 2$ Hz CH_{pz}).

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2a** (100 MHz, CDCl_3).

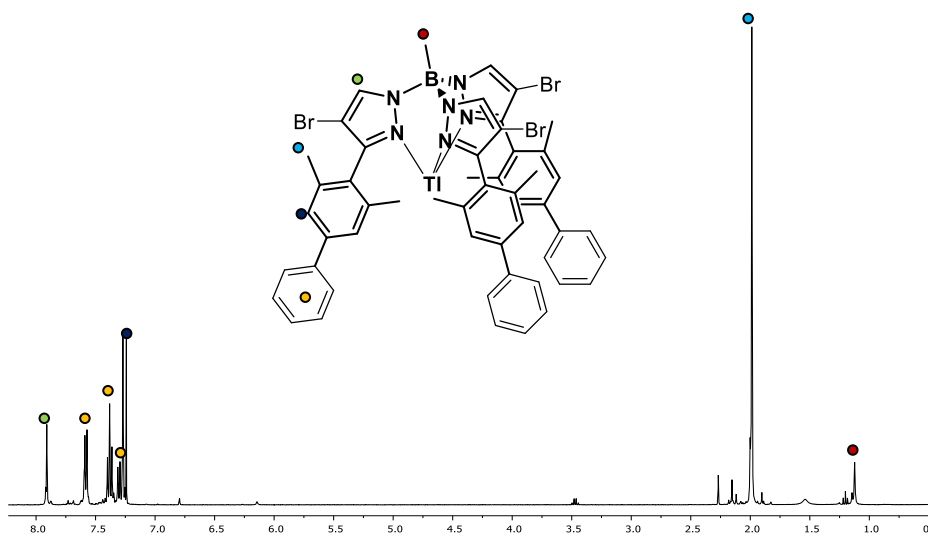
δ 20.8 ($\text{CH}_{3\text{me}}$), 104.6 (CH_{pz}), 125.9 (CH_{arom}), 126.9 (CH_{arom}), 127.2 (CH_{arom}), 128.6 (CH_{arom}), 132.9 (C_{qarom}), 133.4 (CH_{pz}), 137.9 (C_{qarom}), 140.4 (C_{qarom}), 140.7 (C_{qarom}), 149.75 (C_{qpz}).

Espectro de RMN de ^{11}B de **2a** (128 MHz, CDCl_3).

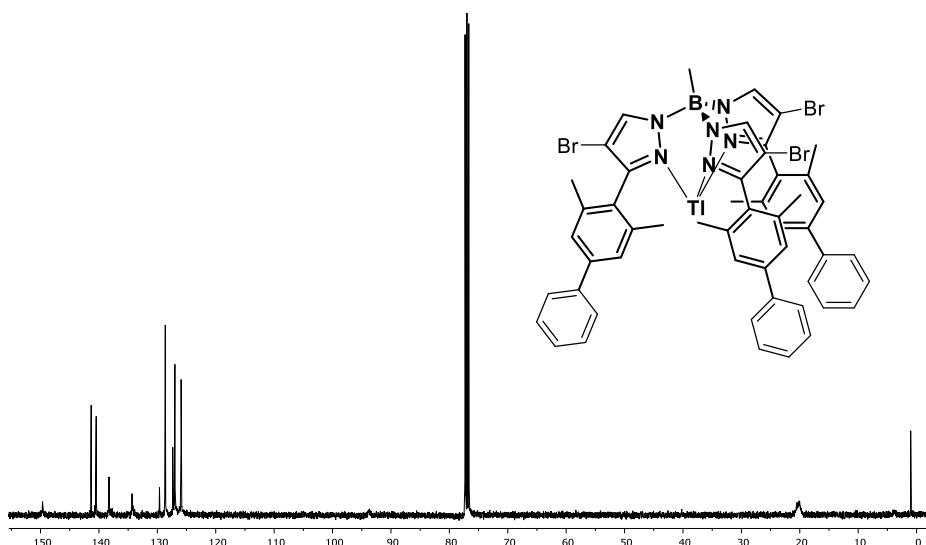


δ 0.05 (B-Me)

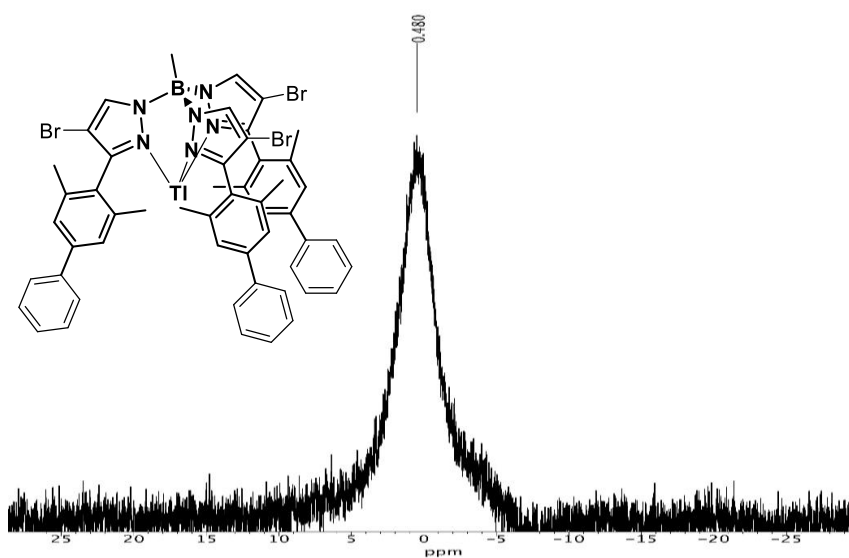
Espectro de RMN de ^1H de **2b** (400 MHz, CDCl_3).



δ 1.12 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Bme}}$), 1.98 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{me}}$), 7.27 (s, 6H, CH_{arom}), 7.29 (m, 3H, CH_{arom}), 7.38 (t, 6H, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz CH_{arom}), 7.57 (d, 6H, $J_{\text{H-H}} = 8$ Hz CH_{arom}), 7.91 (d, 3H, $J_{\text{H-Tl}} = 0.5$ Hz, CH_{pz}).

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3b** (100 MHz, CDCl_3).

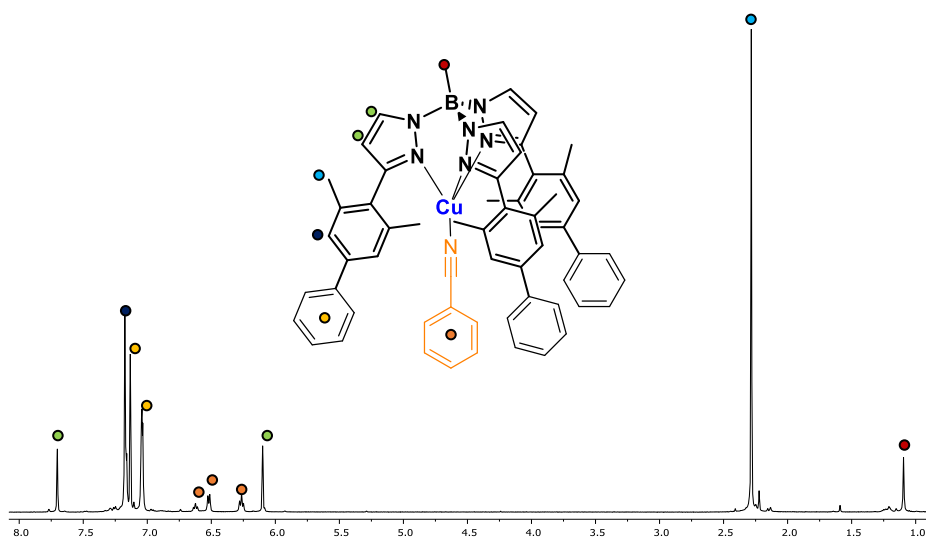
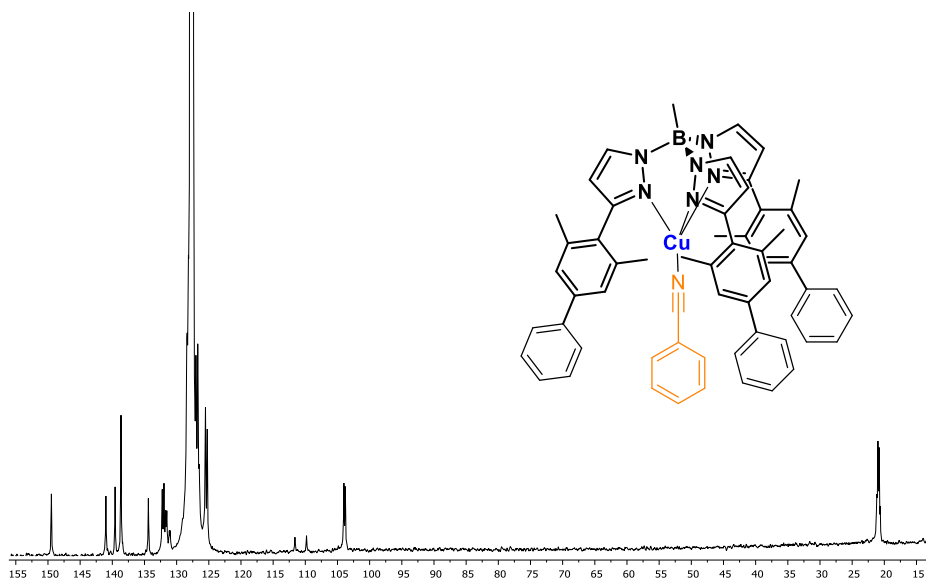
δ 19.9 ($\text{CH}_{3\text{me}}$), 94.0 (C_{qpz}), 125.9 (CH_{arom}), 127.0 (CH_{arom}), 127.4 (CH_{arom}), 128.6 (CH_{arom}), 129.6 (C_{qarom}), 134.3 (CH_{pz}), 138.3 (C_{qarom}), 140.5 (C_{qarom}), 141.3 (C_{qarom}), 149.7 (C_{qpz}).

Espectro de RMN de ^{11}B de **2b** (128 MHz, CDCl_3).

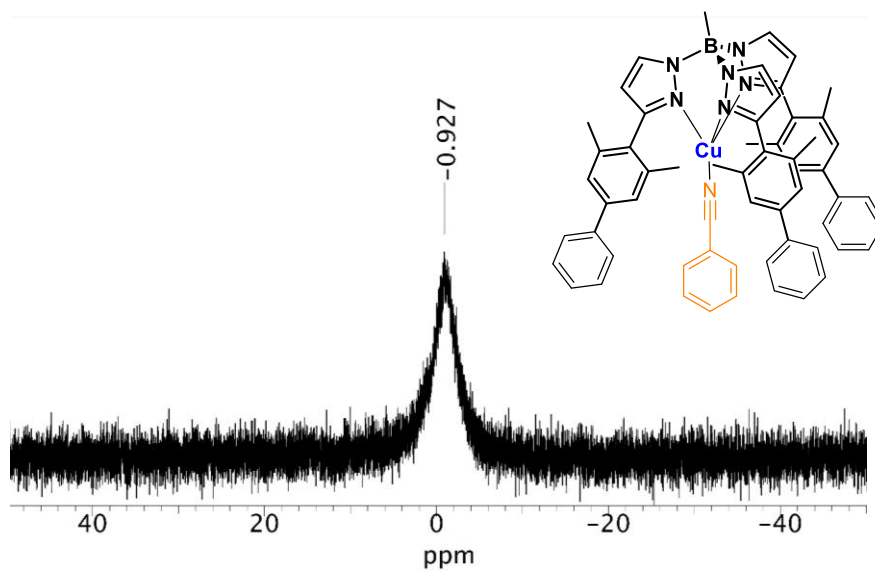
δ 0.48 (B-Me)

4.4. Síntesis de los complejos $\text{Tp}^{\text{Me2-biphen}}\text{Cu}(\text{NCPh})$ **3a** y $\text{Tp}^{\text{Me2-biphen,4-Br}}\text{Cu}(\text{NCPh})$ **3b**.

En un tubo Schlenk se pesaron las sales de talio de ambos ligandos **2a** (0.49 g, 0.5 mmol) o **2b** (0.61 g, 0.5 mmol), y se añadieron 15 mL de diclorometano. A las disoluciones resultantes se les adicionó cuatro equivalentes de benzonitrilo (206 μL , 2 mmol) seguidos de CuCl (49.5 mg, 0.5 mmol). La mezcla se agitó durante 12 h. Pasado el tiempo las disoluciones amarillas se filtraron por celita y fueron concentradas a vacío hasta sequedad. El sólido obtenido se lavó con hexano (2 x 5mL), y se filtró, obteniéndose sólidos amarillos para ambos casos con rendimientos moderadamente altos (92%, **3a**; 90%, **3b**). Análisis elemental calculado del complejo $\text{C}_{59}\text{H}_{53}\text{BCuN}_7$ (**3a**): C, 75.83; H, 5.75; N, 10.49 %. Experimental: C, 75.60; H, 5.64; N, 40.42. % Análisis elemental calculado para $\text{C}_{59}\text{H}_{50}\text{BBr}_3\text{CuN}_7$ (**3b**): C, 60.51.; H, 4.30; N, 8.37 %. Experimental: C, 61.54; H, 4.21; N, 8.68 %.

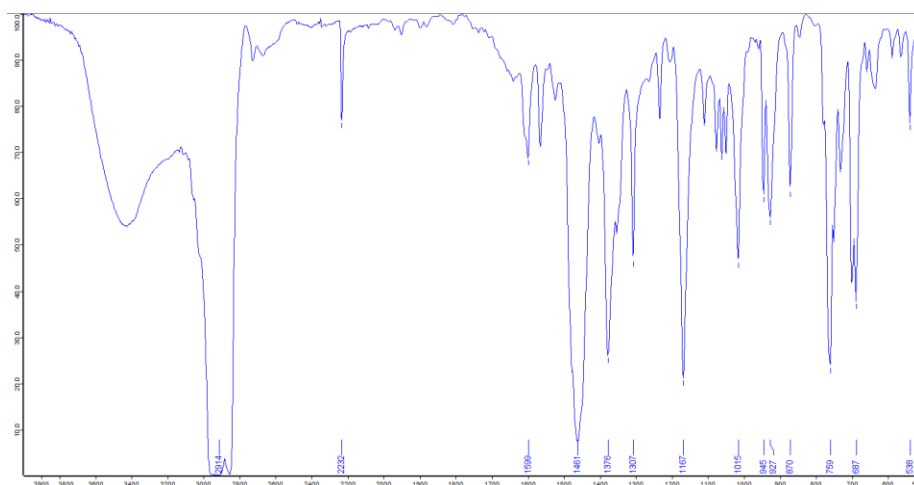
Espectro de RMN de ^1H de **3a** (500 MHz, C_6D_6).Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3a** (125 MHz, C_6D_6).

Espectro de RMN de ^{11}B de **3a** (160 MHz, C_6D_6).

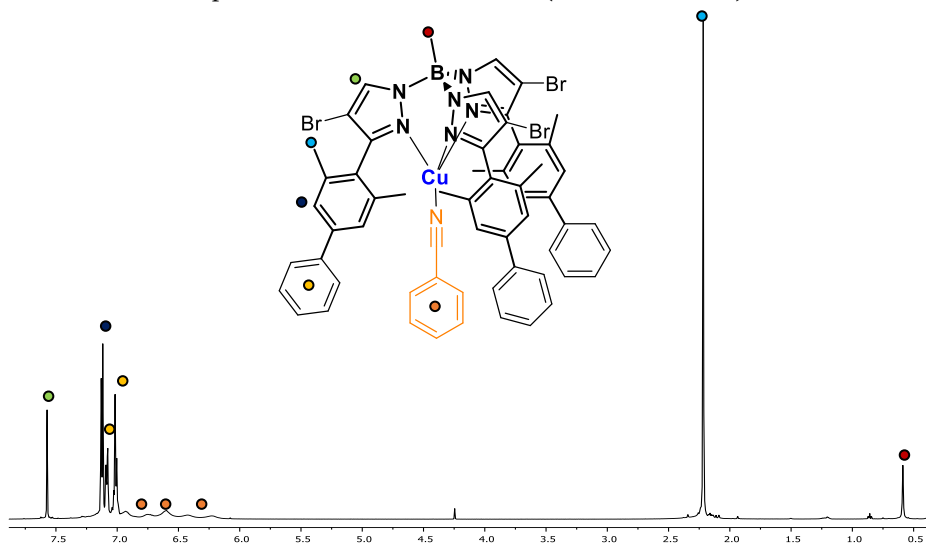


$\delta -0.927$ (B-Me)

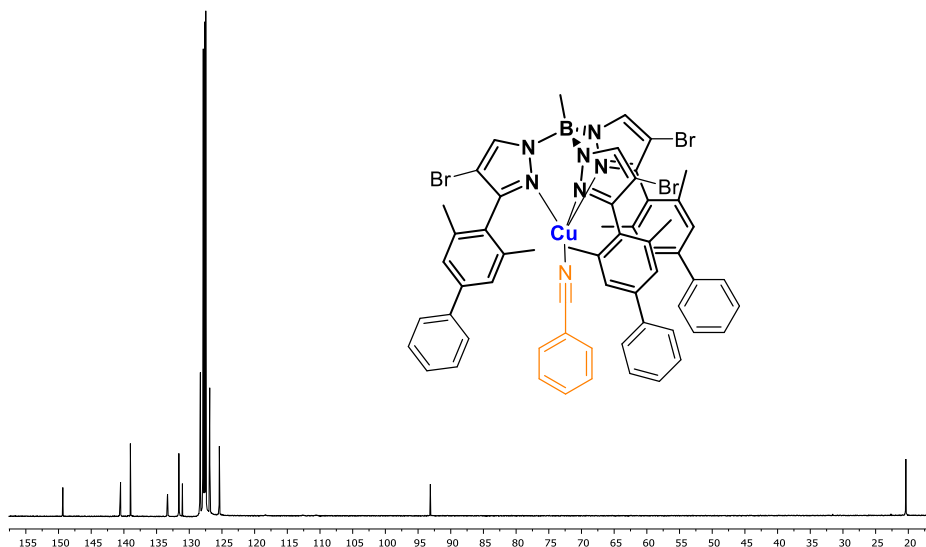
Espectro de Infrarrojo de **3a**



IR(nujol): $\nu(\text{CN}) = 2232 \text{ cm}^{-1}$

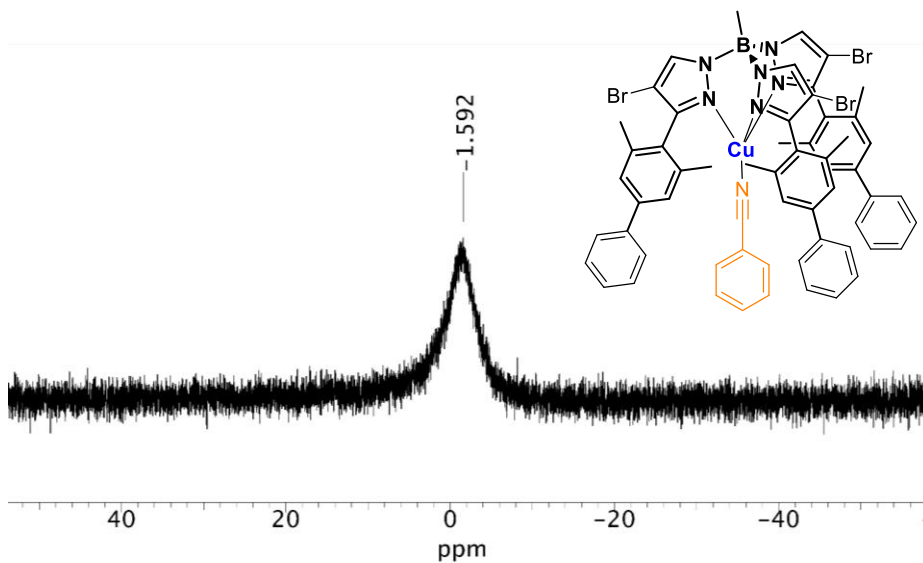
Espectro de RMN de ^1H de **3b** (500 MHz, C_6D_6).

δ 0.59 (s, 3H, CH_3Boro), 2.22 (s, 18H, CH_3me), 6.10-7.00 (m, 5H, CH_{bznit}), 7.02 (m, 9H, CH_{arom}), 7.07 (m, 6H, CH_{arom}), 7.12 (s, 6H, CH_{arom}), 7.57 (s, 3H, CH_{pz}).

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3b** (125 MHz, C_6D_6).

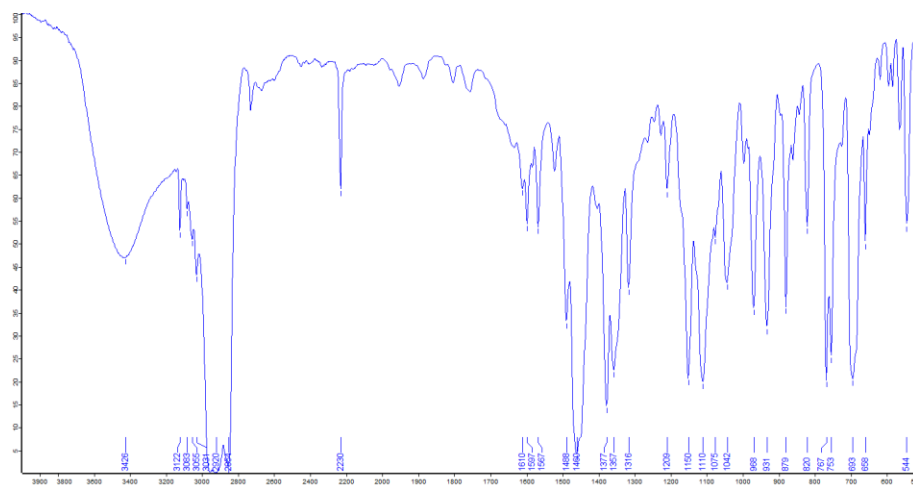
δ 20.4 (CH_3me), 93.12 (C_{qpz}), 125.4 (CH_{arom}), 126.8 (CH_{arom}), 126.9 (CH_{arom}), 127.9 (CH_{bznit}), 128.3 (CH_{arom}), 128.4 (CH_{bznit}), 131.4 (CH_{bznit}), 131.6 (C_{qarom}), 133.3 (CH_{pz}), 139.0 (C_{qarom}), 140.5 (C_{qarom}), 140.6 (C_{qarom}), 149.3 (C_{qpz}).

Espectro de RMN de ^{11}B de **3b** (160 MHz, C_6D_6).



$\delta -1.59$ (B-Me)

Espectro de Infrarrojo de **3b**

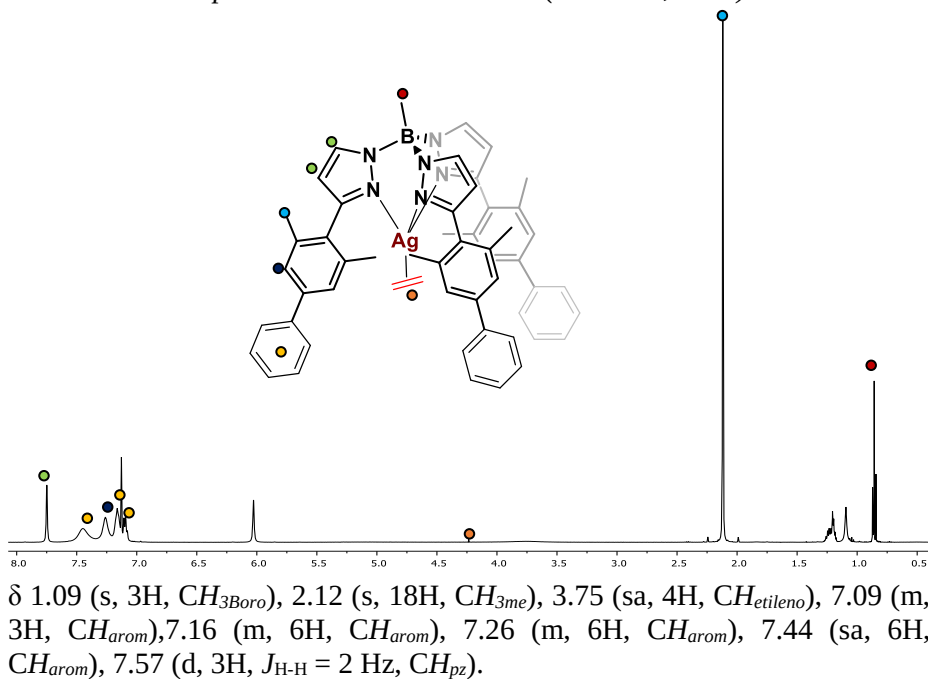


IR(nujol): $\nu(\text{CN}) = 2230 \text{ cm}^{-1}$

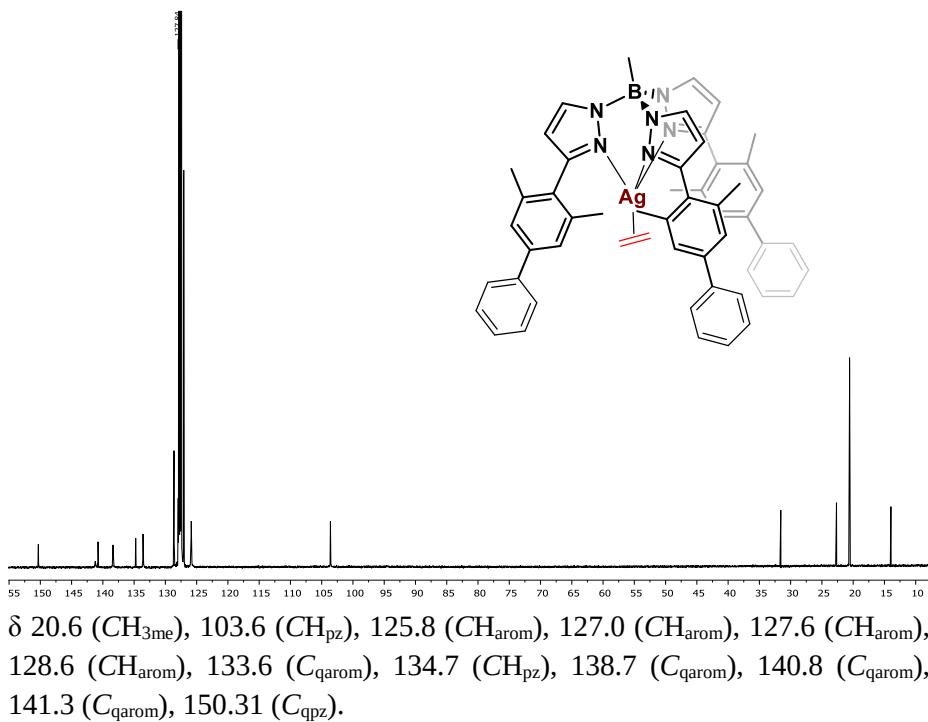
4.5. Síntesis de los complejos $\text{Tp}^{\text{Me2-biphen}}\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$ **4a** y $\text{Tp}^{\text{Me2-biphen,4-Br}}\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)$ **4b**.

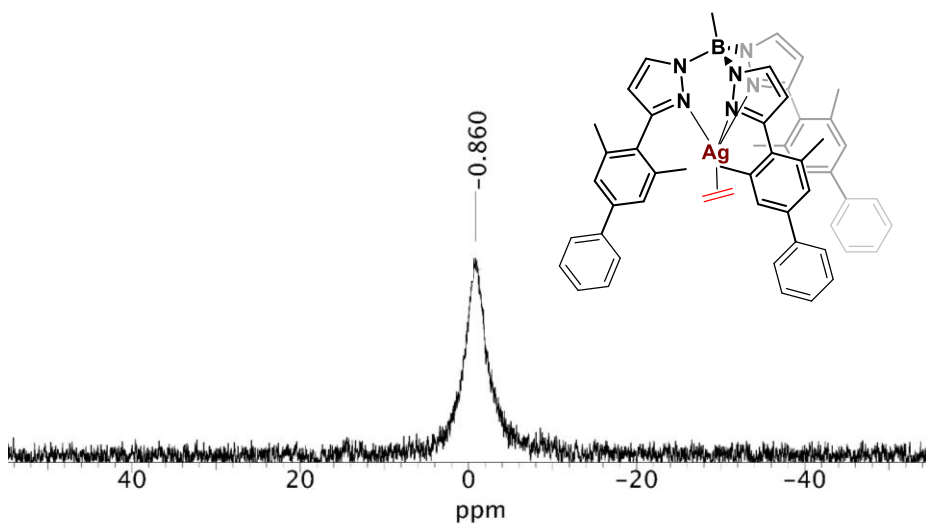
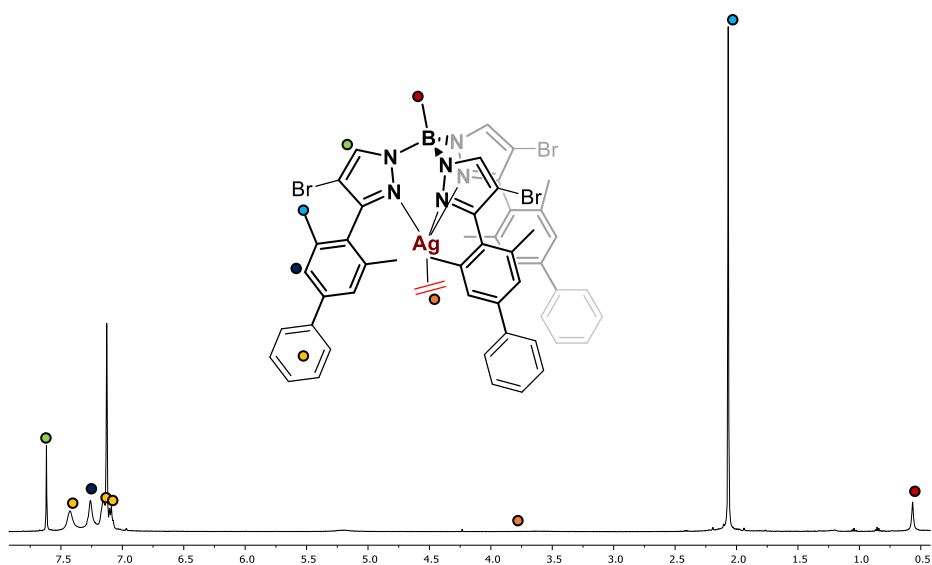
En un tubo Schlenk se pesaron las sales de talio de ambos ligandos **2a** (0.49 g, 0.5 mmol) y **2b** (0.61 g, 0.5 mmol) y se añadieron 20 mL de diclorometano. Por otro lado en otro tubo se colocó, en la caja seca, AgOTf (0.13 g, 0.5 mmol) y se añadieron 20 mL de DCM tapándose con papel de aluminio para protegerlo de la luz. Una vez fuera de la caja seca bajo atmosfera de etileno a -30°C se transfirió la disolución de las sales de talio vía cánula sobre la disolución de plata. Se dejó agitando a esa temperatura 30 min con un constante burbujeo de etileno a través de la disolución. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta la temperatura ambiente y se dejó 1h agitando bajo burbujeo de etileno, agitándose 3 h más manteniendo la atmosfera de etileno. La disolución se filtró bajo la misma atmósfera y se añadieron 5 mL de hexano, concentrándose mediante burbujeo de etileno hasta la aparición de cristales incoloros. La mezcla se enfrió a -30°C para dar más cristales incoloros con rendimientos moderadamente altos 87% (**4a**) y 80% (**4b**). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{BAgN}_7$ (**4a**): C, 70.77; H, 5.80; N, 9.30 %. Experimental: C, 70.84; H, 5.80; N, 9.22 %. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{BBBr}_3\text{AgN}_7$ (**4b**): C, 56.87; H, 4.33; N, 7.37 %. Experimental: C, 54.60; H, 4.18; N, 7.00 %.

Espectro de RMN de ^1H de **4a** (500 MHz, C_6D_6).



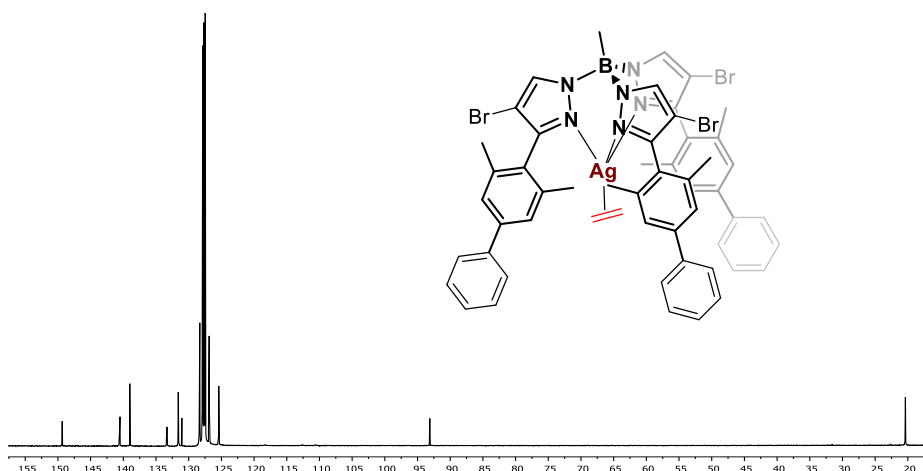
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **4a** (125 MHz, C_6D_6).



Espectro de RMN de ^{11}B de **4a** (160 MHz, C_6D_6). δ -0.86 (B-Me)Espectro de RMN de ^1H de **4b** (500 MHz, C_6D_6).

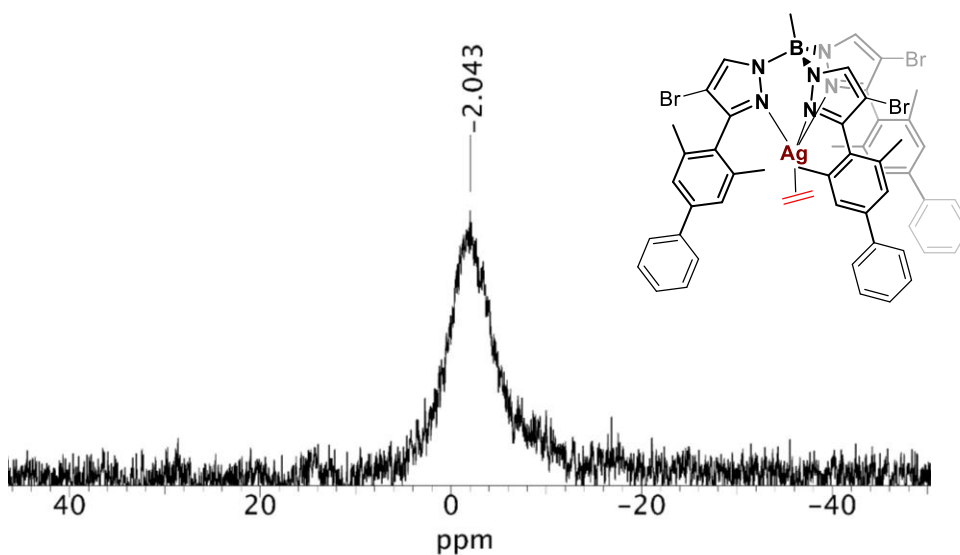
δ 0.57 (s, 3H, CH_3Boro), 2.07 (s, 18H, CH_3me), 3.60 (sa, 4H, $\text{CH}_{\text{etileno}}$), 7.09 (m, 6H, CH_{arom}), 7.16 (m, 6H, CH_{arom}), 7.26 (m, 6H, CH_{arom}), 7.43 (sa, 6H, CH_{arom}), 7.62 (s, 3H, CH_{pz}).

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **4b** (125 MHz, C_6D_6).



δ 20.4 ($\text{CH}_{3\text{me}}$), 93.12 (C_{qpz}), 125.4 (CH_{arom}), 126.9 (CH_{arom}), 128.3 (CH_{arom}), 131.0 (CH_{arom}), 131.6 (C_{qarom}), 133.5 (CH_{pz}), 139.0 (C_{qarom}), 140.5 (C_{qarom}), 140.6 (C_{qarom}), 149.3 (C_{qpz}).

Espectro de RMN de ^{11}B de **4b** (160 MHz, C_6D_6).



δ -2.04 (B-Me)

4.6. Síntesis de los aductos de carbonilo de los complejos de cobre y plata.

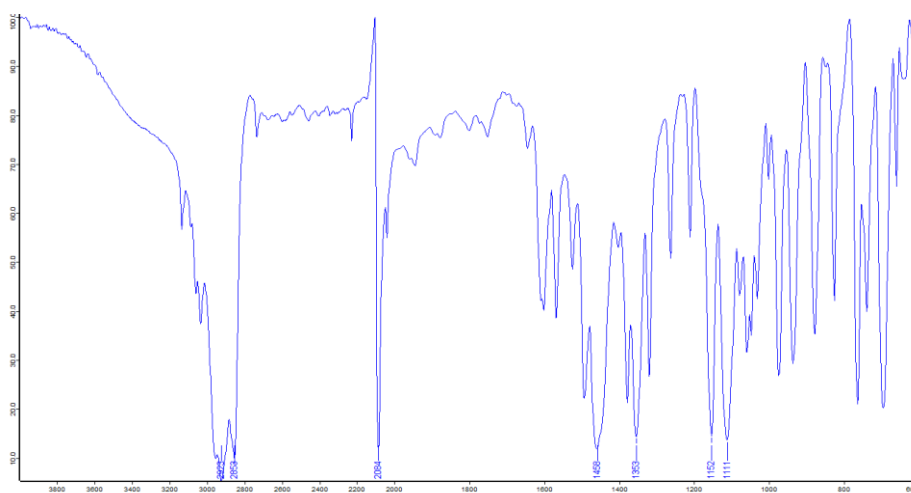
Los complejos **3a,b** y **4a** (0.3 mmol) fueron disueltos en 5 mL de DCM y se les burbujeo CO hasta reducir su volumen a 2/3 del inicial. Tras añadir 3 mL y enfriar a -30°C , se obtuvieron los carbonil-complejo como sólidos blancos cristalinos con un rendimiento del 95%.

Espectro de Infrarrojo del complejo 5a



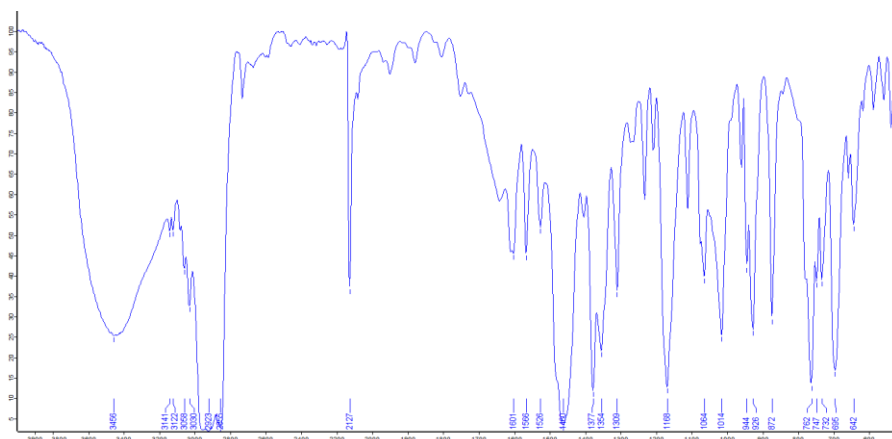
IR(nujol): $\nu(\text{CO}) = 2073 \text{ cm}^{-1}$

Espectro de Infrarrojo del complejo 5b



IR(nujol): $\nu(\text{CO}) = 2084 \text{ cm}^{-1}$

Espectro de Infrarrojo del complejo **6a**



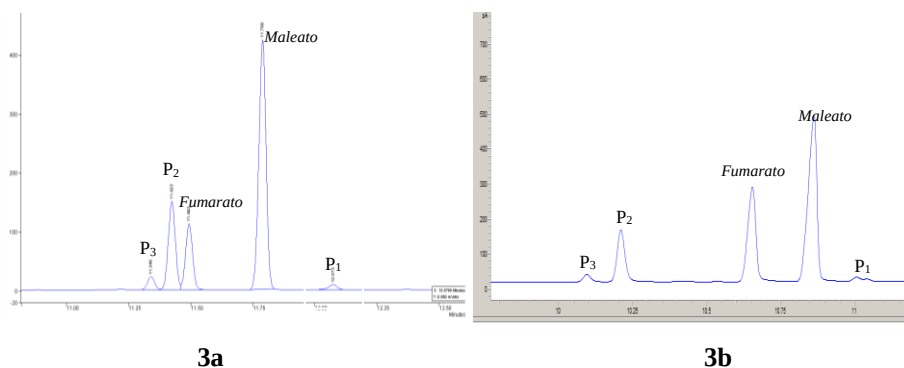
IR(nujol): $\nu(\text{CO}) = 2127 \text{ cm}^{-1}$

4.7. Estudio de la reactividad catalítica de los complejos de cobre **3a,b** con alcanos y EDA.

Activación de hexano:

En un matraz de Schlenk equipado con agitador magnético se pesaron los complejos **3a,b** (0.01 mmol) y se le hicieron ciclos vacío/ N_2 . Bajo N_2 se adicionó 10 mL de DCM y 40 mL de hexano. A continuación se adicionó, empleando un equipo de adición lenta, el EDA (0.2 mmol en 20 mL de hexano durante 24 h para el complejo **3a** y 12 h para **3b**). Las reacciones se dejaron agitando y se evaluaron los resultados mediante cromatografía de gases.

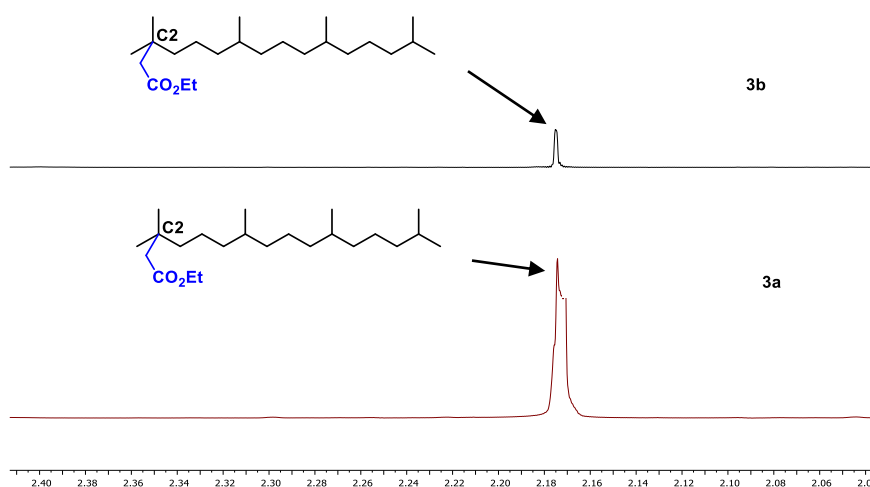
Cromatogramas de las reacciones



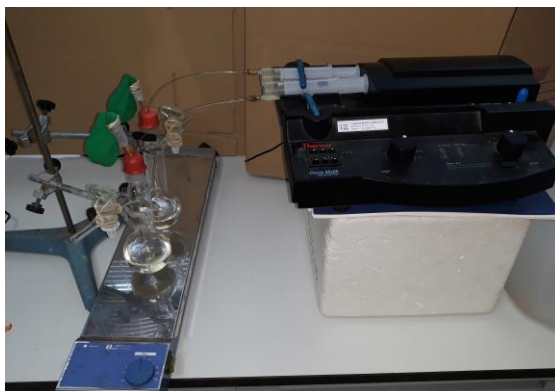
Activación de pristano:

En el caso del 2,6,10,14-tetrametilpentadecano (TMPD), 0,025 mmol de los complejos de cobre **3a,b** se disolvieron en un matraz en 20 mL de DCM y 1 mmol de pristano, añadiéndose EDA (10 mmol, en 10 mL DCM) durante 5 h con el equipo de adición lenta. La reacción se dejó agitando 12 h y el disolvente se llevó a sequedad. El bruto de reacción se investigó por RMN.

*Espectro de RMN de ^1H de **3a,b** (500 MHz, CDCl_3).*



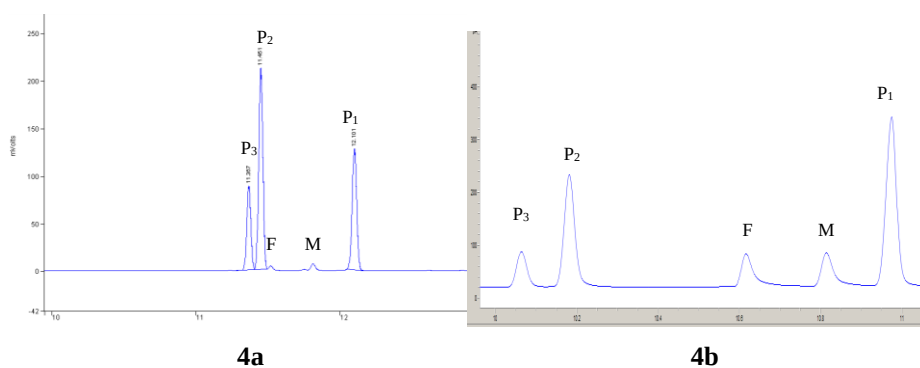
Equipo de adición lenta empleado en estos experimentos



4.8. Estudio de la reactividad catalítica de los complejos de plata 4a,b

Los complejos de plata **4a,b** (0.01 mmol) se colocaron en un una ampolla dentro de la caja seca, y se adicionó 5 mL de hexano y EDA (0.2 mmol). Las reacciones se protegieron de la luz con papel de aluminio, y se procedieron a calentar a 70°C durante 12 h. Finalmente el crudo se llevó a un volumen conocido y se comprobaron los resultados obtenidos por cromatografía de gases.

Cromatogramas de las reacciones



5. Bibliografía



1. Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842-1844.
2. a) Trofimenko, S. *Scorpionates: The Coordination of Poly(pyrazolyl)borate Ligands*; Imperial College Press: London, 1999. b) Pettinari, C. *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands*; Imperial College Press: London, 2008.
3. Pettinari, C.; Pettinari, R.; Marchetti, F. *Adv. Organomet. Chem.* **2016**, *65*, 175-260.
4. Tolman, C. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
5. a) Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *251*, 874-883. b) Clavier, H.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841-861.
6. Möhring, P. C.; Coville, N. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18-35.
7. Caballero, A.; Pérez, P. J. *Israel Journal of Chemistry*, **2017**, *57*, 1047-1052.
8. Pérez, P. J. *Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis* (Catalysis by Metal Complexes 38) 2012.
9. You, Y. R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. 2007. Boca Ratón, Florida, USA. Ed. Taylor and Francis. ISBN: 978-0-8493-7366-4
10. Gunsalus, N. J.; Koppaka, A.; Park, S. H.; Bischof, S. M.; Hashiguchi, B. G.; Periana, R. A. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8521-8573.
11. (a) Cavaliere, V. N.; Mindiola, D. J. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3356-3365. (b) M. M. Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J.; *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3379-3394.
12. Shilov, A. E.; Shulpin, G. B.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932
13. a) Periana, R. A.; Taube, D. J.; Evitt, E. R.; Löffler, D. G.; Wentreck, P. R.; Voss, G.; Masuda, T. *Science*, **1993**, *259*, 340. science.259.5093.340. b) Periana, R. A.; Taube, D. J.; Gamble, S. Taube, H.; Satoh, T.; Fuji, H. *Science* **1998**, *280*, 560-564.
14. Caballero, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Fructos, M. R.; Olmos, A.; Urbano, J.; Pérez, P. J. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 20295-20308.
15. Caballero, A.; Pérez, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *793*, 108-113.

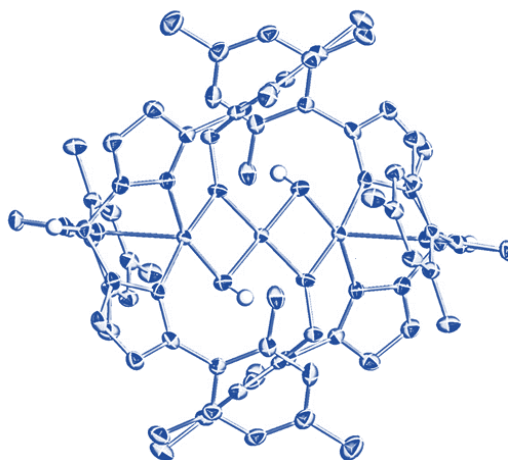
16. Caballero, A.; Despagnet-Ayoub, E.; Díaz-Requejo, M. M.; Díaz-Rodríguez, A.; González-Núñez, M. E.; Mello, R.; Muñoz, B. K.; Ojo, W.-S.; Asensio, G.; Etienne, M.; Pérez, P. J. *Science* **2011**, 332, 835-838.
17. Olmos, A.; Gava, R.; Noverges, B.; Bellezza, D.; Jacob, K.; Besora, M.; ChamilSameera, W. M.; Etienne, M.; Maseras, F.; Asensio, G.; Caballero, A.; Pérez, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13848-13852.
- 18 Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry, 5th Ed.* 2010. Ed. Wiley CH. ISBN: 978-3-527-32002-8
- 19 Braga, A. A. C.; Caballero, A.; Urbano, J.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P.J.; Maseras, F. *ChemCatChem* **2011**, 3, 1646-1652.
- 20 (a) Thu, H. Y.; Tong, G. S.; Huang, J. S.; Chan, L.-F.; Deng, Q.-H., Che, C. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9747. (b) Fu, J.; Ren, Z.; Bacsá, J.; Musaev D. G.; Davies, H. *Nature*, **2018**, 564, 395–399.
- 21 Fuentes, M. A.; Muñoz, B. K.; Jacob, K.; Vendier, L.; Caballero, A.; Etienne, M.; Pérez, P. J. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1327.
- 22 Gava, R.; Olmos, A.; Noverges, B.; Varea, T.; Álvarez, E.; Belderrain, T. R.; Caballero, A.; Asensio, G.; Pérez, P. J. *ACS Catal.* **2015**, 7, 3726-3730.
- 23 Schneider, J. L.; Carrier, S. M ; .Ruggiero, C. E.; Young, Jr. V. G.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11408-11418.
- 24 Díaz-Requejo, M. M.; Caballero, A.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 978-983.
- 25 Etapas I-IV: Luo, Y.; Zhu, Y.; Ran, K.; Liu, A.; Wang, N.; Feng, K.; Zeng, J.; Zhang, L.; He, B.; Tinghong, Y.; Shirui, Z.; Xiaolong, Q.; Luoting, Y. *Med. Chem. Commun.*, **2015**, 6, 1036-1043. Etapas V-VI: patent WO 2013, 082324A1. Etapas VII-VIII: Rheingold, A. L.; White, C. B.; Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3471

- 26 A. Olmos, A. Pereira, T. Rodríguez Belderraín, Pedro J. Pérez *Synthesis* **2018**; 50(17): 3333-3336.
27. Dias. R.; Wang, X. *Polyhedron* **2004**, 23, 2533-2536.
- 28 Despagnet-Ayoub, E.; Jacob, K.; Vendier, L.; Etienne, M.; Alvarez, E.; Caballero, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *Organometallics* **2008**, 27, 4779-4787.
- 29 Caballero, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; P.J. Pérez. *Organometallics* **2003**, 22, 4145-4150.

Capítulo III

Oxidación intramolecular de enlaces C-H con oxígeno molecular

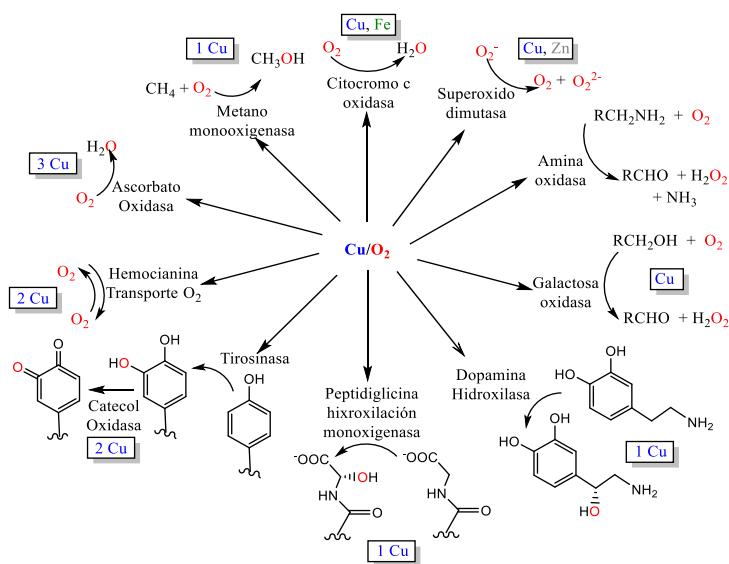
1. Introducción



1.1. Cobre y dióxígeno en reacciones biológicas.

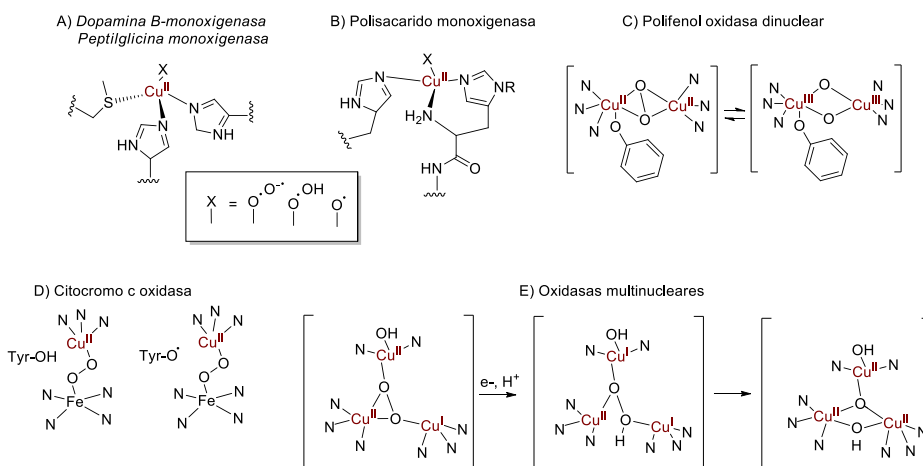
La comprensión de los mecanismos que gobiernan las reacciones de oxidación de moléculas orgánicas resulta fundamental para el desarrollo de nuevos métodos selectivos, eficientes y respetuosos con el medio ambiente. Son varias las razones medioambientales y económicas que suscitan en la industria química un gran interés en el uso de oxígeno molecular como oxidante.¹ Dado que el O_2 es precisamente el oxidante en tejidos vivos, el estudio de los sistemas enzimáticos que promueven tales oxidaciones constituye un área de investigación importante, con el objetivo de desarrollar sistemas catalíticos que pudieran emplearse a mayor escala basados en modelos biológicos. Este es el objetivo principal de la Catálisis Biomimética² y de la Catálisis Bioinspirada.³

Existe un número apreciable de enzimas implicadas en procesos de oxidación que tienen al cobre como elemento principal en su sitio activo.^{4,5} Es el caso de metaloproteínas que transportan o transfieren oxígeno molecular.⁶ El Esquema 1 muestra un grupo de enzimas cuya actividad se asocia a la presencia de un centro catalítico de cobre, así como las reacciones que promueven dichas enzimas.⁷



Esquema 1. Procesos enzimáticos de activación/transferencia de O_2 mediante centros activos de cobre.

Las enzimas mencionadas en el Esquema 1 presentan una nuclearidad variable. Así, los sitios activos encargados de la activación y/o transferencia de oxígeno pueden ser mononucleares, dinucleares o trinucleares, e incluso pueden presentar heteronuclearidad, al existir una sinergia del centro de cobre con otro metal, como puede ser el caso del hierro o el zinc en algunos casos (Esquema 2).⁸ La determinación de la estructura de los sitios activos suele ser compleja, dada su localización en el seno de estructuras tridimensionales de cadenas de polipéptidos, y en algunos casos no está exenta de discusiones. A modo de ejemplo puede comentarse el caso de la metano-monooxigenasa particulada, un enzima que cataliza la hidroxilación de metano a metanol en ciertas bacterias. Durante bastante tiempo se ha propuesto que la activación del O₂ requiere dos centros de cobre,⁹ y no ha sido hasta este mismo año 2019 cuando se ha publicado un artículo que señala la naturaleza mononuclear de este centro en lo que a activación de dioxígeno se refiere.¹⁰



Esquema 2. Sitios activos de enzimas y proteínas de Cu y formas oxigenadas propuestas generadas por la reacción con O₂.

En las últimas décadas se han publicado numerosos estudios sobre la interacción de O₂ con complejos cobre, dando lugar a la detección de determinadas especies con una nuclearidad similar a la propuesta para los

sitios activos antes mencionados. La Figura 1 muestra la variedad de especies que han sido descritas en este contexto, que se comentan en los apartados siguientes según su nuclearidad.^{6,11}

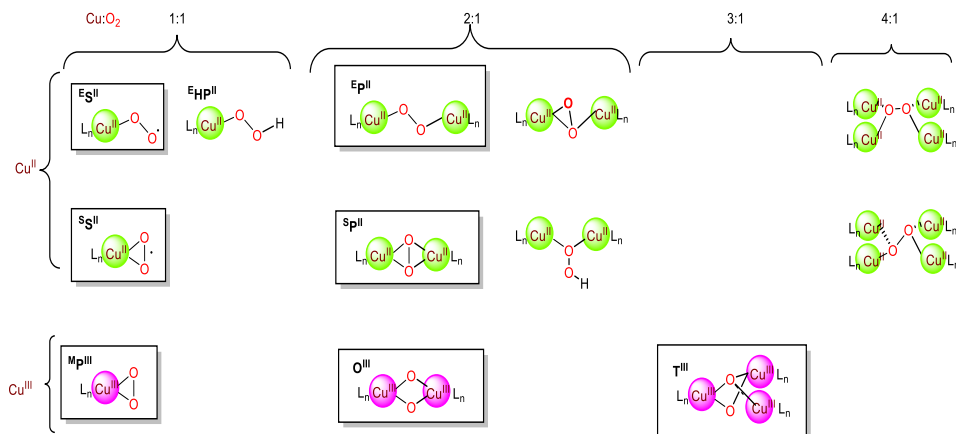


Figura 1. Especies descritas a partir de la interacción Cu/O₂.

1.2. Compuestos mononucleares de Cobre.

Los complejos que presentan un ion de cobre unido a una molécula de oxígeno, en relación estequiométrica Cu:O₂, pueden presentar tres formas de unión (Figura 2), dos de ellas con el centro metálico en estado de oxidación formal +II y una en +III. Asimismo, el grupo O₂ puede encontrarse coordinado al cobre por uno (*end-on*) o por los dos (*side-on*) átomos de oxígeno. Aunque existen varios tipos de nomenclatura para estas especies, en esta Tesis se empleará la descrita por García-Bosch y colaboradores.¹² Así, la especie de Cu(II) con el ligando superoxo unido por un solo átomo de oxígeno se representa por ^ES^{II} (E = end-on; S = superoxo; II = estado de oxidación formal del cobre).¹³ De forma análoga, las otras dos especies se denominan ^SS^{II} (S = side-on; P = peroxo; II = estado de oxidación formal del cobre)¹⁴ y ^SP^{III} (S = side-on; S = superoxo; III = estado de oxidación formal del cobre).¹⁵

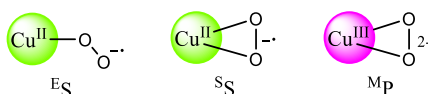
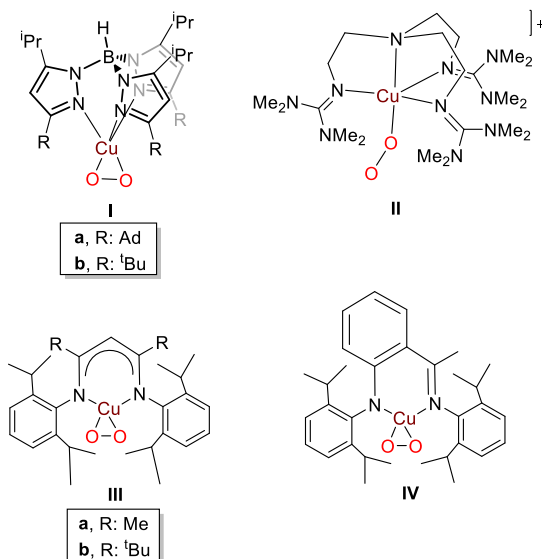


Figura 2. Especies conocidas de Cu-O₂ de naturaleza mononuclear.

El Esquema 3 muestra algunos ejemplos de estos complejos, que han sido bien detectados, bien caracterizados estructuralmente mediante estudios de difracción de rayos X. Los compuestos **I**, **III** y **IV** fueron los primeros ejemplos de este tipo de complejos descritos, exhibiendo una unión side-on (η^2) del fragmento O_2^- ,¹⁶ mientras que el compuesto **II** tiene una coordinación de tipo end-on.¹⁷

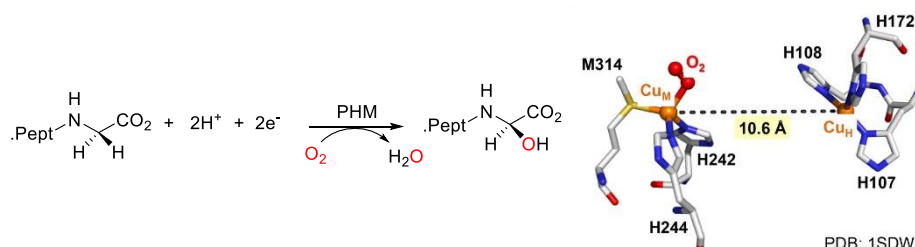


Esquema 3. Complejos aislados de cobre mononucleares.

1.2.1. Centros mononucleares de enzimas Cu/O₂ y modelos a nivel molecular.

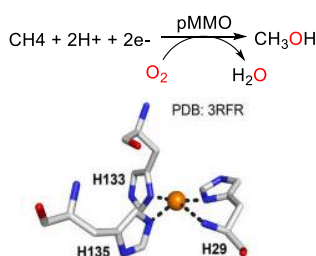
Como se ha comentado anteriormente, los centros activos de cobre en determinadas enzimas son los responsables de los procesos de oxidación de determinados sustratos. Es el caso, a modo de ejemplo, de la peptidilglicina α -hidroxil-monooxigenasa (PHM),¹⁸ que cataliza la oxidación del enlace C-H terminal de un residuo de glicina en una hormona (Esquema 4). Esta enzima forma parte de un grupo de ellas que presentan una estructura y función similares, y que incluye la dopamina β -monooxigenasa (D β M) o la tiramina β -monooxigenasa (T β M). Estas enzimas presentan un centro activo dinuclear, pero sin unión entre los mismos (no acoplado), donde los iones de cobre están

separados por 11 Å (Esquema 4).¹⁹ El mecanismo mediante el cual tiene lugar la hidroxilación de enlaces C-H por estos centros activos se ha estudiado en profundidad, a pesar de lo cual existen aún ciertas discrepancias sobre algunos pasos clave de la reacción.²⁰



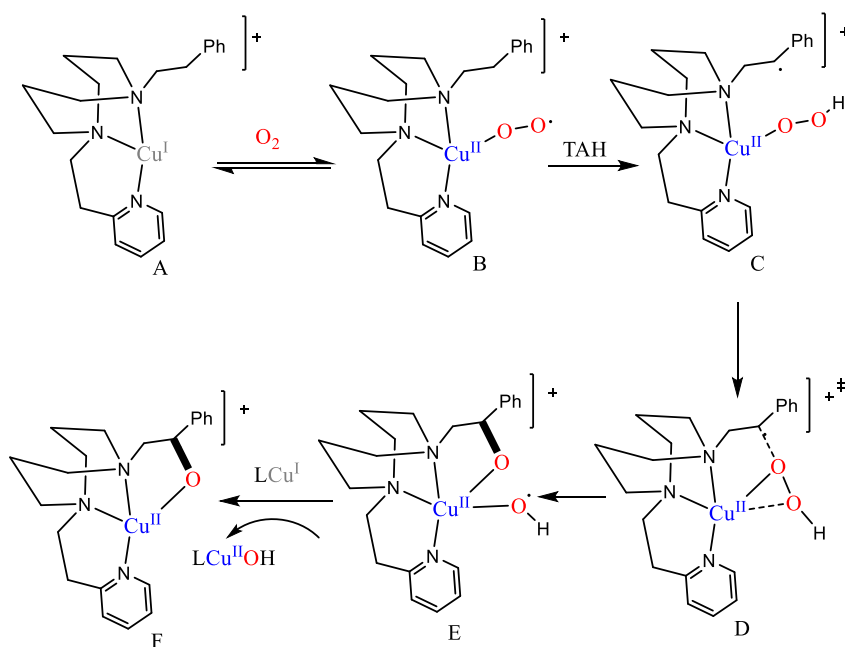
Esquema 4. Reacción de hidroxilación catalizada por la Peptidilglicina α -hidroxil-monooxigenasa (PHM izquierda), y centro activo de la misma (derecha).

Las enzimas metano-monooxigenasa (MMOs) son capaces de oxidar el metano a metanol con O_2 como oxidante. Existen varias familias de estas enzimas, y sus centros activos presentan ligeras diferencias, si bien suele ser común la presencia de residuos de histidina unidos al centro metálico de cobre. Como se ha comentado, la nuclearidad del centro activo, en lo que al proceso de activación de oxígeno se refiere, ha sido objeto de controversia hasta hace muy poco tiempo¹⁰. El Esquema 5 muestra uno de los centros activos de una MMO de naturaleza particulada (pMMO), que contiene tres histidinas, una de las cuales actúa como ligando bidentado.



Esquema 5. Reacción catalizada por la metano-monooxigenasa (MMO), y estructura del centro activo de una MMO particulada (pMMO).

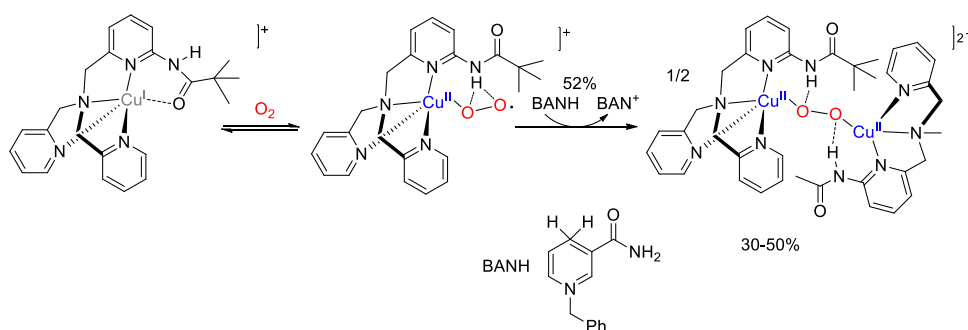
Con el objeto de modelar las reacciones que tienen lugar en los centros activos de estas enzimas de cobre se han diseñado complejos de dicho metal capaces de activar O_2 , e incluso en algunos casos se han aislado intermedios de reacción. Fue Itoh quien describió el primer ejemplo de un complejo mononuclear de cobre tetracoordinado (modelo de la enzima) con un ligando superóxido y un ligando tridentado con tres átomos donadores de N (Esquema 6), que experimenta una reacción de oxidación C-H intramolecular en presencia de O_2 .²¹ Los estudios mecanísticos sugieren que el superoxo-complejo ($^E S^{II}$) es capaz de abstraer un átomo de H, generando un hidroperoxo-complejo ($^E HP^{II}$, **C** en Esquema 6), seguido de una interacción del O unido al cobre con el C-radical, dando lugar a un intermedio alcoxo-hidroxo (**E**), que por reacción con otra unidad de cobre (I) conduce a la formación del alcoxi-complejo **F** y al correspondiente hidroxi-complejo $LCuOH$.



Esquema 6. Sistema de Itoh para la oxidación intramolecular de enlaces C-H.

En lo que respecta a oxidaciones de tipo intermolecular, Karlin y Solomon describieron el primer ejemplo mediante un complejo superoxo de

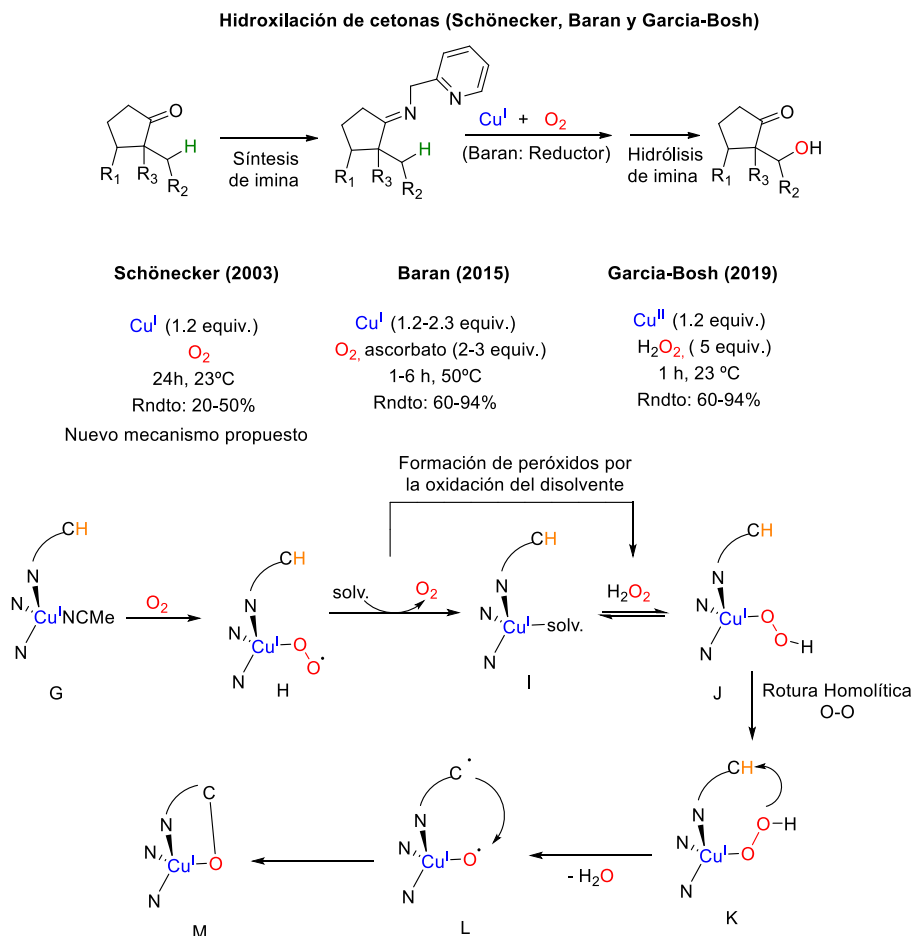
cobre (II) (Esquema 7).²² Los sustratos oxidados son análogos del NADH, como es el caso de la 1-bencil-1,4-dihidronicotinamida (BANH). El complejo $\text{LCu}^{\text{II}}(\text{O}_2^{\cdot-})$ presenta una cierta estabilidad gracias a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo superoxo y el enlace N-H del ligando tetradentado. Las constantes cinéticas de este proceso se pudieron determinar mediante estudios de UV-Vis a baja temperatura ($-125\text{ }^{\circ}\text{C}$), así como la formación final de un compuesto dinuclear con un grupo peroxo puente (Esquema 7).



Esquema 7. Oxidación intermolecular observada en un complejo cobre-superoxo.

En 2003, Schönecker²³ estudió la reacción de γ -hidroxilación de los enlaces $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, que han sido asimismo estudiados más recientemente por Baran (2015) y García-Bosch (2017),²⁴ éste último empleando H_2O_2 como oxidante (Esquema 8). Sobre la base de los rendimientos obtenidos, siempre inferiores al 50%, se sugirió la participación de especies dinucleares $\text{L}_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ como responsables de la oxidación. Sin embargo, estudios posteriores superaron el rendimiento máximo teórico del 50% basado en cobre, por lo que se propuso una ruta mecanística basada en la presencia de intermedios de tipo hidroperóxido. Así, el complejo inicial de Cu(I) (**G** en Esquema 8) reacciona con O_2 para generar una especie $\text{LCu}^{\text{II}}(\text{O}_2^{\cdot-})$ (**H**) de la que se genera peróxido de hidrógeno libre por interacción con el disolvente. El complejo de Cu(I) resultante interacciona con dicho H_2O_2 originando un complejo hidroperoxo

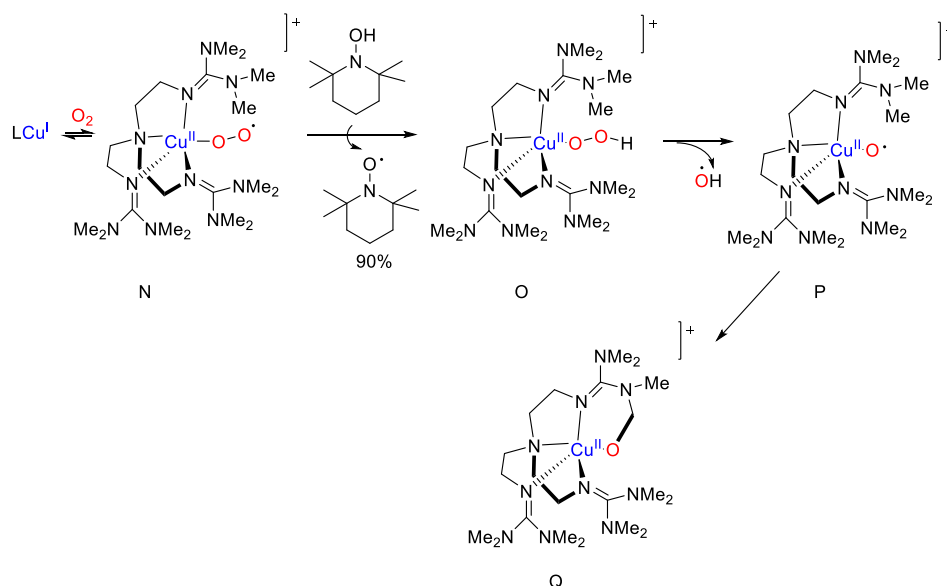
(J), a partir del cual tiene lugar la rotura del enlace O-O (K), eliminación de una molécula de agua y formación del enlace C-O (Esquema 8). Sobre la base del mecanismo propuesto, el procedimiento de oxidación se rediseñó para usar fuentes de Cu^{II} económicas $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ y H_2O_2 como oxidante, lo que mejoró los rendimientos de estas transformaciones.



Esquema 8. Reacción de hidroxilación intramolecular de enlaces C-H en cetonas.

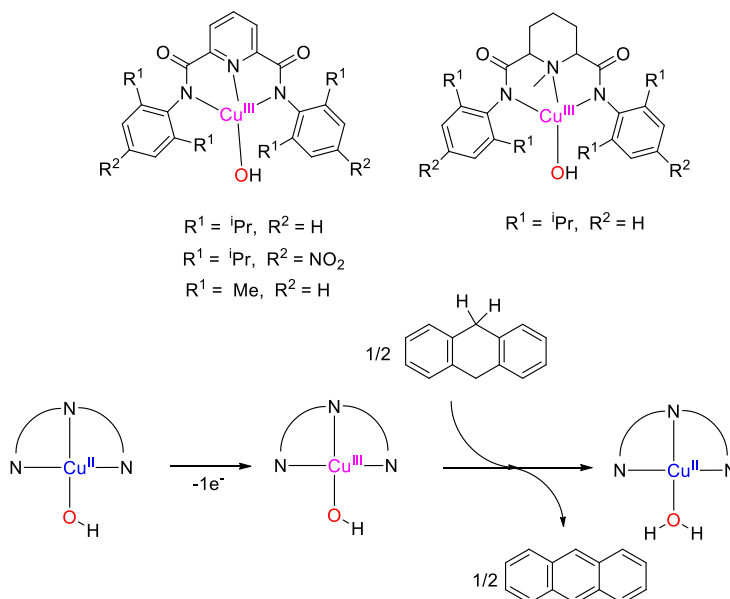
Otro ejemplo de este tipo de reacciones fue descrito por Karlin a partir de un complejo aislable de $\text{Cu}(\text{II})$ -superóxido ($^{\text{E}}\text{S}^{\text{II}}$, Esquema 9).²⁵ De nuevo, la funcionalización intramolecular de un enlace C-H tuvo lugar a baja temperatura, siguiendo la secuencia superoxo-hidropoxo-oxilo (N-O-P, Esquema 9). Las especies **O** ($^{\text{E}}\text{HP}^{\text{II}}$) y **P** (O^{II}) ($\text{LCu}^{\text{I}} + \text{PhIO}$) se generaron de

forma independiente, mediante reacciones con H_2O_2 y PhIO , respectivamente, observándose el mismo producto de reacción que con oxígeno molecular.



Esquema 9. Reacción de hidroxilación intramolecular a partir de un superoxo complejo aislado (N).

Para finalizar este apartado, conviene mencionar los trabajos de Tolman sobre la reactividad de un nuevo tipo de complejos mononucleares de cobre $\text{LCu}^{\text{III}}(\text{OH})$ (Esquema 10), originado por la oxidación del complejo $\text{LCu}^{\text{II}}(\text{OH})$, que contiene un ligando dianiónico tridentado.²⁶ Esta especie induce la oxidación intermolecular de enlaces C-H a través de la transferencia de átomo de hidrógeno, para generar el sustrato oxidado y el complejo $\text{LCu}^{\text{II}}(\text{OH}_2)$.



Esquema 10. Reacción de oxidación intermolecular empleando complejos de cobre mononucleares Cu^{III}(OH).

1.3. Compuestos dinucleares de Cobre.

Las especies dinucleares de cobre-oxígeno se han identificado como las activas en enzimas, son la tirosinasa o la catecol-oxidasa, entre otras. La mayoría de los complejos de estequiometría 2Cu:O₂ se han detectado o aislado de manera directa a partir de un complejo de Cu(I) y O₂ a baja temperatura. Se conocen hasta cinco tipos distintos de estos complejos dinucleares, dependiendo del estado de oxidación del cobre y del modo de coordinación del oxígeno (véase Figura 1 de este Capítulo).

1.3.1. *trans*-1,2-Peroxo

La primera estructura de rayos X obtenida para un complejo de 2Cu:O₂ data de 1988, y corresponde a una especie dinuclear con un puente peroxo O-O, en la que cada oxígeno estaba unido a un único ion cobre (Figura 3).²⁷ Este complejo ^EP^{II,II} (E, end-on; P, peroxo; II,II, estados de oxidación de los dos centros de cobre) presenta una distancia entre los dos cobres de 4.36 Å, cada

uno de ellos con una geometría de bipirámide trigonal distorsionada en la que un átomo de oxígeno del ion peróxido ocupa una posición axial.

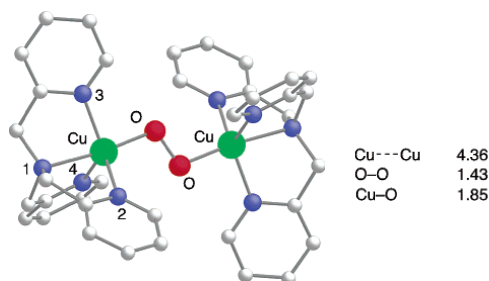


Figura 3. Estructura molecular (rayos-X) del complejo $[(tmpa)_2- [Cu^{II}_2(O_2)]_2$, tipo $^E P^{II,II}$ (distancias en Å).

En general, los compuestos dinucleares que contienen una agrupación *trans*-1,2-peroxo suelen contener ligandos tetradentados, los cuales inhiben la adopción de números de coordinación mayores a 5 y, por lo tanto, evitan la formación de complejos dinucleares $\mu-\eta^2:-\eta^2$ -peroxo o bis(μ -oxo).

1.3.2. $\mu-\eta^2:-\eta^2$ -Peroxo

Kitajima y colaboradores caracterizaron estructuralmente complejos con estequiometría $2Cu:O_2$ con co-ligandos de tipo tris(pirazolil)borato aniónicos Tp^{R^3,R^5} , donde $R^3 = Me, ^iPr, Ph$ y $R^5 = Me, ^iPr$, y que eran moderadamente estables. Estos complejos exhiben características espectroscópicas que sugieren que la unión del cobre a la molécula de oxígeno es de tipo $\mu-\eta^2:-\eta^2$ -peroxo. La Figura muestra la estructura molecular del complejo $[(Tp^{iPr})_2Cu^{II}_2(O_2)]$,²⁸ en la que es observable la presencia del grupo peroxo, que en este caso tiene a ambos oxígenos enlazados a cada centro metálico. La separación Cu-Cu en este complejo es de 3.56 Å, y la longitud del enlace O-O es de 1.41 Å, típica de un ión peróxido unido a un metal. Los ligandos alrededor de cada centro de Cu^{II} se disponen en los vértices de una pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada. Este complejo se representa por $sp^{II,II}$.

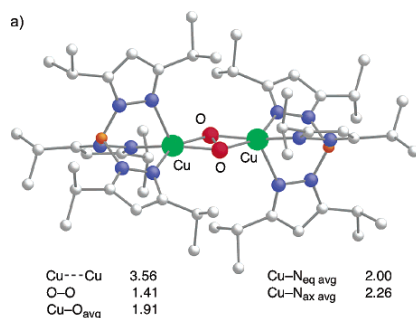


Figura 4. Estructura cristalina del complejo $[(\text{Tp}^{\text{iPr}})^2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{O}_2)]$ ($5\text{P}^{\text{II,II}}$). Las distancias aparecen en Å.

1.3.3. bis (μ -Oxo)

La especie bis(μ -oxo) en complejos Cu-O₂ fue inicialmente observada en 1993 por dos grupos que trabajaban con sistemas de ligandos diferentes (aunque relacionados), de tipo tripode tetradentado.²⁹ Sin embargo, no fue hasta 1996 cuando se produjo la primera caracterización estructural, a la que siguieron otras en los años venideros (Figura 5). Estas estructuras suelen representarse como O₂O^{II,II} u O₂O^{III,III}, indicando que hay dos grupos oxo unidos a dos centros de Cu(II) o Cu(III), respectivamente.

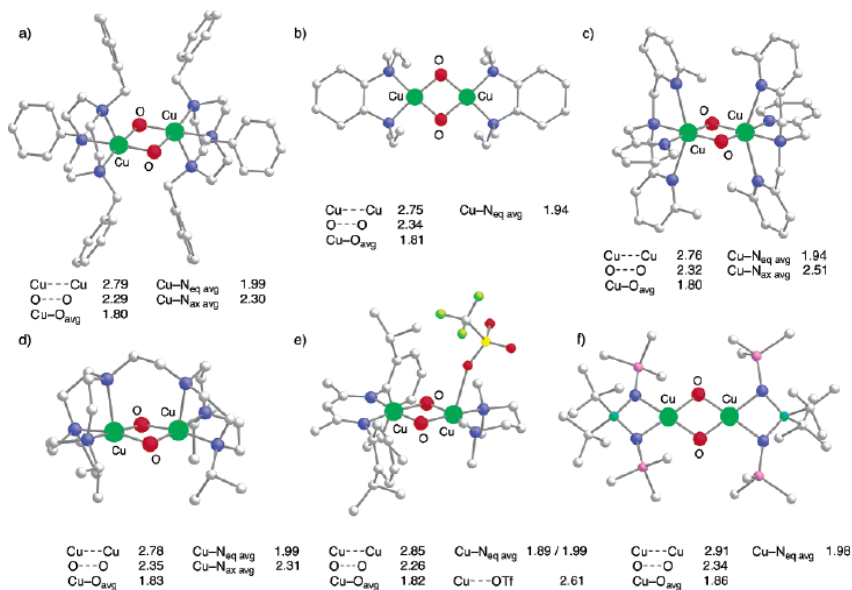


Figura 5. Estructuras de rayos X y parámetros métricos (Å) de diferentes complejos bis(μ -oxo.)

1.3.4. 1,1-Hidroperoxo

Se conocen complejos dinucleares de cobre, con O_2 incorporado, del tipo 1,1-hidroperoxo, en el que se ha producido la protonación formal de un grupo peroxo, o bien se ha generado dicho grupo a partir de H_2O_2 .³⁰ Los primeros ejemplos, caracterizados estructuralmente, de esta clase de complejos se muestran en la Figura 6. Las características comunes incluyen absorciones intensas en sus espectros de UV-visible en la región de $\sim 350\text{--}400\text{ nm}$, asociadas a absorciones en Raman de $\nu(O-O) \sim 860\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ que son más altas que las habitualmente observadas en los complejos dinucleares de tipo peroxo.

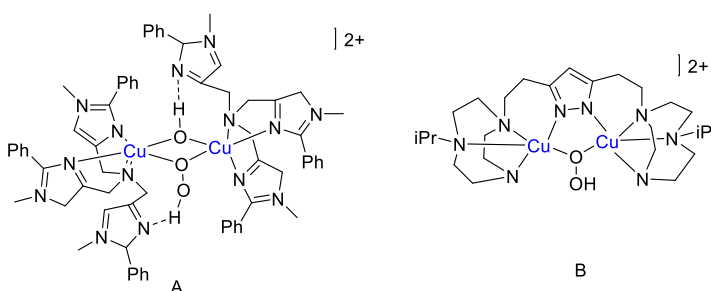


Figura 6. Estructuras moleculares de complejos de tipo 1,1-hidroperoxo.

1.3.5. $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-Perox}$

Hasta la fecha sólo se han propuesto dos ejemplos de este modo de unión, obtenidos como resultado de la reacción de complejos dinucleares de cobre (I) con ligandos pentadentados con oxígeno (Figura 7).³¹ Desafortunadamente, la confirmación de este modo de unión inusual mediante estudios de difracción de rayos X está aún por llegar. Los datos espectroscópicos de UV-vis, resonancia Raman y EPR para estos complejos no difieren significativamente de los complejos dinucleares de tipo 1,2-peroxo.

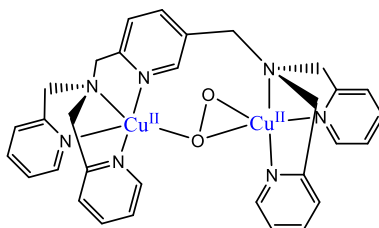


Figura 7. Geometría propuesta para un complejo $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$.

1.4 Complejos multinucleares de cobre.

Existen diversas enzimas que presentan centros de cobre con nuclearidad superior a dos en sus sitios activos, como es el caso de la ascorbato oxidasa, la lacasa, la eruloplasmina o la N_2O reductasa, entre otras, que se agrupan bajo la denominación común de multicobre-oxidasas. Los complejos modelo más estudiados de tales centros activos son los que agrupan a tres iones de cobre. El primer ejemplo descrito se debe a Stack, mediante oxigenación de un complejo de Cu(I) en CH_2Cl_2 a -80°C . La Figura 8 muestra la estructura cristalina de este complejo,³² en el que uno de los centros de Cu se diferencia de los otros dos por sus enlaces Cu-O significativamente más cortos (Cu-O: 1.85 vs 1.98 Å para los otros dos centros), lo cual es consistente con el estado de oxidación de Cu(III) para este centro de cobre.

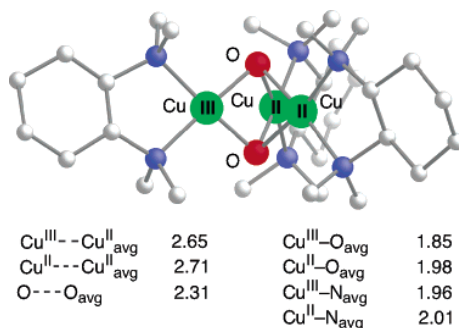


Figura 8. Estructura molecular del primer ejemplo de un compuesto trinuclear de cobre con puentes de oxígeno (distancias en Å).

Por otro lado, el primer complejo tetranuclear de Cu y oxígeno estructuralmente caracterizado se describe mejor como una especie $\text{cis-}\mu^4\text{-peroxo}$ (Figura 9). El complejo se forma mediante la reducción *in situ* de un

complejo de Cu(II) en MeOH, bajo O₂, y usando 3,5-di-terc-butilcatecol en presencia del ligando monoaniónico binuclear bpmp ((bis(2-piridilmetil)amino)metil-4-metilfenol) o también tratando el complejo de Cu(I) con bpmp en MeOH al aire.³³ El grupo *cis*-μ⁴-peroxo se ubica en el centro de un rectángulo de iones Cu(II) que también están unidos de manera alterna por grupos metóxido y enolato (Figura 9). La longitud del enlace O-O es de 1.45 Å y la distancia de Cu-O es de 1.95 Å, típicos para los complejos metálicos con unidades peroxo.³⁴

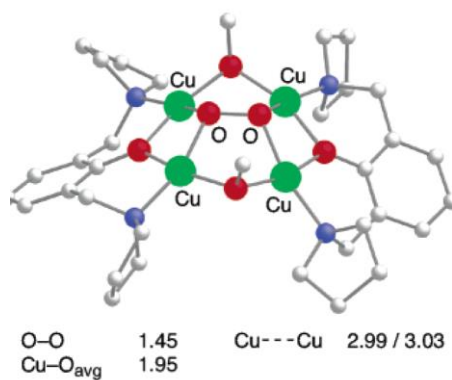


Figura 9. Estructura de rayos X y parámetros métricos (Å) del primer ejemplo de un complejo tetranuclear de cobre con oxígenos puente.

1.5. Ligandos trispirazoliboratos (Tp^x) como agentes protectores de uniones Cu-O₂.

Los resultados descritos en la bibliografía para complejos de cobre con O₂ indican la necesidad del uso de ligandos que infieran una cierta protección estérica al centro metálico cuando esté unido al oxígeno. Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior de esta Tesis Doctoral, se conocen un alto número de ligandos de tipo escorpionato o hidrottrispirazoliborato,³⁵ debido a la versatilidad derivada de la modificación de los grupos R¹, R² y R³ de los anillos de pirazol (Figura 10), que modulan los factores estéricos y electrónicos de los mismos. Uno de los ligandos que presenta un mayor impedimento estérico es el que tiene un grupo mesitilo en la posición R³

(Figura 10), que genera un reducido espacio alrededor del centro metálico al que esté unido.

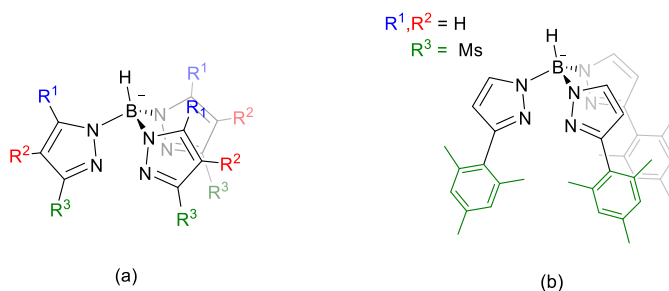
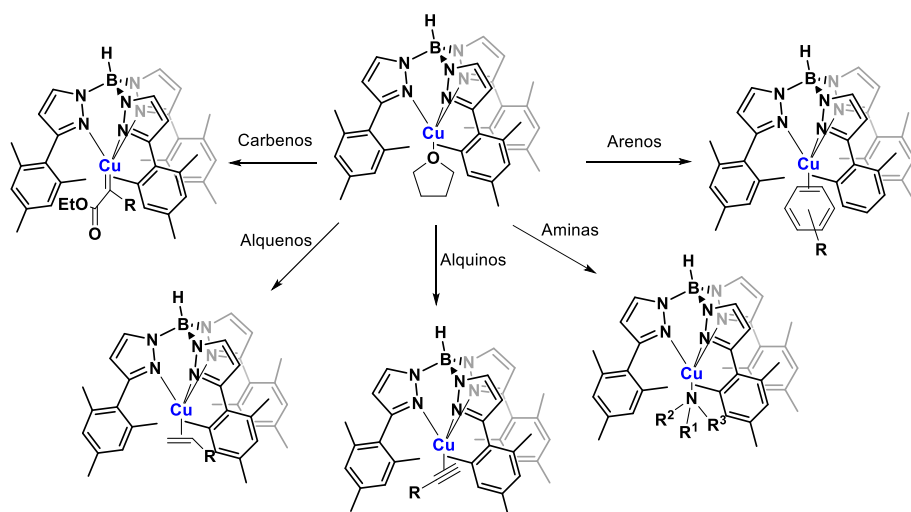


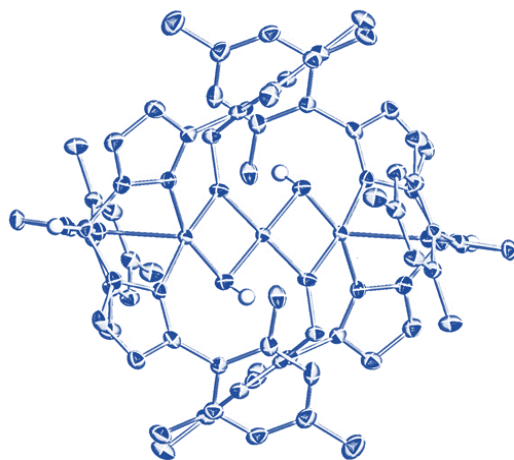
Figura 10. (a) Ligandos trispirazoliborat, (b) El ligando Tp^{Ms}.

El complejo de cobre Tp^{Ms}Cu(THF), que contiene el ligando Tp^{Ms}, fue descrito por Tolman hace más de 20 años.³⁶ Nuestro grupo de investigación ha empleado este complejo como catalizador en determinadas reacciones en las que se requiere una restricción del espacio alrededor del centro metálico. Es el caso de reacciones de ciclopropanación de olefinas,³⁷ en la síntesis y aislamiento de aductos de alqueno,^{38a} alquino^{38b}, amina³⁹ o arenos⁴⁰ (Esquema 11) o en la detección de intermedios de reacción de tipo cobre-carbeno.⁴¹ Sin embargo, hasta donde alcanza nuestro conocimiento, no se ha descrito aún su capacidad para activar O₂. En un trabajo previo de nuestro grupo de investigación en el que una serie de complejos de Tp^xCu se sometían a 1 atm de O₂ en diclorometano como disolvente, seguido de tratamiento con CO₂ para dar complejos dinucleares con carbonatos puente, el derivado de Tp^{Ms} no mostró una reactividad apreciable.



Esquema 11. Diferentes complejos de cobre (I) que contienen la unidad $Tp^{Ms}Cu(I)$

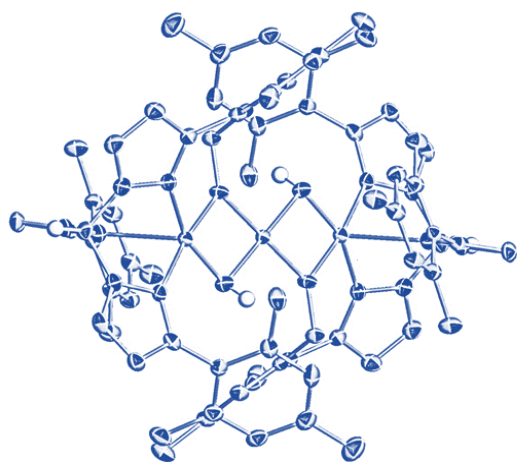
2. Objetivos



Objetivo

Este capítulo se centra en el estudio de la reactividad que presenta el complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$, así como otros con ligandos de similar voluminosidad, con oxígeno molecular, con especial énfasis hacia la promoción de activaciones de enlaces C-H de manera intramolecular.

3. Resultados y discusión



3.1. Reacción de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ con oxígeno: activación intramolecular de enlaces C-H.

De acuerdo con el objetivo establecido para este capítulo, en primer término se realizó un estudio de la estabilidad de las disoluciones del complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ en distintos disolventes en presencia de O_2 . Tras burbujear este gas a través de tetrahidrofurano durante una hora, se añadió una cantidad conocida de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ a temperatura ambiente. La disolución inicialmente incolora fue tomando un color ligeramente verdoso con el paso de las horas, de manera gradual, hasta llegar a un color verde esmeralda intenso. Tras un día se observó la formación de cristales de color verde (Figura 11), El resultado es el mismo si se emplean acetona, tolueno o

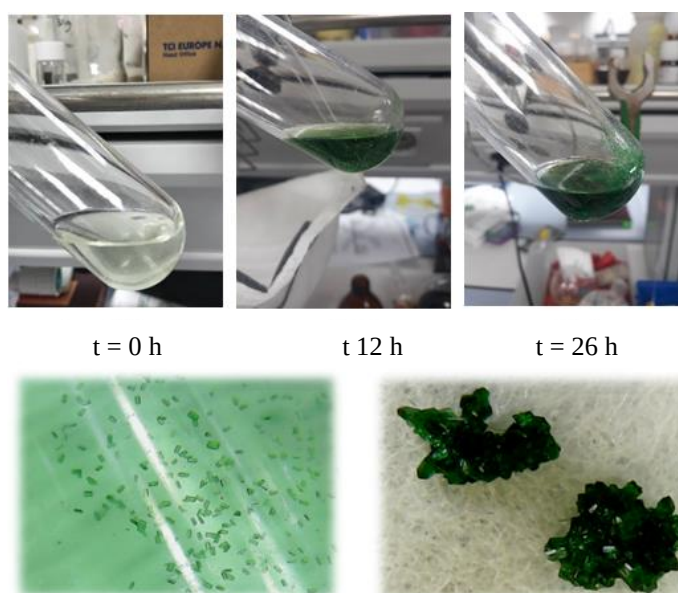


Figura 11. Arriba: Variación con el tiempo de la mezcla reacción del complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ con O_2 . Abajo: cristales formados en 24 h.

diclorometano como disolventes, aunque en este último caso hicieron falta meses para obtener material cristalino. Conviene señalar, por su interés mecanístico, que el uso de H_2O_2 como agente oxidante en lugar de O_2 no condujo a la formación de este compuesto.

Los cristales formados durante el procedimiento anterior (Figura 11) se separaron por filtración y se secaron bajo vacío. El espectro de FT-IR (KBr, Figura 12) presenta la banda de absorción típica del ligando trispirazolilborato correspondiente a $\nu(\text{B-H})$ centrada a 2452 cm^{-1} . Asimismo, se observa una banda, aguda, de intensidad media, a 3652 cm^{-1} , en la región típica para enlaces O-H. Esta inesperada observación se une a otro dato igualmente

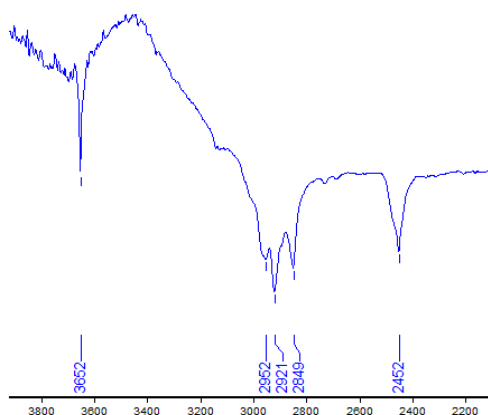


Figura 12. Espectro parcial de FT-IR del complejo **1a** (KBr).

sorprendente: el análisis elemental de este nuevo compuesto **1a** se ajusta a la composición $(\text{Tp}^{\text{Ms}})_2(\text{O}_2)_2\text{Cu}_3$, una estequiometría que señala no sólo la deseada incorporación de oxígeno al complejo de cobre sino, también, a alguna estructura más compleja que la que pudiera esperarse de una proporción $\text{Tp}^{\text{Ms}}:\text{Cu}$ igual a 1:1.

Desafortunadamente, los cristales de **1a** resultaron ser insolubles en todos los disolventes orgánicos comunes, incluso cuando se redujeron a polvo antes de tratarlos con ellos, por lo que no se pudieron realizar estudios de caracterización en disolución. Sin embargo, la propensión a la generación de cristales únicos desde los distintos disolventes empleados permitió la realización de estudios de difracción de rayos X, revelando la estructura que aparece en la Figura 13, y que presenta una serie de novedades respecto al material de partida. En primer lugar, se trata de un complejo trinuclear de cobre, con un ion central (Cu_C) unido a cuatro átomos dadores de O, y dos

iones de cobre laterales (Cu_L), cada uno de ellos unidos a un ligando Tp^{Ms} en

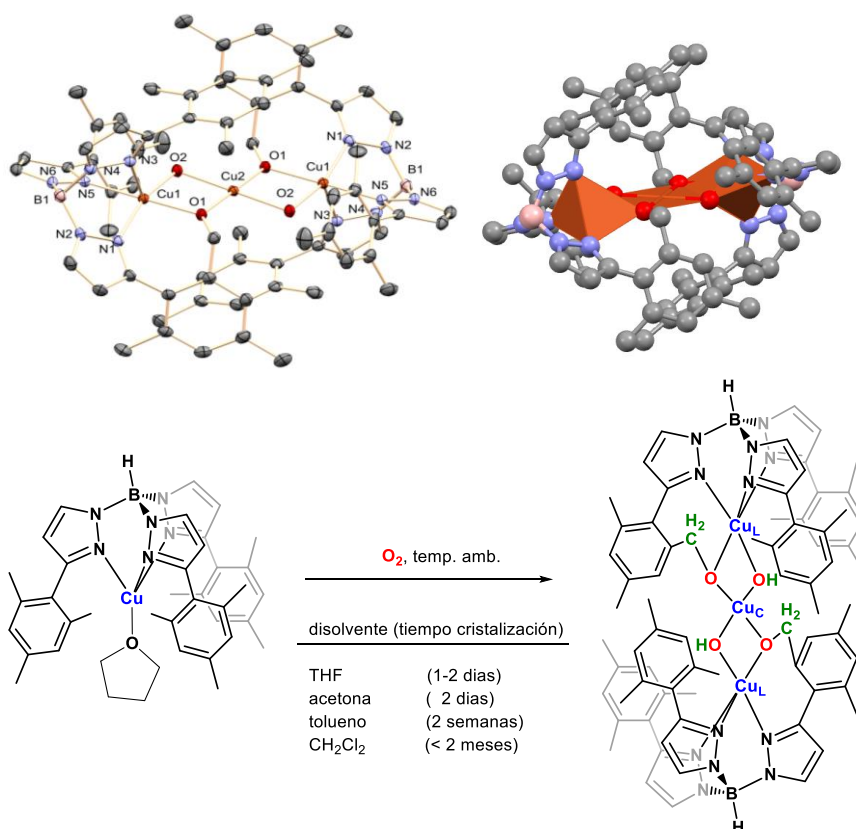


Figura 13. Estructura molecular de **1a** obtenida mediante difracción de rayos X (arriba, izquierda) y la misma estructura resaltando los poliedros de coordinación de los tres centros metálicos Cu_L y Cu_C (arriba, derecha). Abajo: Reacción de síntesis del complejo **1a**.

forma trihapto y dos átomos de oxígeno. Las geometrías respectivas son plano-cuadrada para Cu_C y de pirámide de base cuadrada distorsionada para los dos Cu_L (Figura 13). Los dos oxígenos unidos a cada Cu_L son distintos: uno de ellos es de un grupo OH, responsable de la banda observada en el espectro de FT-IR (Figura 12), en consonancia con lo descrito para ligandos hidroxilos puente entre centros de cobre.⁴² El otro oxígeno se encuentra unido a un grupo metileno procedente del anillo de mesitilo del ligando Tp^{Ms} , que ha

sufrido un proceso de oxidación de uno de sus enlaces C-H de un grupo metilo en la posición *orto* a la sustitución del anillo de pirazol.

La Figura 14 muestra como los dos ligandos Tp^{Ms} del complejo **1a** parecen encajarse entre sí, generando una protección de los centros de cobre que explica la enorme inercia química de este complejo, a la vez que su extraordinaria insolubilidad.

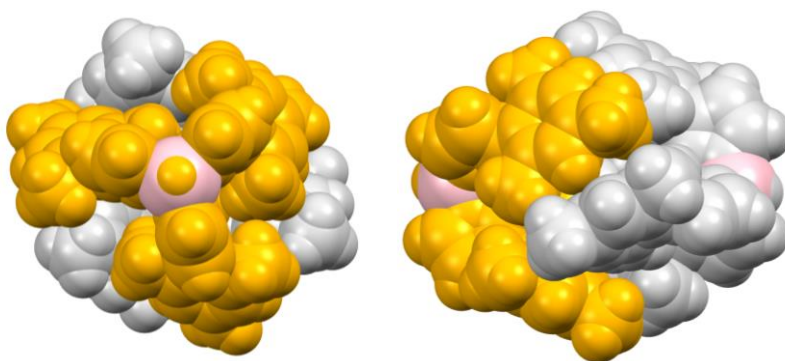


Figura 14. Vistas lateral y frontal de la molécula de **1a** en modo de ocupación espacial. En rosa se muestran los átomos de boro.

La geometría molecular del complejo **1a** es similar a la descrita en 1998 por Pierpont para el complejo $[\text{Cu}\{\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}\text{Cu}(\mu\text{-OMe})_2\}_2]$ ($\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}$ = hidrotris(3-cumil-5-metil)pirazolilborato) obtenido por calentamiento de una disolución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{KTp}^{\text{Cum,Me}}$ en metanol (Figura 15).⁴³ La similitud se ciñe a la existencia de la agrupación de tres cobres, dos laterales y uno central, en la que cada pareja $\text{Cu}_\text{L}\text{-Cu}_\text{C}$ está unida por dos O-puente. Sin embargo, los mismos corresponden a grupos metóxido procedentes del metanol, sin que exista activación alguna ni de oxígeno molecular ni del ligando $\text{Tp}^{\text{Cum,Me}}$, a diferencia del caso de la formación de **1a**.

Las moléculas de **1a** presentan dos mitades simétricas, con un centro de inversión en el cobre central Cu_C . Dos de las distancias $\text{Cu}_\text{L}\text{-N}_{\text{pir}}$ son idénticas, dentro del error experimental (2.013(4) y 2.026(4) Å), mientras que la tercera es sensiblemente mayor (2.369(4) Å), una característica comúnmente observada en complejos de Cu con este tipo de ligandos, y que también se

observó en el complejo de Pierpont (2.030(3), 2.038(3) y 2.486(4) Å). La distancia entre los dos cobres lateral y central es de 3.007(7) Å, superior a la suma de los radios de van der Waals del cobre (1.40 Å), lo que descarta una

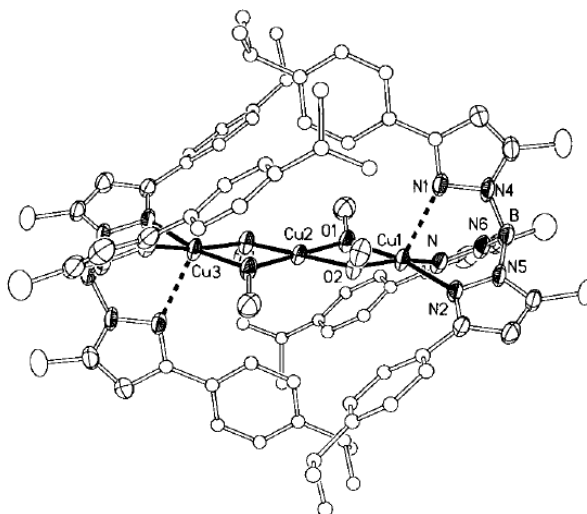


Figura 15. Estructura molecular (rayos-X) del complejo $[Cu\{Tp^{Cum,Me}Cu(m-OMe)_2\}_2]$ descrita por Pierpont.

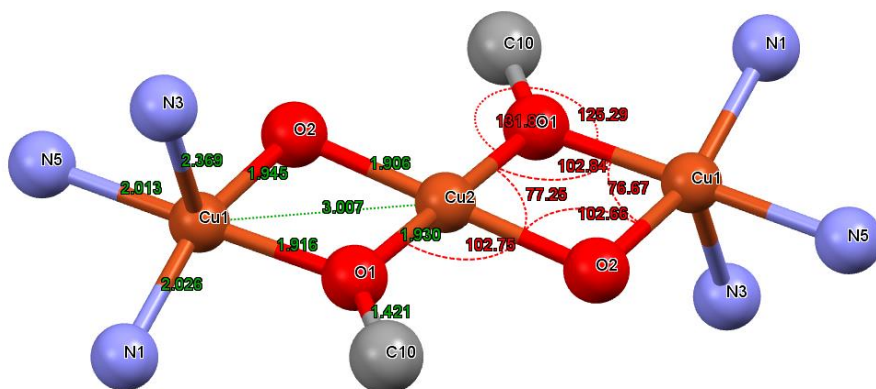


Figura 16. Principales distancias (Å, verde) y ángulos de enlace (°, rojo) de las moléculas de **1a**.

interacción metal-metal, al menos con una intensidad apreciable. Los ángulos alrededor de los cobres laterales indican una geometría de pirámide de base cuadrada, mientras que aquellos alrededor del cobre central señalan una

geometría plano-cuadrada igualmente distorsionada en lo que a ángulos se refiere, si bien presenta a los cinco átomos muy cerca de la coplanaridad. El ángulo diedro en la unidad Cu1-O1-Cu2-O2 es de 5.6°.

Para concluir los estudios de caracterización de este nuevo complejo se realizó la medida de su susceptibilidad magnética con una balanza magnética, obteniéndose un valor del momento magnético efectivo μ_{ef} de 3.3 MB (véase la parte Experimental de este Capítulo para mayor detalle). Este valor difiere del obtenido para el complejo de Pierpont, que presentaba un valor de $\mu_{\text{ef}} =$

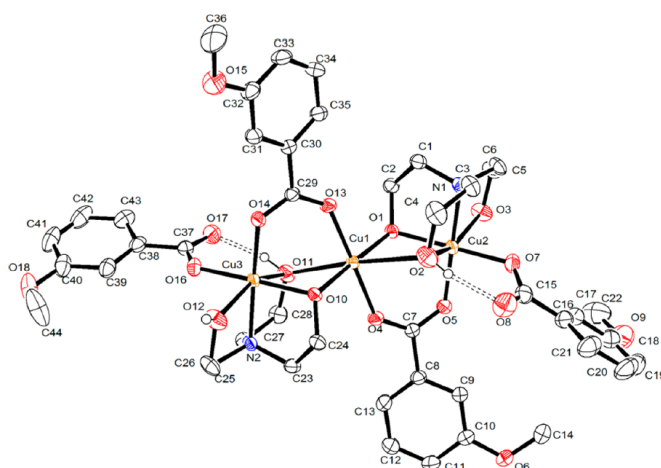


Figura 17. Complejo de Ferreti, con un valor de $\mu_{\text{ef}} = 3.4$ MB.

1.82 MB, como consecuencia del intercambio antiferromagnético entre los centros metálicos. Por el contrario, en un complejo trinuclear descrito por Ferreti,⁴⁴ que cuenta con tres iones cobre unidos por dos oxígenos puente (Figura 17), la media de μ_{ef} proporcionó un valor de 3.4 MB, muy similar al

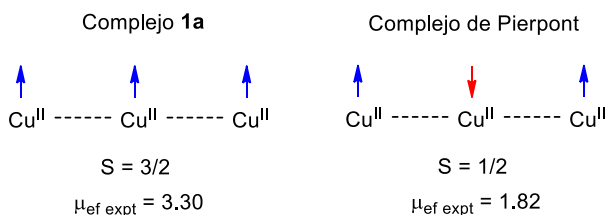


Figura 18. Momentos magnéticos calculados y experimentales para los complejos **1a** y de Pierpont.

de **1a**. Los datos disponibles apuntan a un comportamiento ferromagnético de los tres cobres en las moléculas de **1a**, correspondientes a tres centros de cobre en estado de oxidación +2 (Figura 18).

3.2. Seguimiento de la reacción de formación de **1a** mediante Resonancia Magnética Nuclear.

En una primera aproximación a la comprensión de la reacción que conduce a la formación del complejo **1a**, se realizó un seguimiento de la misma a escala de RMN usando THF- d_8 como disolvente. La Figura 19 muestra el espectro inicial, generado por disolución de $Tp^{Ms}Cu(THF)$, y que muestra las resonancias de este complejo así como del complejo dinuclear $[Tp^{Ms}Cu]_2$, en proporciones relativas 2:1. Según unos estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación, estos dos complejos se encuentran en equilibrio en disolución.⁴⁰ El complejo dinuclear (Figura 19) fue caracterizado estructuralmente (véase el anexo de publicaciones de esta Memoria), modificando la propuesta anterior que le asignaba una estructura oligomérica. Este complejo sufre procesos fluxionales que hacen equivalentes a los anillos de pirazol: ni siquiera a temperaturas tan bajas como -80 °C se observa un enlentecimiento de dichos procesos de intercambio.⁴⁰

Con el paso de las horas, esta mezcla inicial en equilibrio, incolora, fue virando gradualmente hacia un color verdoso. El espectro de RMN de protón (Figura 20) a las 96 horas muestra la presencia de las señales de $Tp^{Ms}Cu(THF)$, del complejo dinuclear, y de una nueva especie **2a** que también presenta una única resonancia para los tres anillos de pirazol del ligando Tp^{Ms} . La aparición de cristales del complejo **1a** en el tubo de RMN comenzó a las 72 h. El aumento del tiempo con respecto a la preparación a escala sintética debe entenderse como una consecuencia de unas proporciones relativas distintas de Cu y O_2 : la oxigenación por burbujeo del THF- d_8 no se realizó durante mucho tiempo por razones obvias. Transcurridos 6 días en la disolución sólo se observó **2a**, mientras que en el tubo de RMN se depositó una cantidad apreciable de cristales del complejo **1a**.

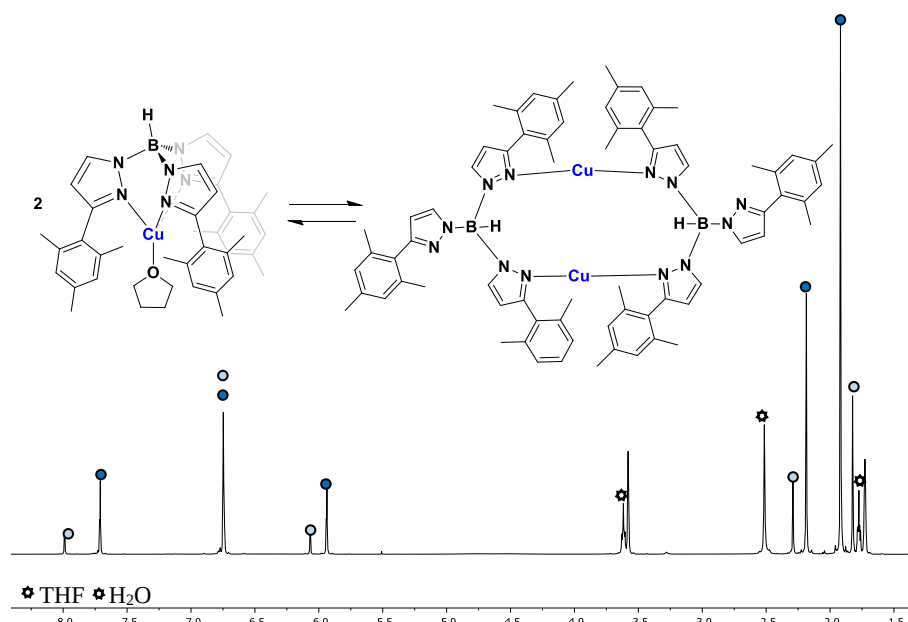


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, THF-d_8) de **1a**.

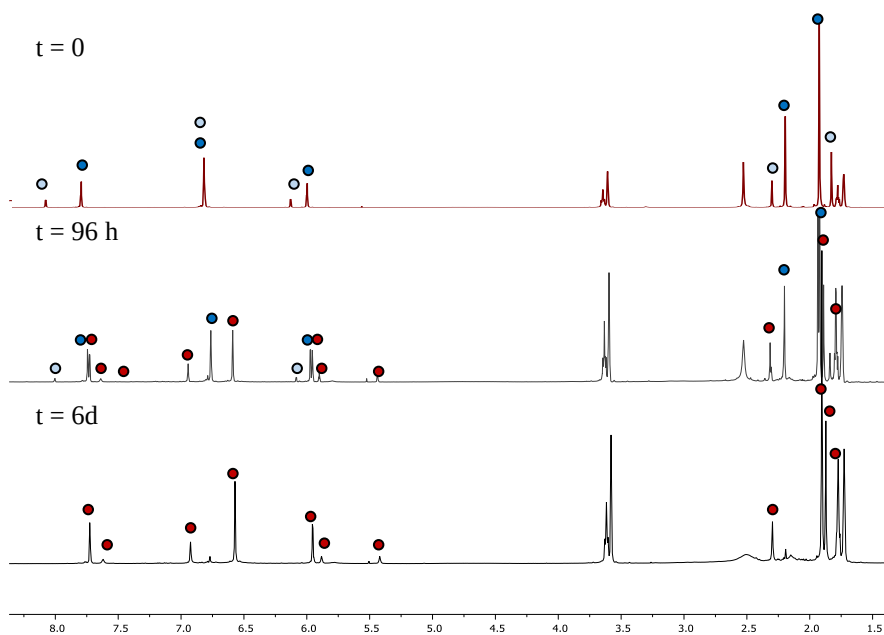
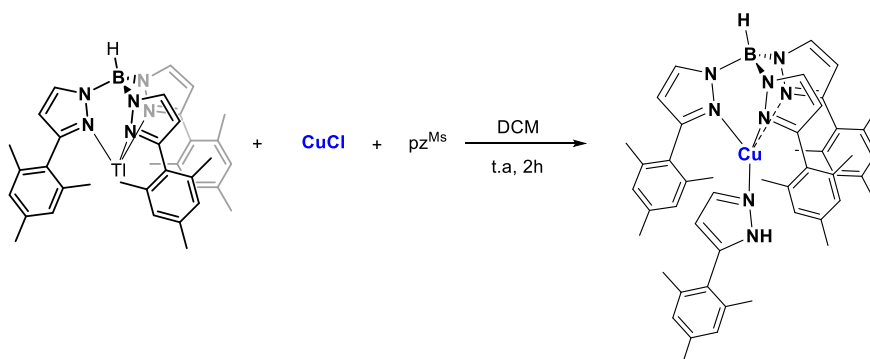


Figura 20. Seguimiento mediante de RMN de ^1H (500 MHz, THF-d_8) de la reacción de formación **1a**.

La observación de tres resonancias de intensidades relativas 1:1:1 a 5.44, 5.90 y 7.64 en el espectro de RMN de protón de **2a**, adicionales a las del



Esquema 12. Reacción de formación del complejo **2a**.

ligando Tp^{Ms} , pero similares a éstas, indujo a la sospecha de que podría tratarse de un complejo con la unidad $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}$ a la que se podría haber unido una molécula de pirazol libre, ocupando la cuarta posición de coordinación del cobre. El aislamiento de **2a** desde la mezcla de reacción resultó imposible, debido a su bajo rendimiento, por lo que se abordó su síntesis de manera independiente, mediante reacción de TiTp^{Ms} , CuCl y 3-mesitilpirazol (Esquema 12). El compuesto resultante fue aislado y caracterizado espectroscópicamente. Como se muestra en la Figura 21, las resonancias de su espectro de RMN de protón son idénticas a las asignadas a **2a** en la mezcla de reacción de la Figura 20.

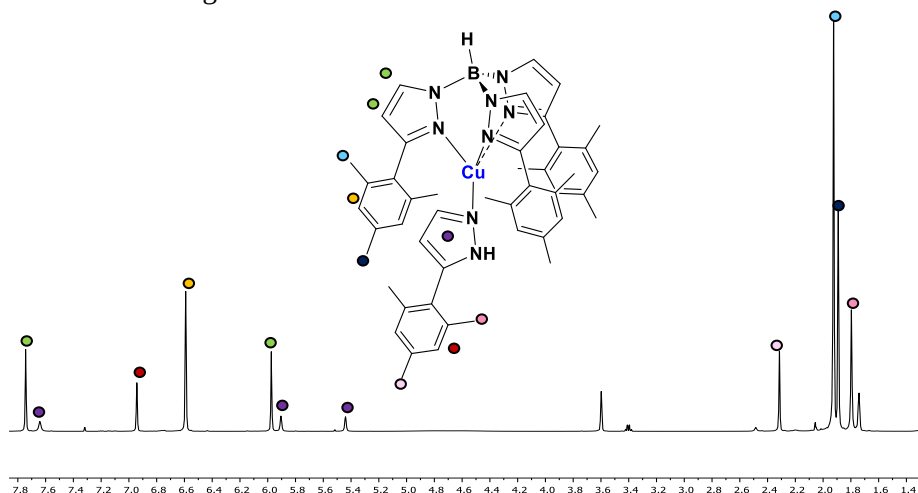


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, THF-d_8) del complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{Hpz}^{\text{Ms}})$

2a.

La confirmación estructural tuvo lugar mediante estudios de difracción de rayos X (Figura 22), confirmándose que se trata del aducto $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{Hpz}^{\text{Ms}})$. Los parámetros estructurales son similares a otros complejos del tipo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{CuL}$, y no precisan de comentarios adicionales.

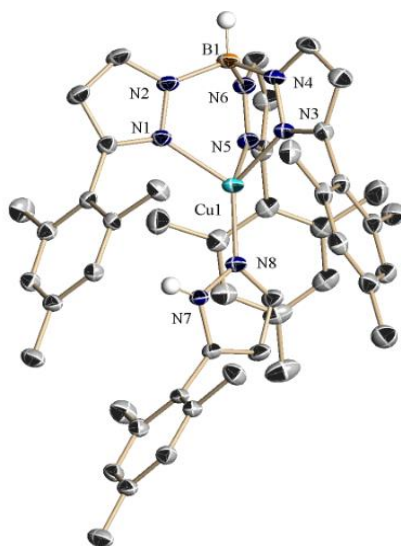


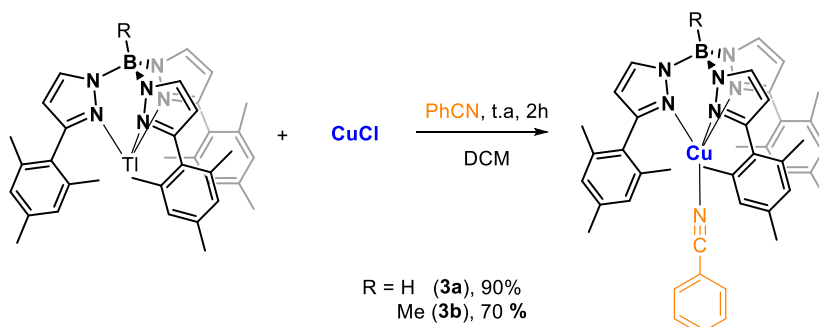
Figura 22. Estructura de rayos X del compuesto **2a**.

Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

3.3. Efecto del sustituyente en el boro en la activación de O_2 .

La detección del complejo **2a**, junto a la existencia de una estequiometría 2:3 $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{:Cu}$ en **1a**, son indicativas de la necesidad de un cierto grado de descomposición del complejo de partida, $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$, para la formación de ambos complejos, ya que éstos requieren bien pirazol libre, bien iones cobre no ligados a Tp^{Ms} . Una posible ruta de descomposición de aquél implicaría al grupo H-B, dada la capacidad reductora del mismo. Para evaluar dicho efecto se abordó la síntesis del ligando Me-Tp^{Ms} , ya descrito en la bibliografía,⁴⁵ y que contiene un grupo metilo unido al boro en lugar de un hidruro. Conviene recordar que la capacidad reductora de alquil-boratos es inferior a la de los hidroboratos.⁴⁶

El acceso al complejo deseado tuvo lugar mediante reacción directa de $\text{Ti}(\text{Me-Tp}^{\text{Ms}})$ y CuCl en presencia de benzonitrilo, usando diclorometano como disolvente (Esquema 13). El empleo de este nitrilo para ocupar la cuarta posición de coordinación se debe a que los intentos por aislar el aducto de THF resultaron infructuosos. Por ello, además del derivado de Me-Tp^{Ms} se preparó el del propio Tp^{Ms} con dicho nitrilo, para poder así evaluar el efecto de PhCN en la reacción ulterior con oxígeno molecular.



Esquema 13. Reacción de formación de los complejos **3a** y **3b**.

Los complejos **3a,b** han sido caracterizados mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{11}B , espectroscopía infrarroja, análisis elemental y estudios de difracción de rayos X. La Figura 23 muestra los espectros de RMN de protón de ambos complejos, donde se aprecian las resonancias características de un ligando Tp^{Ms} con los tres anillos de pirazol equivalentes. Los nueve grupos metilo de los tres anillos aromáticos originan dos resonancias cercanas a 2 ppm (1.94, 2.19 ppm para **3a** y 2.06, 2.03 ppm para **3b**), que aparecen como dos singletes de intensidades relativas 9:18. Aparecen asimismo dos dobletes centrados en 6.02 y 7.74 ppm (**3a**) y dos dobletes a 6.03 y 7.65 ppm (**3b**), con un valor de $J = 2$ Hz. Los dos protones aromáticos resuenan a 6.64 ppm (**3a**) y 6.63 ppm (**3b**). El ligando benzonitrilo da lugar a dos multipletes que aparecen a 6.54 y 6.8 ppm para **2a**, que integran por los cinco protones del anillo de fenilo del benzonitrilo y tres señales mejor definidas como dos tripletes y un singlete para **3b** (6.69, 6.78, 6.85 ppm). Por otro lado, la señal de B-H para el complejo **3a** aparece sobre la zona de 4.5 ppm como un

doblete muy ancho. En cambio, el complejo **3b** presenta la señal del B-Me como un singlete a 1.05 ppm que integra por los tres protones del grupo metilo.

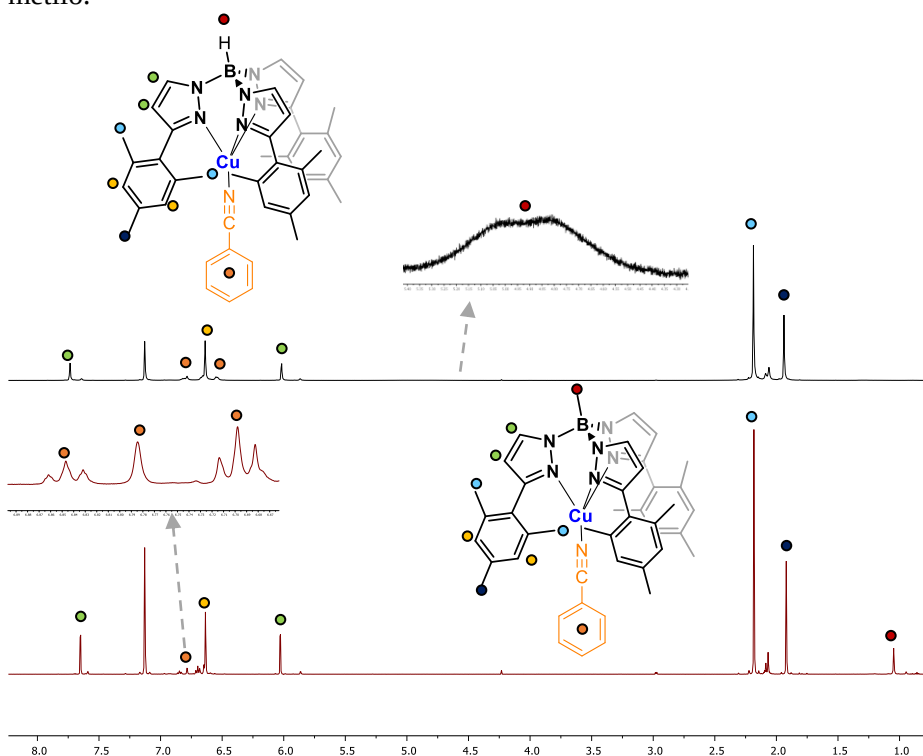


Figura 23. Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6).de los complejos **3a** y **3b**.

Los cristales obtenidos para ambos complejos fueron aptos para su estudio mediante difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Figura 24 en forma de perspectiva ORTEP. La geometría de las moléculas de estos compuestos alrededor del cobre puede definirse como de tetraédrica distorsionada, y sus parámetros estructurales son parecidos a otros compuestos de similar composición, como por ejemplo $\text{Tp}^x\text{Cu}(\text{CNMe})$.⁴⁷ Conviene resaltar, no obstante, que no existen diferencias significativas entre las distancias Cu-N1 del ligando benzonitrilo en **3a** y **3b** o con las de los N-dadores de los ligandos pirazolilborato. Este hecho puede tomarse como evidencia de la no existencia de efecto electrónico sobre el centro metálico derivado de la presencia de H o Me en el boro.

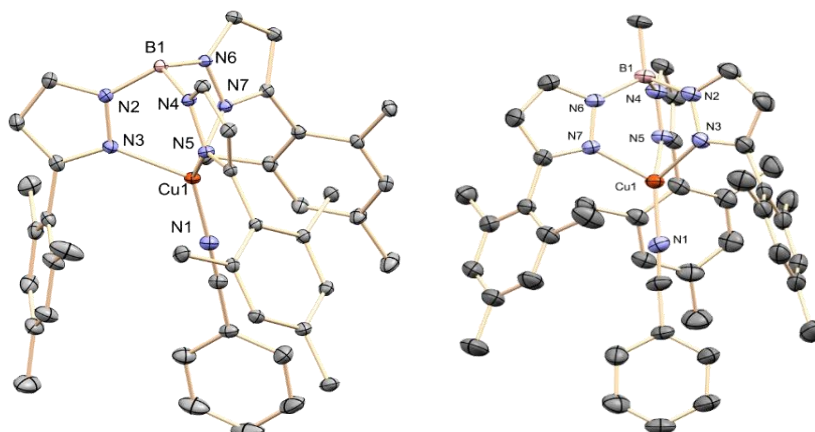


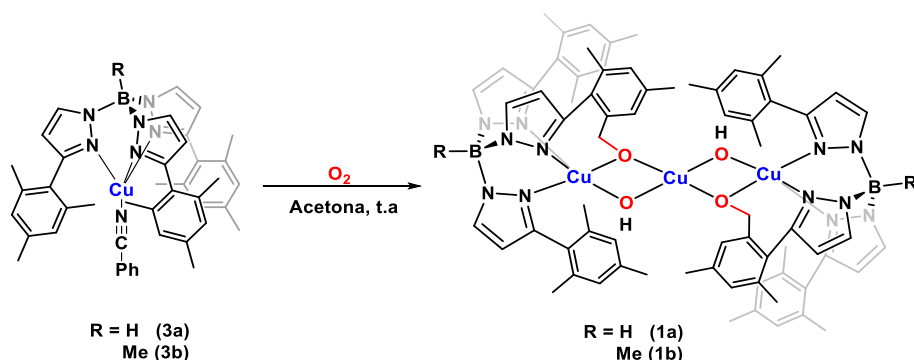
Figura 24. Estructuras moleculares de los complejos **3a** y **3b**.

Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

Una vez sintetizados y caracterizados, los complejos **3a** y **3b** se sometieron a las condiciones experimentales que condujeron a la formación de **1a** a partir de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$. Así, se procedió a disolver ambos complejos en THF, oxigenado previamente durante una hora, observándose de nuevo como las disoluciones iniciales, ahora de color amarillo, tornaban a verde intenso con el paso de las horas. La reacción con **3a** condujo a la formación de material cristalino de **1a** (confirmado por estudios de rayos X) a las 72 horas, un tiempo mayor que el que precisa esta transformación cuando se parte de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$. Ello puede explicarse como consecuencia de una mayor fuerza del enlace cobre-benzonitrilo. En el caso de **3b** se formó un material amorfo, no cristalino, de color verde intenso, que separado tras filtración resultó ser insoluble en todos los disolventes orgánicos comunes.

El uso de acetona en lugar de tetrahidrofurano condujo a la obtención de cristales a partir tanto de **3a** como de **3b**, si bien con diferencias significativas dependiendo del material de partida empleado: la aparición de cristales de color verde esmeralda ocurrió con mayor prontitud y en mayor cantidad en el experimento con **3a**. Los cristales de ambas reacciones se estudiaron mediante difracción de rayos X, e identificados como **1a**, a partir de **3a**, y el compuesto análogo **1b**, a partir de **3b** (Esquema 14). Conocida su composición, pudieron

calcularse los rendimientos aislados, arrojando los valores del 40% para **1a** y 9% para **1b**.



Esquema 14. Reacción de formación de los complejos trinucleares **1a** y **1b** a partir de los complejos **3a** y **3b**.

La Figura 25 presenta la estructura molecular del complejo **1b**, análoga a la de **1a**, con la diferencia del grupo unido al boro, que en este caso es un metilo. De nuevo ha tenido lugar la activación de un enlace C-H del grupo metilo del anillo de mesitilo, generándose un ligando alcoxo y otro hidróxido como consecuencia de la activación y reducción de la molécula de O_2 . Conviene señalar que en el seguimiento por RMN de estas reacciones a partir de **3a-3b** se ha observado igualmente la formación, en muy pequeña cantidad, de los aductos de 3-mesitilpirazol **2a** y **2b**. Éste último se ha sintetizado a partir de una ruta de síntesis independiente, y su caracterización incluye datos espectroscópicos y estudios de difracción de rayos X (Figura 25, véase la parte Experimental para más detalles).

Las diferencias antes mencionadas sobre la reactividad de **3a** y **3b**, que señalan una mayor tendencia del primero hacia la reacción con O_2 , parecen confirmar las sospechas de la existencia de un proceso de descomposición parcial de los precursores de Cu(I) en el que el grupo R-B actúa como reductor, probablemente de otro centro metálico convirtiéndolo en Cu(0). Las diferencias en velocidad y rendimientos observadas con **3a** y **3b** se deberían al distinto poder reductor de los grupos H-B y Me-B.⁴⁶ Ese Cu(0) formado pudiera ser el origen del átomo central Cu_c en las estructuras de **1a** y **1b**.

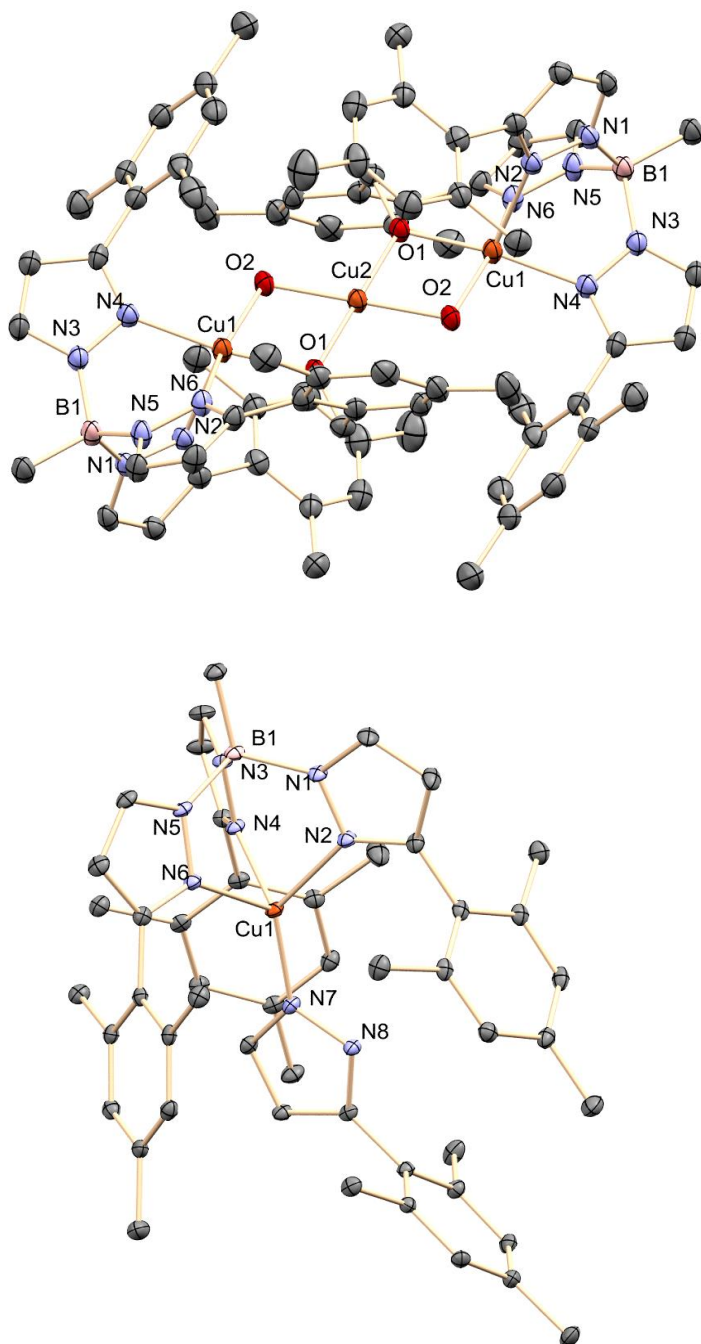


Figura 25. Estructuras moleculares de los complejos **1b** (arriba) y **2b** (abajo)
Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad.

3.4. Efecto de la adición de Cu(0) a las reacciones de activación de O₂.

Con objeto de verificar la hipótesis anterior se llevó a cabo una comparación con dos experimentos gemelos de la reacción de Tp^{Ms}Cu(THF) con O₂ en THF, en las condiciones ya descritas que conducen a **1a**, y añadiendo cobre metálico a una de ellos. La aparición de cristales de **1a** en el experimento con presencia de Cu(0) tuvo lugar con mayor prontitud, como muestran las imágenes de la Figura 26a, tomadas a las 16 h de reacción. El mismo comportamiento se observó empleando **2a** como material de partida (Figura 26b). Este efecto del Cu(0) añadido fue más pronunciado cuando los experimentos se realizaron en acetona (Figura 26c), donde la reacción es más rápida y, de nuevo, la presencia del metal condujo a una mayor cantidad de cristales de **1a**. Lamentablemente no se pudo determinar el rendimiento aislado en cada caso al no poder separarse el complejo **1a** del exceso de cobre metálico, si bien la información disponible permite asegurar, de manera cualitativa, la existencia de un efecto positivo debido al Cu(0).

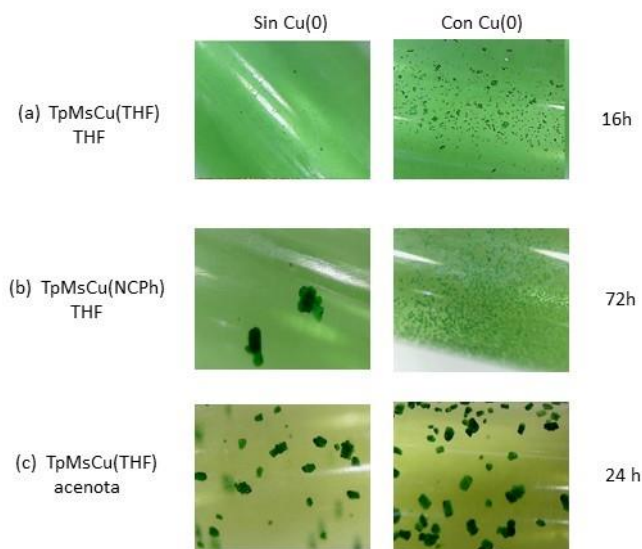


Figura 26. Efecto de la presencia de Cu(0) añadido a la reacción de activación de O₂ y formación de **1a**.

3.5. Estudios mediante espectroscopía UV-Visible.

El seguimiento de la reacción mediante RMN no permitió la observación de la formación de **1a** u otras especies relacionadas. En un intento por detectar alguna de ellas se realizó un seguimiento de esta transformación mediante espectroscopía UV-Visible, en las mismas condiciones en las que se forma **1a**, es decir, a temperatura ambiente y con concentraciones similares a las de los experimentos ya descritos con anterioridad en este Capítulo. La Figura 27 muestra la evolución de los espectros de una disolución oxigenada de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ en THF con el tiempo. La principal banda de absorción aparece a 675 nm, si bien la intensidad de la misma es muy pequeña, probablemente como consecuencia de una concentración muy baja de la especie observada. El máximo de absorbancia se alcanza a las 20 h (Figura 27a), y a partir de ahí se produce una disminución paulatina de aquella hasta hacerse casi imperceptible tras dos semanas de reacción (Figura 27b).

La propuesta realizada de una posible influencia de la presencia de Cu(0) en el medio de reacción ha sido comprobada mediante un experimento idéntico al anterior, al que se le añadió cobre metálico. La Figura 27c muestra la variación con el tiempo de los espectros de UV-Vis, destacando un incremento considerable de la absorbancia, de nuevo centrada a 675 nm, con respecto al experimento sin cobre. El valor máximo se alcanza a las 32 h, y a partir de ahí decae con el tiempo.

Para dar una explicación a los espectros de UV-Vis hay que tener en cuenta una observación adicional: la aparición de material cristalino que se ha identificado como **1a** mediante difracción de rayos X. La formación de cristales es paulatina a partir de la consecución del máximo de absorbancia. Este dato apunta hacia la asignación de la banda de 675 nm a cantidades disueltas del complejo trinuclear **1a**, que antes de que tenga lugar la cristalización.

La Figura 27e muestra la variación de la absorbancia del máximo de la banda centrada a 675 nm con respecto al tiempo en ambos experimentos, donde es más apreciable la enorme diferencia en relación a la presencia de

cobre metálico. Experimentos en blanco realizados con Cu metálico en THF oxigenado demostraron la inexistencia de banda alguna.

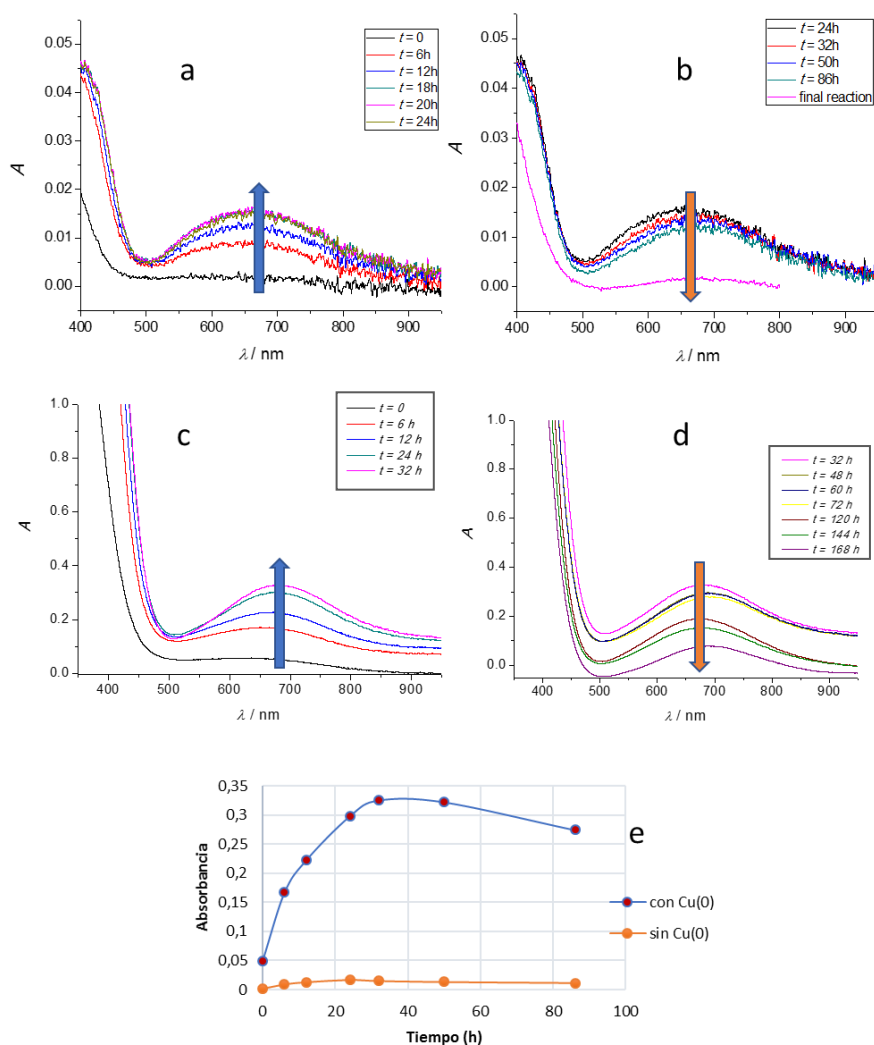


Figura 27. Experimentos UV-Vis de la reacción de formación del complejo **1a**. (a,b) Sin Cu(0) añadido. (c,d) Con Cu(0) añadido. (e) Comparación de la variación de la absorbancia del máximo a 675 nm.

3.6. Propuesta mecanística para la formación del complejo trinuclear **1a**.

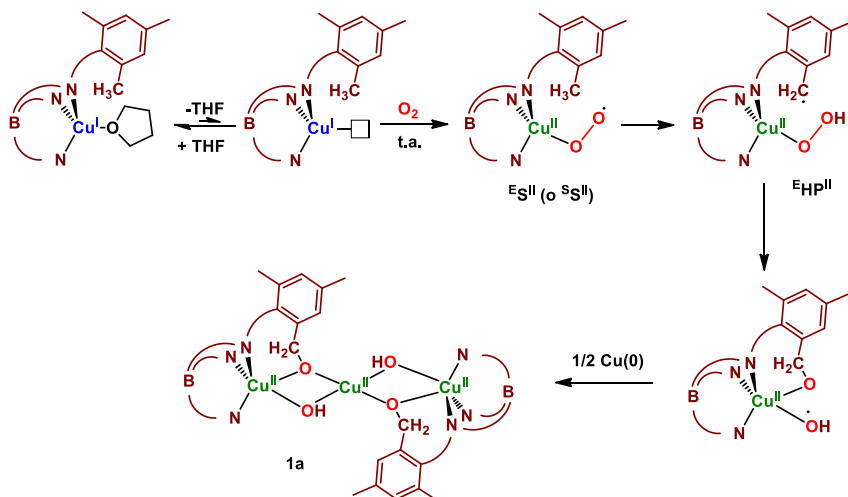
Con anterioridad a estos trabajos ya se han descrito algunos ejemplos de la activación de oxígeno por complejos de cobre y la consiguiente

hidroxilación de un enlace C-H bencílico del ligando polidentado que rodea al centro metálico. En la Introducción de este Capítulo (Esquema 6) se ha mencionado el sistema descrito por Itoh,²¹ en el que un complejo de Cu(I) con un ligando tridentado genera, en presencia de O₂, un intermedio superoxo, detectado a bajas temperaturas, que interacciona con un C-H bencílico dando lugar a su hidroxilación. Asimismo, hay que recordar que el uso de peróxido de hidrógeno en lugar de O₂ como oxidante no induce la formación de **1a**, a diferencia de otros sistemas donde tiene lugar dicha coincidencia.²⁴ Ello es debido a que en dichos sistemas el primer paso de la activación de O₂ supone la formación de H₂O₂ que es responsable ulterior del proceso de oxidación.

Sobre la base de los resultados obtenidos y de estos precedentes bibliográficos, el Esquema 15 muestra una posible ruta de reacción hacia el complejo **1a**. En primer lugar se produce la disociación de tetrahidrofurano del complejo de partida, generando una posición de coordinación vacante para la entrada de la molécula de O₂ en la esfera de coordinación del metal. Dada la voluminosidad de los sustituyentes mesitilo de los ligandos Tp^{Ms} no parece probable que puedan generarse complejos dinucleares con una molécula de O₂ puente. De hecho, se han intentado modelar dichas especies mediante estudios de DFT por parte del Prof. Agustí Lledòs, de la Universitat Autònoma de Barcelona, sin que se haya podido encontrar una estructura estable. Por lo tanto, en esta propuesta sólo puede considerarse una activación mononuclear de la molécula de O₂.

La especie intermedia Tp^{Ms}Cu(O₂), cuya naturaleza se desconoce, debe ser la responsable de la oxidación del enlace C-H. De acuerdo con la propuesta de Itoh, un intermedio superoxo induce la abstracción de H y consiguiente generación del radical centrado en el carbono bencílico (^EHP^{II}). A partir de este hidroperoxo intermedio, la reacción evolucionaría rompiendo el enlace O-O y formando el enlace O-C, llegando así a un alcoxo-hidroxo intermedio, similar al propuesto, *pero no observado*, por Itoh. En su caso, dicho intermedio sufre una reducción con otra molécula del complejo de partida, de Cu(I), abstrayendo el grupo OH (Esquema 6 de este Capítulo). En el sistema

que aquí se describe se propone que la reducción del centro metálico tiene lugar por el Cu metálico generado por la descomposición parcial del complejo inicial (o por Cu(0) añadido ex-profeso), conduciendo a la formación del complejo trinuclear, que sigue manteniendo los dos ligandos alcoxi e hidroxi en la esfera de coordinación del cobre.



Esquema 15. Propuesta mecanística para la formación de **1a**.

3.7. Reactividad de complejos de cobre (I) con ligandos trispirazolilborato voluminosos con oxígeno molecular.

Tras la observación de la oxidación de los enlaces C-H del ligando Tp^{Ms} , se decidió estudiar otros complejos similares de composición $\text{Tp}^{\text{x}}\text{CuL}$ con grupos arilo en la posición 3 del pirazol, para comprobar si la activación $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ tiene lugar en condiciones similares. Para ello se eligieron los compuestos $\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{Cu}(\text{NCMe})$ y $\text{Tp}^{4\text{-OMe-Ph}}\text{Cu}(\text{NCMe})$, cuya densidad electrónica en el centro metálico es similar a la del $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$, a partir de la comparación de las frecuencias de carbonilo de la serie de derivados $\text{Tp}^{\text{x}}\text{Cu}(\text{CO})$ (Figura 28).

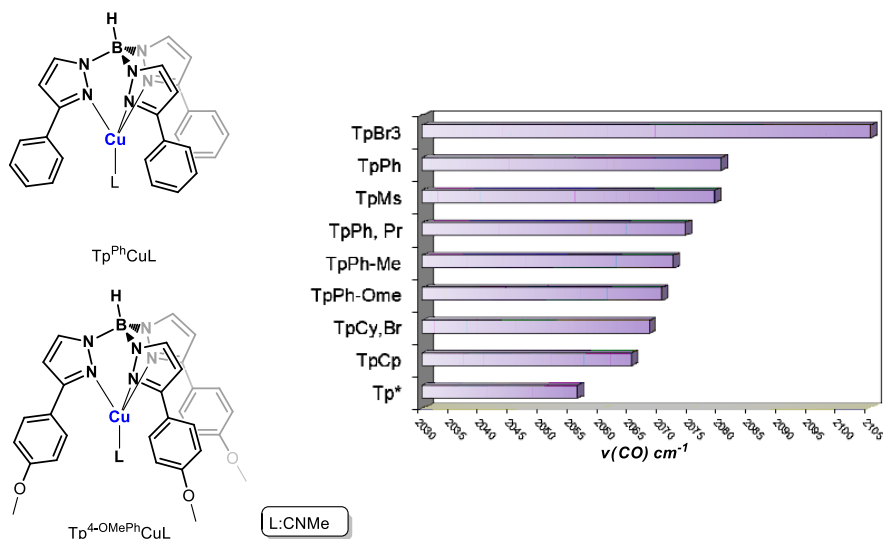
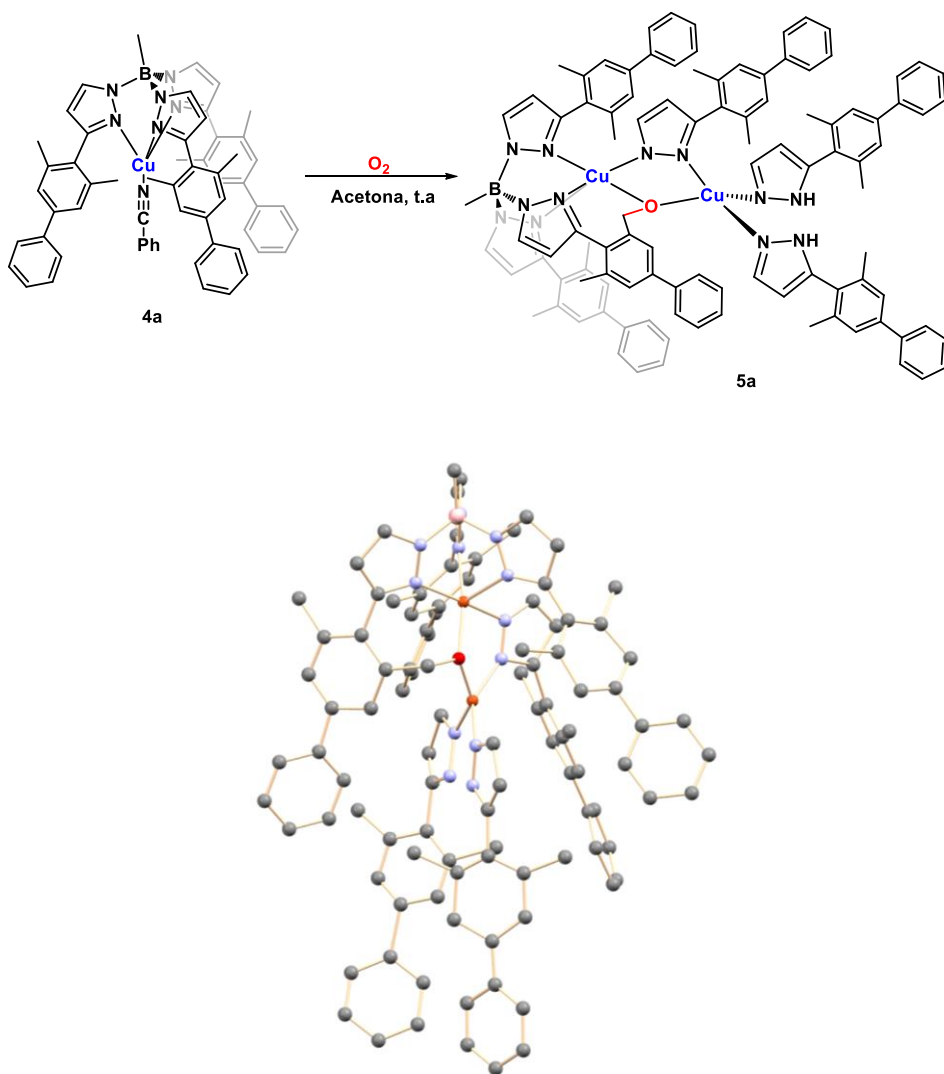


Figura 28. Complejos $\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{Cu}(\text{NCMe})$ y $\text{Tp}^{\text{PhOMe}}\text{Cu}(\text{NCMe})$ y variación de $\nu(\text{CO})$ en la serie $\text{Tp}^x\text{Cu}(\text{CO})$.

Al disolver estos complejos en THF, oxigenado previamente durante una hora, la disolución incolora del derivado de $\text{Tp}^{\text{Ph-OMe}}$ viró a verde de manera inmediata, mientras que la de Tp^{Ph} tardó varios días en adquirir esa tonalidad. Esta variación está de acuerdo con una relación entre la activación de O_2 y la densidad electrónica del cobre: la activación está más favorecida cuanto mayor es dicha densidad. Sin embargo, en ningún caso se obtuvo material sólido alguno, y la evaporación de disolventes condujo a la aparición de aceites de los que no pudo aislarse ningún compuesto identificable. El uso de acetona, tolueno o diclorometano tampoco dio lugar a mejores resultados.

En una segunda aproximación a otro tipo de ligandos, se decidió emplear los nuevos complejos de cobre descritos en el *Capítulo II* de esta *Tesis Doctoral*, y que contienen a los ligandos $\text{Me-Tp}^{\text{Me2-biphen}}$ y $\text{Me-Tp}^{\text{Me2-biphen,4Br}}$, con una fórmula general $\text{Me-Tp}^x\text{Cu}(\text{NCPh})$ ($\text{Me-Tp}^x = \text{Me-Tp}^{\text{Me2-biphen}}$, **4a**; $\text{Me-Tp}^x = \text{Me-Tp}^{\text{Me2-biphen,4Br}}$, **4b**). Siguiendo el protocolo establecido para la formación de **1a**, las disoluciones en THF se dejaron a temperatura ambiente durante varios días. Tan sólo en el caso de **4a** se obtuvo un sólido

microcristalino (Esquema 16), cuya calidad para los estudios de difracción de rayos X era moderada. A pesar de los esfuerzos realizados empleando otros disolventes, los cristales obtenidos fueron siempre de esa misma calidad. Ello hace que los resultados del estudio de rayos X deban tomarse con precaución, si bien la disposición atómica en las moléculas de este nuevo complejo **5a** parece fuera de duda.



Esquema 16. Formación (arriba) y estructura molecular (abajo) del complejo **5a**.

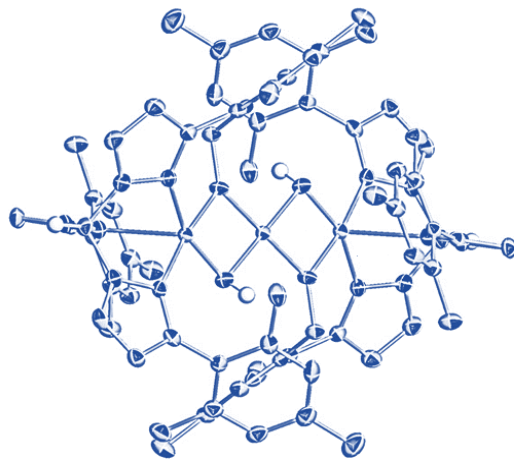
El Esquema 16 muestra la perspectiva ORTEP de las moléculas de **5a**, que presentan dos centros de cobre no equivalentes, y en el que ha tenido lugar la activación de uno de los enlaces C-H de un grupo metilo del sustituyente bifenilo. Uno de los cobres presenta una geometría de pirámide de base cuadrada en lo que a los ligandos unidos al mismo se refiere. Las cinco posiciones están ocupadas por los tres nitrógenos del ligando Me-Tp^{Me2-biphen}, el oxígeno unido al metileno activado y un ligando pirazolato puente, proveniente de la descomposición parcial del complejo de partida. El segundo centro de cobre se encuentra en un entorno tetraédrico unido a cuatro ligandos: el oxígeno anteriormente mencionado, el pirazolato puente (por el segundo nitrógeno donador) y a otros dos pirazoles libres. Los datos parecen apuntar hacia un estado de oxidación +1 en este segundo centro de cobre, si bien la calidad de la determinación estructural no permite ahondar más en parámetros de enlace y similares.

No obstante, la observación de la formación de **5a** puede interpretarse como una consecuencia de la mayor extensión en el espacio de los sustituyentes de tipo bifenilo en el ligando Me-Tp^{Me2-biphen}. Recuérdese que en el caso del complejo **1a** los dos ligandos Tp^{Ms} se encuentran en una disposición alternada y muy cercana. Sobre esta base, no parece probable que un complejo trinuclear con dos ligandos Me-Tp^{Me2-biphen} pueda acomodarlos con facilidad.

Valoración de este apartado

- ✓ La reacción del complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ con oxígeno molecular en condiciones suaves ha permitido la obtención del complejo trinuclear de Cu(II) **1a**, el cual pudo ser aislado y caracterizado obteniéndose su estructura mediante difracción de rayos X.
- ✓ Durante la formación del complejo **1a** tiene lugar la reacción de oxidación intramolecular de un enlace C-H de uno de los grupos metilos del ligando Tp^{Ms} , derivada de la activación de la molécula de O_2 por parte del centro metálico.
- ✓ El uso de un complejo de cobre que contiene al ligando voluminoso $\text{Me-Tp}^{\text{Me2-biphen}}$ no conduce al derivado análogo de **1a**, trinuclear, sino a otro complejo dinuclear que también ha sufrido la activación de la molécula de O_2 y de un enlace $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ del sustituyente del pirazol.

4. Métodos Experimentales



4.1. Materiales e instrumentación.

La mayoría de las reacciones y operaciones descritas en este *Capítulo* se han llevado a cabo al aire, a excepción de la síntesis de los complejos de Cu(I), que se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno empleando técnicas de Schlenk. Los disolventes se secaron previamente mediante destilación para su purificación o utilizando un sistema SPS-MBRAUN con columnas específicas para cada disolvente. Para la oxigenación de los disolventes se empleó una bala de oxígeno puro. Los reactivos utilizados se adquirieron de Aldrich y se emplearon sin ninguna purificación previa.

Los derivados de los ligandos homoscorpionato $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Tl}$ (H-B),⁴⁸ y $\text{Me-Tp}^{\text{Ms}}\text{Tl}$,⁴⁵ así como el correspondiente complejo de cobre $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$,³⁶ se han sintetizado de acuerdo con los procedimientos descritos en la bibliografía.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se realizaron en espectrómetros Agilent 400 MR y Agilent 500 DD2. Los desplazamientos químicos de los espectros de ^1H y ^{13}C se referenciaron con respecto al tetrametilsilano, utilizando la señal del disolvente deuterado como referencia interna. Los espectros de IR fueron registrados en un espectrofotómetro Nicolet IR200 FTIR. Los análisis elementales se realizaron en equipo Perkin-Elmer Series II CHNS/O. Los espectros de UV-Visible fueron realizados empleando un espectrofotómetro Varian Cary 50. Los estudios mediante difracción de rayos X de las estructuras cristalinas se llevaron a cabo utilizando un difractómetro BRUKER D8 FIXED-CHI equipado con un dispositivo de baja temperatura Oxford Cryosystems. Todos estos equipos se encuentran en el Centro de Investigación en Química sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva.

4.2. Síntesis de los complejos trinucleares **1a** y **1b**.

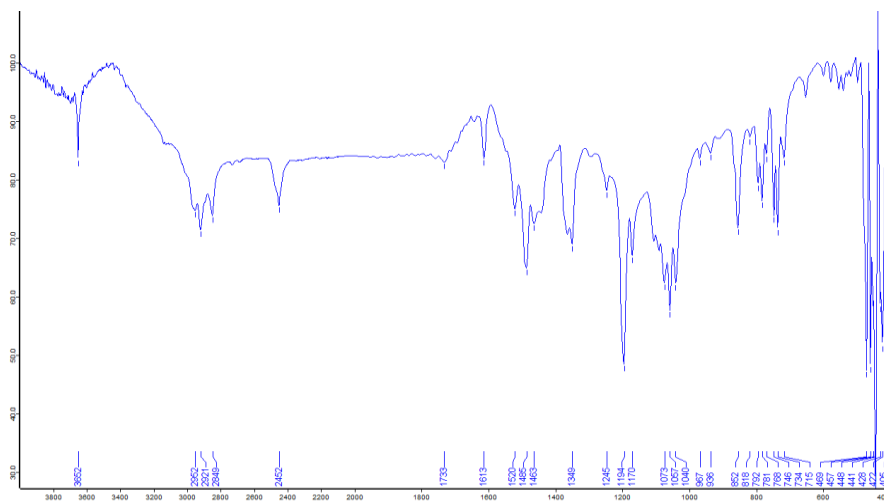
El complejo **1a** se obtuvo disolviendo el complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ (15 mg, 0.021 mmol) en THF oxigenado mediante burbujeo de O_2 durante una hora (0.6 mL) en un tubo de RMN. Tras 24 h comienzan a depositarse cristales de color verde correspondientes al complejo **1a**. Esta reacción se realizó a mayor

escala empleando un tubo de Schlenk (0.35 g de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$, 0.5 mmol) en THF (10 mL) obteniendo de nuevo el complejo **1a** como un sólido verde cristalino con un rendimiento del 40%. Al emplear el aducto de benzonitrilo **3a** (15 mg, 0.02 mmol), en un tubo de RMN, el complejo **1a** comenzó a cristalizar a partir de las 72h.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{72}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{Cu}_3\text{N}_{12}\text{O}_4$ (**1a**): C, 62.23; H, 5.80; N, 12.09 %. Experimental: C, 62.66; H, 6.04; N, 11.51 %.

El complejo **1b** se obtuvo mediante un procedimiento análogo, empleando el complejo **3b** (0.25 mg, 0.33 mmol) en acetona como disolvente, igualmente oxigenada durante una hora (10 mL) en un tubo de Schlenk. Tras 72 h se observa la aparición de cristales de color verde del complejo **1b**, con un rendimiento final del 9%. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{Cu}_3\text{N}_{12}\text{O}_4$ (**1b**): C, 62.69; H, 5.97; N, 11.86 %. Experimental: C, 62.68; H, 6.33; N, 11.52 %.

Espectro de Infrarrojo de 1a (KBr)



$\nu(\text{BH}) = 2452 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{OH}) = 3652 \text{ cm}^{-1}$

Tabla 1. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo **1a**.

Cu(1)-O(1)	1.916(3)	O(1)-Cu(1)-O(2)	76.65(14)
Cu(1)-O(2)	1.945(3)	O(1)-Cu(1)-Cu(2)	38.74(10)
Cu(1)-N(5)	2.013(4)	O(2)-Cu(1)-Cu(2)	38.20(10)
Cu(1)-N(1)	2.026(4)	O(2)-Cu(2)-O(1)	77.25(14)
Cu(1)-N(3)	2.026(4)	O(1)-Cu(1)-N(1)	92.89(15)
Cu(1)-Cu(2)	3.0067(6)	O(2)-Cu(1)-N(1)	161.40(16)
Cu(2)-O(2)	1.906(3)	O(1)-Cu(1)-N(5)	172.20(16)
Cu(2)-O(1)	1.930(3)	O(2)-Cu(1)-N(5)	97.39(15)
O(1)-C(10)	1.421(6)	O(1)-Cu(1)-N(3)	101.41(15)
O(2)-H(2O)	0.862(18)	O(2)-Cu(1)-N(3)	109.87(15)
N(2)-B(1)	1.517(8)	N(5)-Cu(1)-N(3)	85.27(15)
N(4)-B(1)	1.524(8)	N(5)-Cu(1)-N(1)	91.47(16)
N(6)-B(1)	1.553(7)	N(1)-Cu(1)-N(3)	87.08(16)
B(1)-H(1)	1.000		
O(1)-O(2)	2.395		

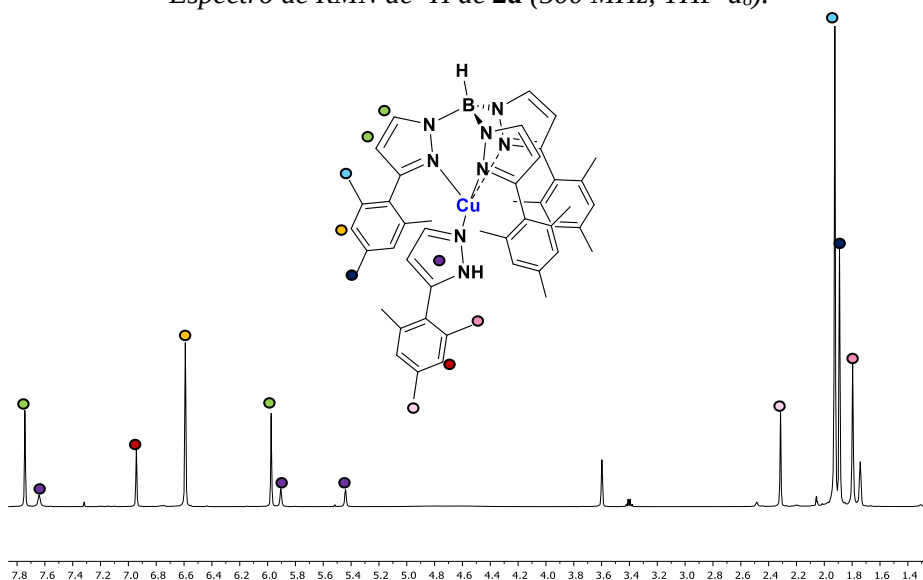
Tabla 2. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo **1b**.

Cu(1)-Cu(2)	3.0213(7)	O(1)-Cu(1)-O(2)	76.08(14)
Cu(1)-O(1)	1.916(3)	O(1)-Cu(1)-Cu(2)	38.06(10)
Cu(1)-O(2)	1.955(4)	O(2)-Cu(1)-Cu(2)	38.36(10)
Cu(1)-N(2)	2.285(4)	O(2)-Cu(2)-O(1)	76.85(14)
Cu(1)-N(4)	2.028(4)	O(1)-Cu(1)-N(2)	100.40(15)
Cu(1)-N(6)	2.035(4)	O(2)-Cu(1)-N(4)	98.14(15)
Cu(2)-O(1)	1.919(3)	O(1)-Cu(1)-N(6)	92.58(15)
Cu(2)-O(2)	1.920(3)	O(2)-Cu(1)-N(2)	112.79(15)
O(1)-C(30)	1.431(6)	O(1)-Cu(1)-N(4)	172.61(16)
N(1)-B(1)	1.544(8)	O(2)-Cu(1)-N(6)	158.79(16)
N(3)-B(1)	1.571(7)	N(6)-Cu(1)-N(4)	91.45(16)
N(5)-B(1)	1.548(7)	N(6)-Cu(1)-N(2)	86.61(16)
O(2)-H(2)	0.879	N(2)-Cu(1)-N(4)	86.02(16)
C(37)-B(1)	1.604(7)		
O(1)-C(30)	1.431(6)		
O(1)-O(2)	2.387		

4.3. Síntesis de los complejos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{Hpz}^{\text{Ms}})$ (**2a**) y $\text{Me-Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{Hpz}^{\text{Ms}})$ (**2b**).

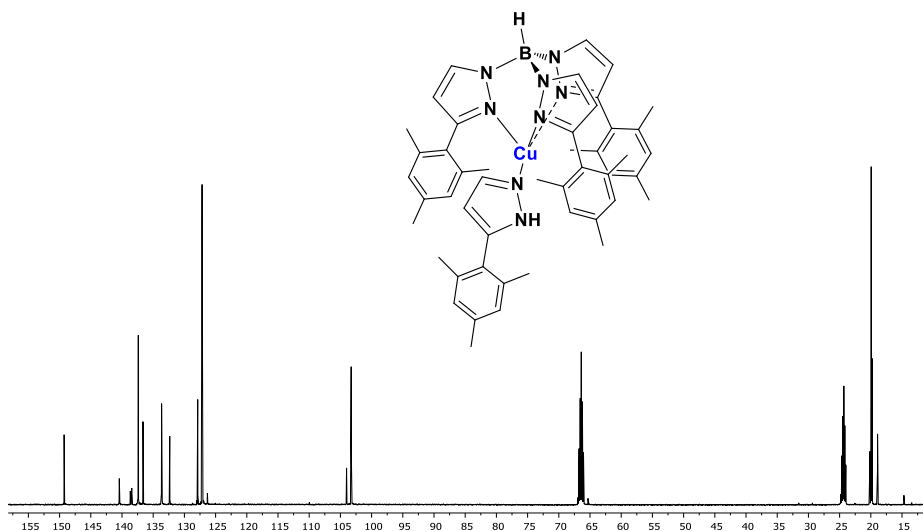
Estos complejos se detectaron como subproductos de la reacción de formación de los complejos **1a** y **1b**. Para su caracterización se llevó a cabo una reacción de síntesis de acuerdo con el siguiente procedimiento. Los complejos de talio TlTp^{Ms} (0.385 g, 0.5 mmol) o $\text{TlMe-Tp}^{\text{Ms}}$ (0.393 g, 0.5 mmol) se disolvieron en 10 mL de diclorometano y se añadió un equiv de 3-mesitilpirazol (0.093 g, 0.5 mmol), antes de añadir CuCl (0.049 g, 0.5 mmol). Tras 12 h de agitación, las mezclas de reacción se filtraron a través de celita, bajo nitrógeno, y se concentraron bajo vacío hasta aproximadamente el 50% del volumen inicial. Se añadieron entonces 1.5 mL de hexano antes de enfriar a -30°C . Los complejos esperados se obtuvieron en forma de cristales incoloros, algunos de ellos apropiados para estudios de rayos X de monocristal. Rendimientos: **2a**, 60%; **2b**, 55%. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{BCuN}_8$ (**2a**): C, 70.62; H, 6.54; N, 13.73 %. Experimental: C, 70.36; H, 6.61; N, 13.57 %. Calculado para $\text{C}_{49}\text{H}_{55}\text{BCuN}_8$ (**2b**): C, 70.87; H, 6.88; N, 13.49 %. Experimental C, 70.45; H, 6.88; N, 13.06 %.

Espectro de RMN de ^1H de **2a** (500 MHz, THF-d_8).

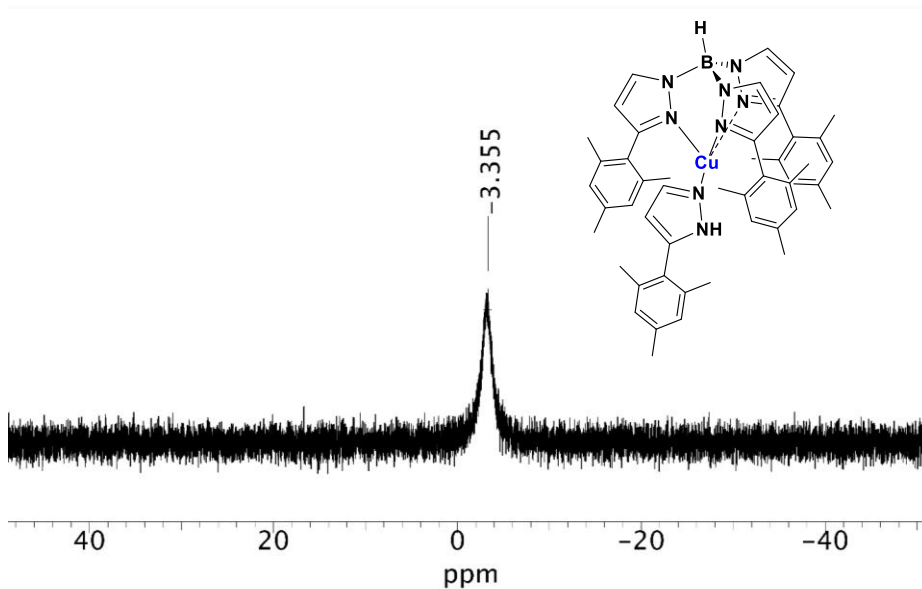


δ 1.79 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 1.89 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 1.92 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 2.31 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 5.44 (s, 1H, CH_{pz}), 5.90 (s, 1H, CH_{pz}), 5.97 (d, 3H, $J = 2$ Hz, CH_{pz}), 6.59 (s, 6H, CH_{mes}), 6.94 (s, 2H, CH_{mes}), 7.64 (s, 1H, CH_{pz}), 7.74 (d, 3H, $J = 2$ Hz, CH_{pz}).

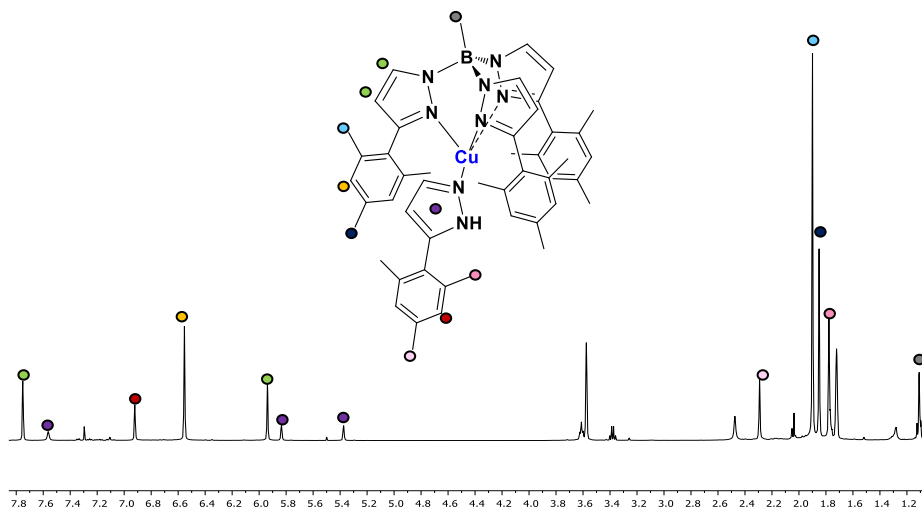
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2a** (125 MHz, C_6D_6).



δ 18.9 ($\text{CH}_{3\text{mes}}$), 19.8 (CH_3 mes), 19.9 ($\text{CH}_{3\text{mes}}$), 20.1 ($\text{CH}_{3\text{mes}}$), 103.3 (CH_{pz}), 104.0 (CH_{pz}), 126.3 (C_{qmes}), 127.2 (CH_{mes}), 127.9 (CH_{mes}), 132.4 (CH_{pz}), 133.6 (CH_{pz}), 136.6 (C_{qmes}), 137.4 (C_{qmes}), 137.5 (C_{qmes}), 138.4 (C_{qmes}), 138.7 (C_{qmes}), 140.2 (C_{qpz}), 148.3 (C_{qpz}).

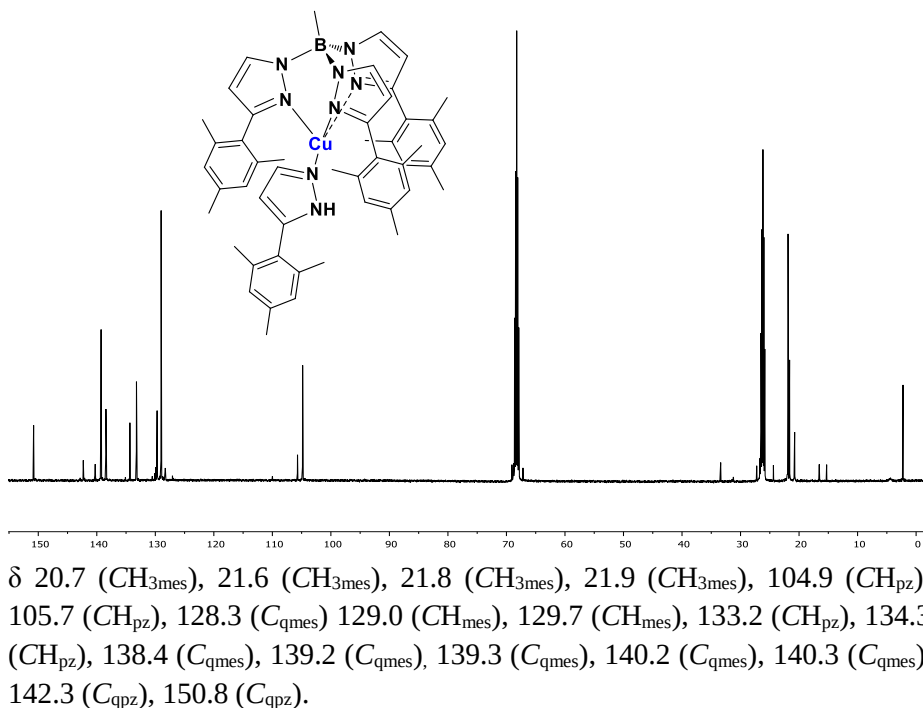
Espectro de RMN de ^{11}B de **2a** (160 MHz, C_6D_6).

$\delta -3.35$ (BH).

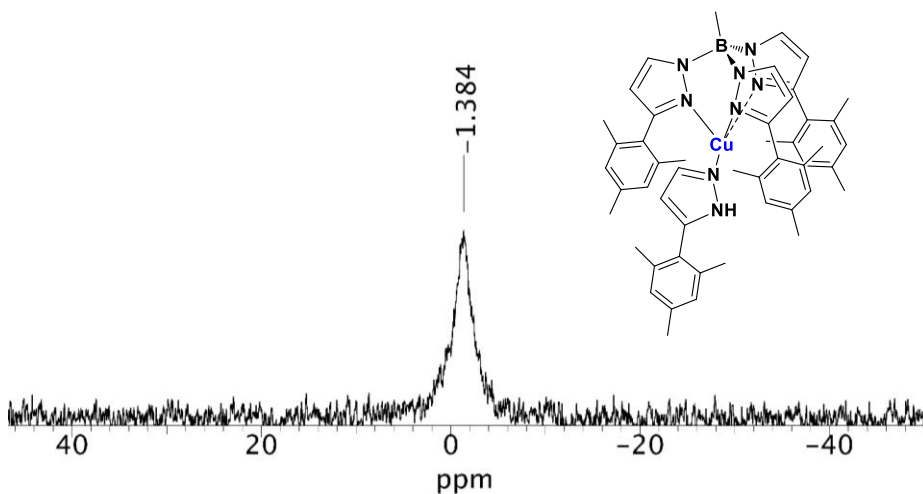
Espectro de RMN de ^1H de **2b** (500 MHz, $\text{THF}-d_8$).

δ 1.11 (s, 3H, BH_3), 1.77 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 1.85 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 1.89 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 2.29 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 5.37 (s, 1H, CH_{pz}), 5.83 (s, 1H, CH_{pz}), 5.93 (d, 3H, $J = 2$ Hz, CH_{pz}), 6.55 (s, 6H, CH_{mes}), 6.92 (s, 2H, CH_{mes}), 7.56 (s, 1H, CH_{pz}), 7.75 (d, 3H, $J = 2$ Hz, CH_{pz}).

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2b** (125 MHz, C_6D_6).



Espectro de RMN de ^{11}B de **2b** (160 MHz, C_6D_6).



δ -1.38 (B-Me).

Tabla 3. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo **2a**.

Cu(1)-N(8)	1.930(2)	N(8)-Cu(1)-N(5)	119.36
Cu(1)-N(1)	2.060(3)	N(8)-Cu(1)-N(3)	128.61
Cu(1)-N(3)	2.101(3)	N(8)-Cu(1)-N(1)	126.42
Cu(1)-N(5)	2.088(3)	N(1)-Cu(1)-N(5)	91.96
N(1)-N(2)	1.358(4)	N(1)-Cu(1)-N(3)	88.18
N(3)-N(4)	1.367(4)	N(3)-Cu(1)-N(5)	91.86
N(5)-N(6)	1.369(4)	N(2)-N(1)-Cu(1)	114.89
B(1)-H(1)	1.002	N(3)-N(4)-Cu(1)	113.37
N(8)-N(7)	1.357(4)	N(6)-N(5)-Cu(1)	113.97
N(7)-H(7)	0.885(19)		

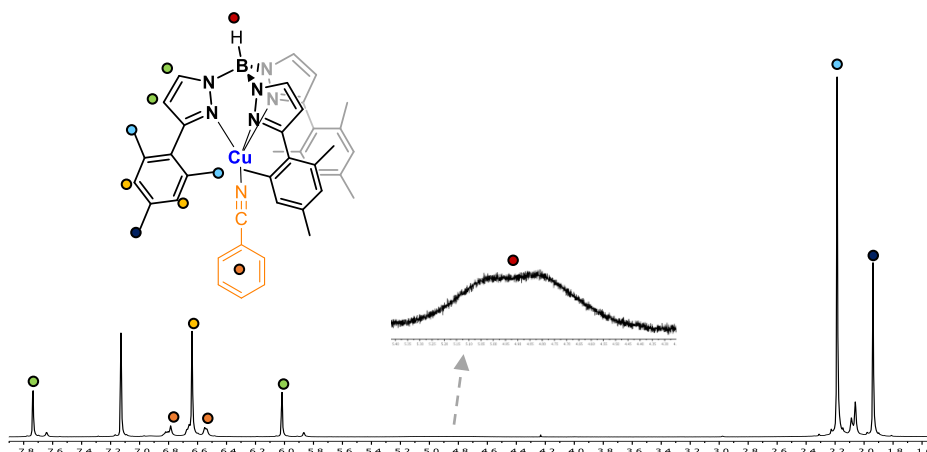
Tabla 4. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo **2b**.

Cu(1)-N(8)	1.932(2)	N(8)-Cu(1)-N(5)	126.20(8)
Cu(1)-N(1)	2.041(2)	N(8)-Cu(1)-N(3)	119.63(8)
Cu(1)-N(3)	2.082(2)	N(8)-Cu(1)-N(1)	130.80(8)
Cu(1)-N(5)	2.094(2)	N(1)-Cu(1)-N(5)	88.87(8)
N(1)-N(2)	1.363(3)	N(1)-Cu(1)-N(3)	90.26(8)
N(1)-N(2)	1.370(3)	N(3)-Cu(1)-N(5)	89.18(8)
N(1)-N(2)	1.368(3)	N(2)-N(1)-Cu(1)	116.10(15)
B(1)-N(1)	1.602(4)	N(3)-N(4)-Cu(1)	116.33(15)
N(8)-N(7)	1.356(3)	N(6)-N(5)-Cu(1)	115.80(15)
N(7)-H(7)	0.8800		

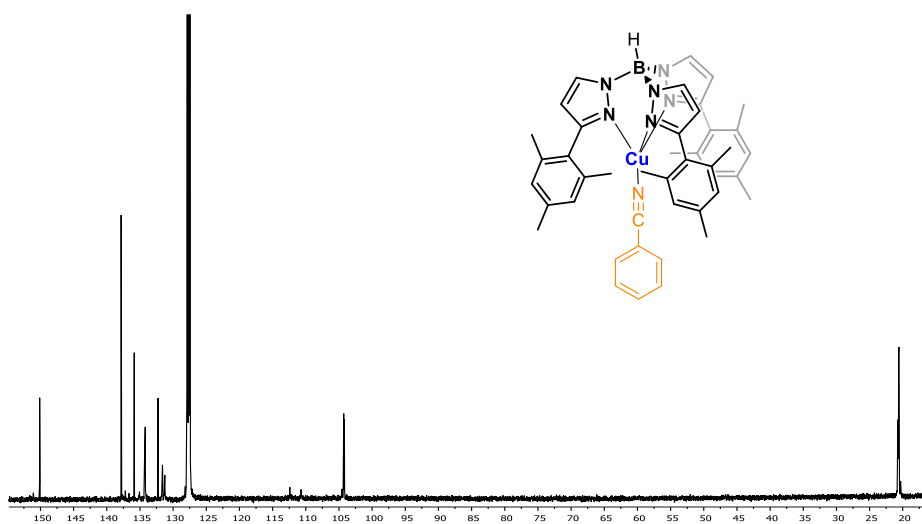
4.4. Síntesis de los complejos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{NCPh})$ (**3a**) y $\text{Me-Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{NCPh})$ (**3b**).

En un tubo Schlenk se introdujo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Ti}$ (0.385 g, 0.5 mmol) o $\text{Me-Tp}^{\text{Ms}}\text{Ti}$ (0.39 g, 0.5 mmol) y se añadieron 10 mL de diclorometano, antes de incorporar cuatro equiv de benzonitrilo (206 μL , 2 mmol). Tras cuatro horas de agitación, las mezclas de color amarillo se filtraron a través de celita, bajo nitrógeno, y el volumen se concentró bajo vacío hasta aproximadamente un tercio del volumen inicial. Tras añadir 1 mL de hexano, las disoluciones se enfriaron a -30°C , lo que condujo al aislamiento de ambos complejos en forma de cristales de color amarillo con rendimientos del 90 % para **3a** y del 70 % para **3b**.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{BCuN}_7$ (**3a**): C, 70.40; H, 6.18; N, 13.35 %. Experimental: C, 70.63; H, 6.33; N, 13.10 %. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{BCuN}_7$ (**3b**): C, 70.40; H, 5.91; N, 13.40 %. Experimental: C, 70.26; H, 6.19; N, 13.0 %.

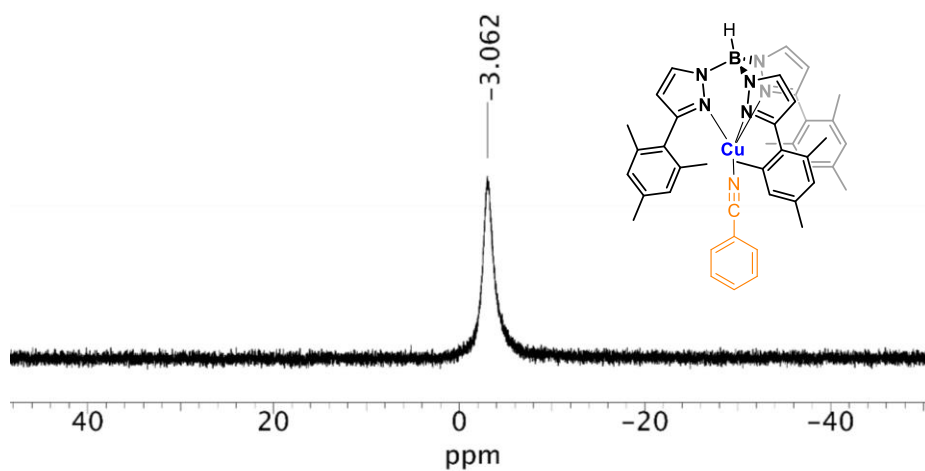
Espectro de RMN de ^1H de **3a** (500 MHz, C_6D_6)

δ 1.94 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 2.19 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 6.02 (d, 3H, $J = 2$ Hz, CH_{pz}), 6.54 (m, 2H, CH_{bznit}), 6.64 (s, 6H, CH_{mes}), 6.80 (m, 3H, CH_{bznit}), 7.74 (d, 3H, $J = 2$ Hz, CH_{pz}).

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3a** (125 MHz, C_6D_6).

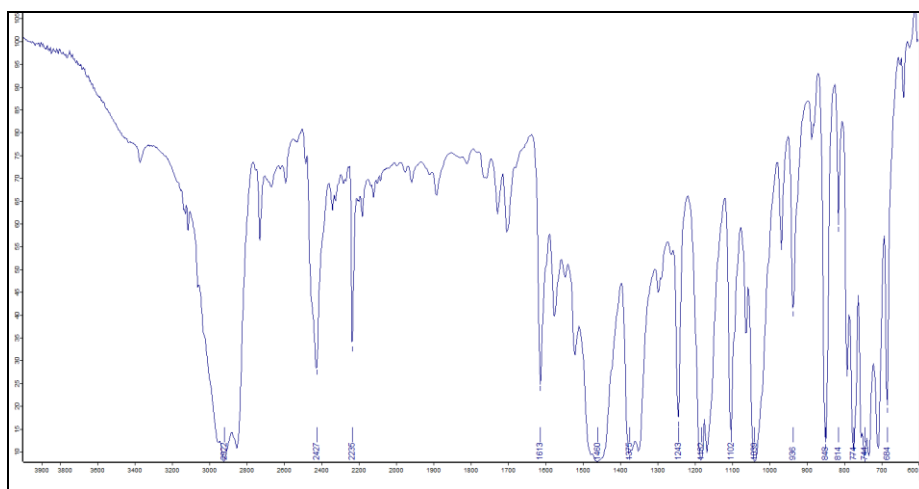
δ 20.5 ($\text{CH}_{3\text{mes}}$), 20.6 ($\text{CH}_{3\text{mes}}$), 104.2 (CH_{pz}), 127.6 (CH_{mes}), 131.2 (CH_{bznit}), 131.6 (CH_{bznit}), 132.3 (C_{qmes}), 134.2 (CH_{pz}), 135.9 (C_{qmes}), 137.8 (C_{qmes}), 150.1 (C_{qpz}).

Espectro de RMN de ^{11}B de **3a** (160 MHz, C_6D_6)

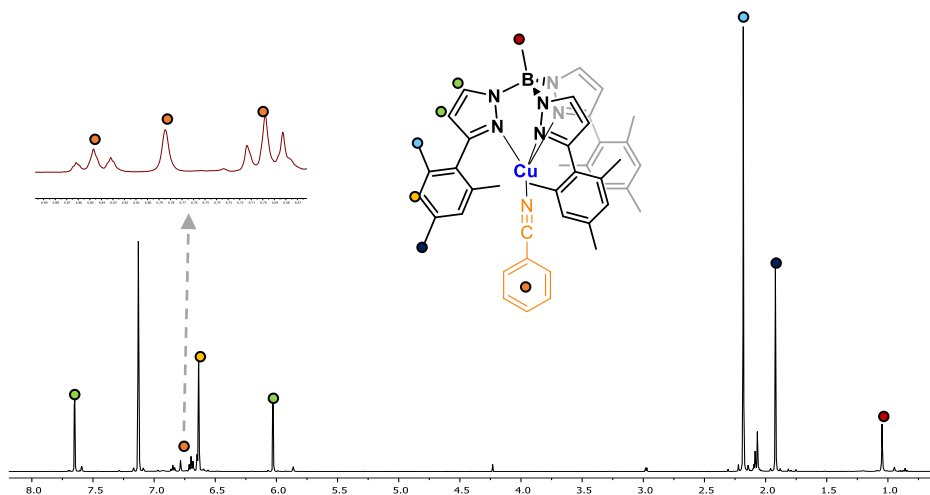


$\delta -3.06$ (BH).

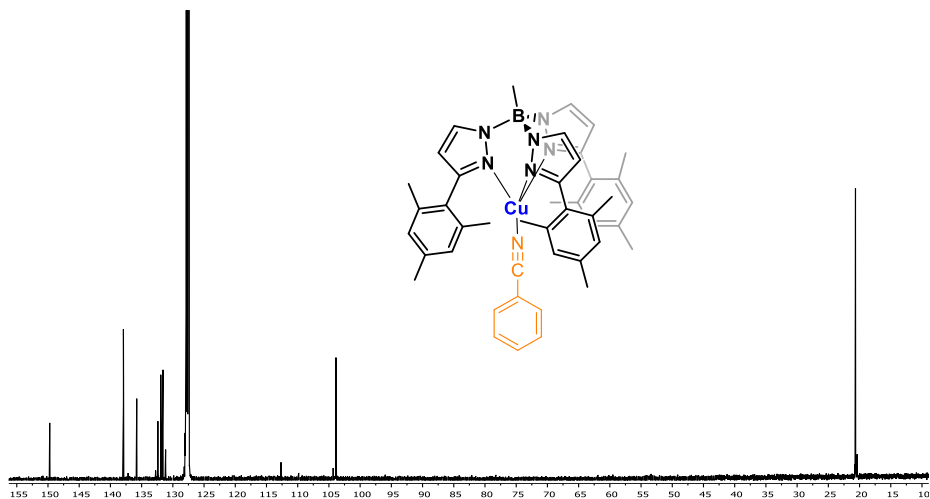
Espectro de Infrarrojo de **3a** (nujol)



$\nu(\text{CN}) = 2235\text{ cm}^{-1}$.

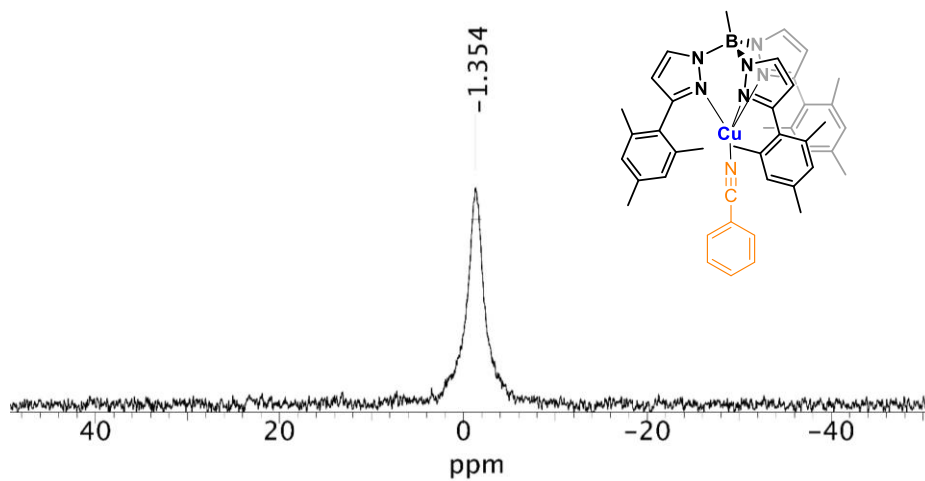
Espectro de RMN de ^1H de **3b** (500 MHz, C_6D_6).

δ 2.06 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 2.03 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 6.03 (d, 3H, $J = 2$ Hz, CH_{pz}), 6.63 (s, 6H, CH_{mes}), 6.69 (t, 2H, $J = 7$ Hz, CH_{bznt}), 6.78 (s, 2H, CH_{bznt}), 6.85 (t, 2H, $J = 7$ Hz, CH_{bznt}), 7.65 (d, 3H, $J = 2$ Hz, CH_{pz}).

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3b** (125 MHz, C_6D_6).

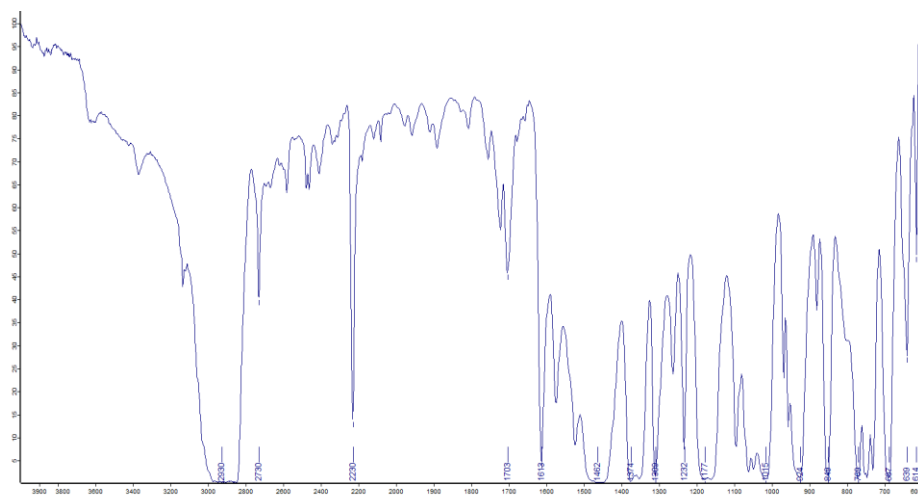
δ 20.6 ($\text{CH}_{3\text{mes}}$), 20.7 ($\text{CH}_{3\text{mes}}$), 103.9 (CH_{pz}), 127.5 (CH_{mes}), 131.2 (CH_{bznt}), 131.6 (CH_{bznt}), 131.9 (CH_{pz}), 132.4 (C_{qmes}), 135.8 (C_{qmes}), 137.9 (C_{qmes}), 148.7 (C_{qpz}).

Espectro de RMN de ^{11}B de **3b** (160 MHz, C_6D_6).



$\delta -1.35$ (BMe)

Espectro de Infrarrojo de **3b** (nujol)



$\nu(\text{CN}) = 2230 \text{ cm}^{-1}$

Tabla 5. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo **3a**

Cu(1)-N(1)	1.8547(10)	N(1)-Cu(1)-N(3)	122.04(4)
Cu(1)-N(5)	2.0448(9)	N(1)-Cu(1)-N(5)	131.79(4)
Cu(1)-N(7)	2.0762(9)	N(1)-Cu(1)-N(7)	120.82(4)
Cu(1)-N(3)	2.0483(9)	N(3)-Cu(1)-N(5)	90.36(4)
N(2)-N(3)	1.3654(12)	N(3)-Cu(1)-N(7)	90.65(4)
N(6)-N(7)	1.3617(12)	N(5)-Cu(1)-N(7)	90.10(4)
N(4)-N(5)	1.3663(12)	N(4)-N(5)-Cu(1)	115.10(7)
N(1)-C(7)	1.1483(15)	N(6)-N(7)-Cu(1)	115.16(7)
B(1)-H(1)	1.0000	N(2)-N(3)-Cu(1)	115.64(7)

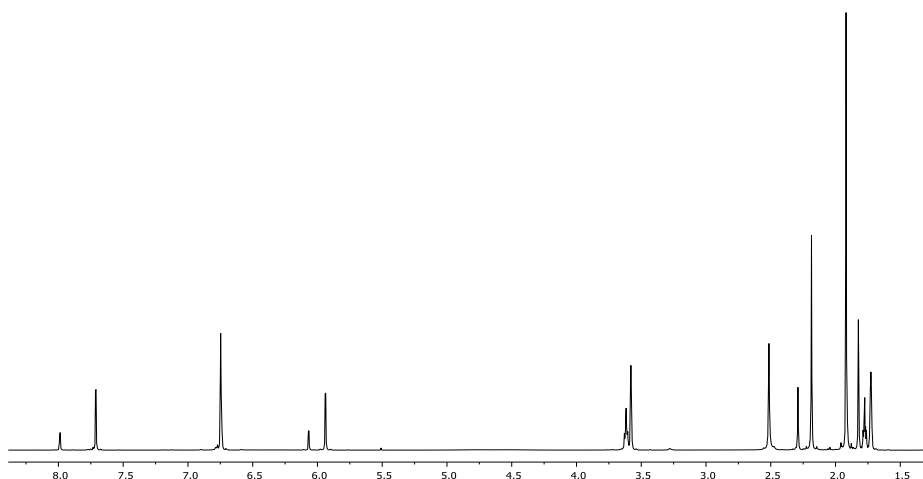
Tabla 6. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos (°) del complejo **3b**.

Cu(1)-N(1)	1.852(3)	N(1)-Cu(1)-N(3)	127.12(13)
Cu(1)-N(5)	2.059(3)	N(1)-Cu(1)-N(5)	123.13(13)
Cu(1)-N(7)	2.029(3)	N(1)-Cu(1)-N(7)	124.26(13)
Cu(1)-N(3)	2.034(3)	N(3)-Cu(1)-N(5)	90.19(11)
N(2)-N(3)	1.375(4)	N(3)-Cu(1)-N(7)	91.31(13)
N(6)-N(7)	1.364(4)	N(5)-Cu(1)-N(7)	90.20(12)
N(4)-N(5)	1.369(4)	N(4)-N(5)-Cu(1)	116.1(2)
N(1)-C(7)	1.140(5)	N(6)-N(7)-Cu(1)	120.8(3)
B(1)-C(8)	1.602(5)	N(2)-N(3)-Cu(1)	115.3(2)

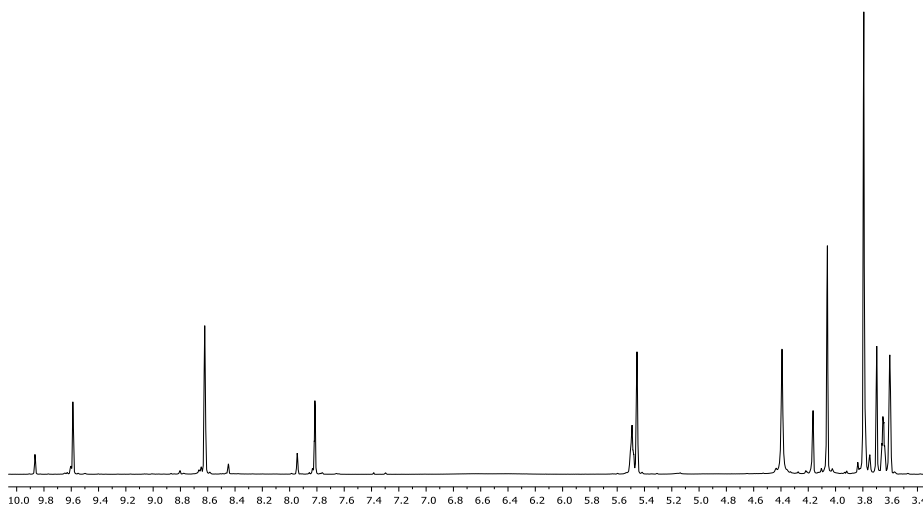
4.5. Seguimiento por RMN de la reacción de formación del complejo 1a y 1b.

Se preparó una muestra del complejo $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ (15 mg, 0.021 mmol) en 0.6 mL de THF-d_8 (oxigenado) y se realizó el seguimiento durante una semana, registrándose los espectros de RMN de protón durante dicho tiempo.

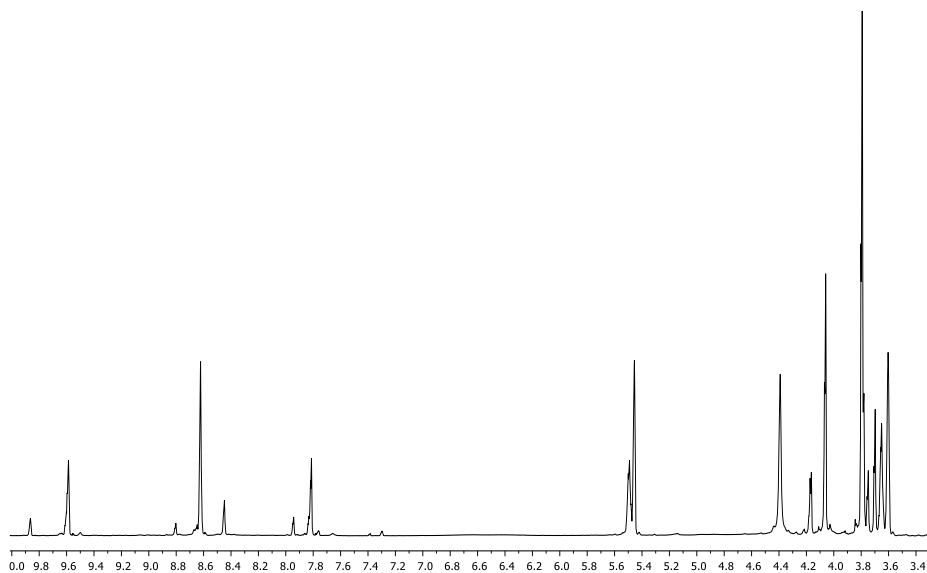
$t = 5 \text{ min (500 MHz, THF-d}_8\text{)}.$



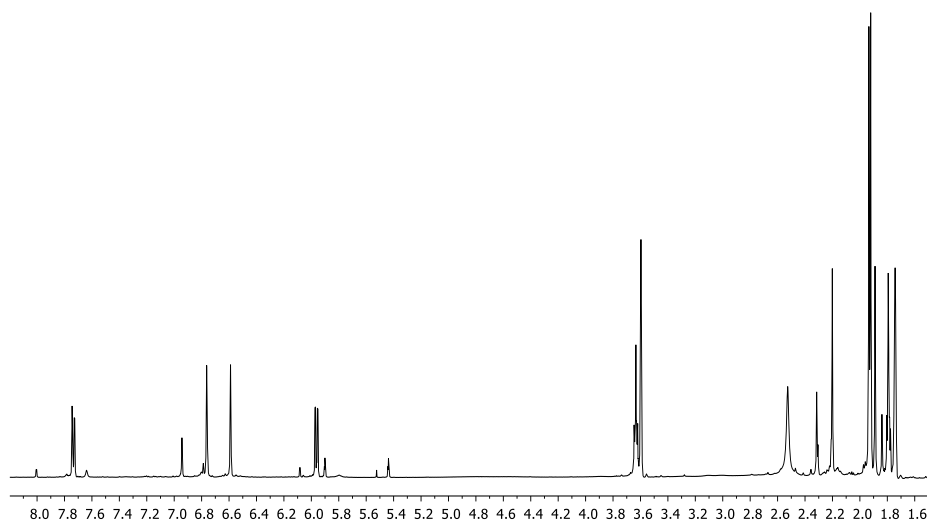
$t = 32 \text{ h (500 MHz, THF-d}_8\text{)}.$



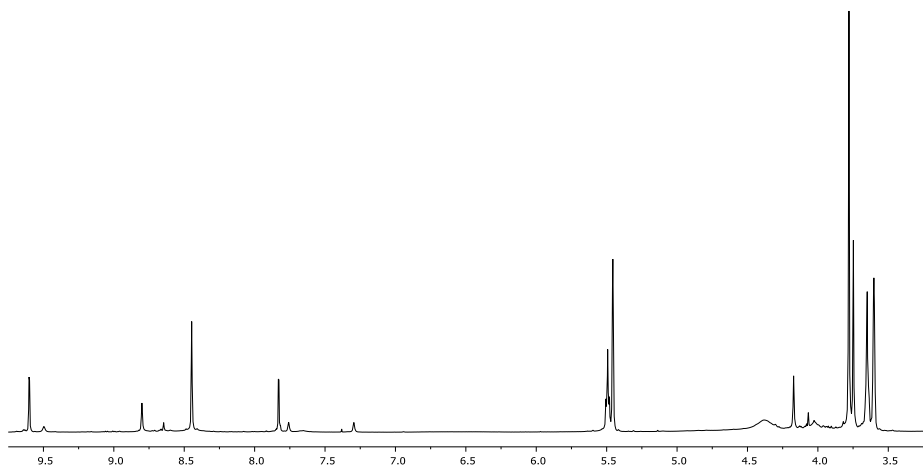
$t = 72\text{h}$ (500 MHz, THF- d_8).



$t = 96\text{h}$ (500 MHz, THF- d_8).

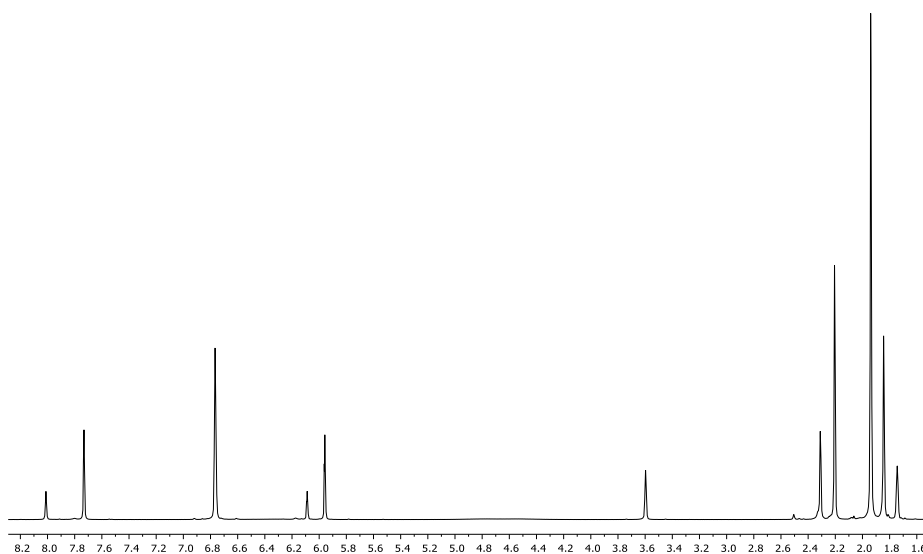


$t = 6 \text{ días (500 MHz, THF-d}_8\text{)}.$

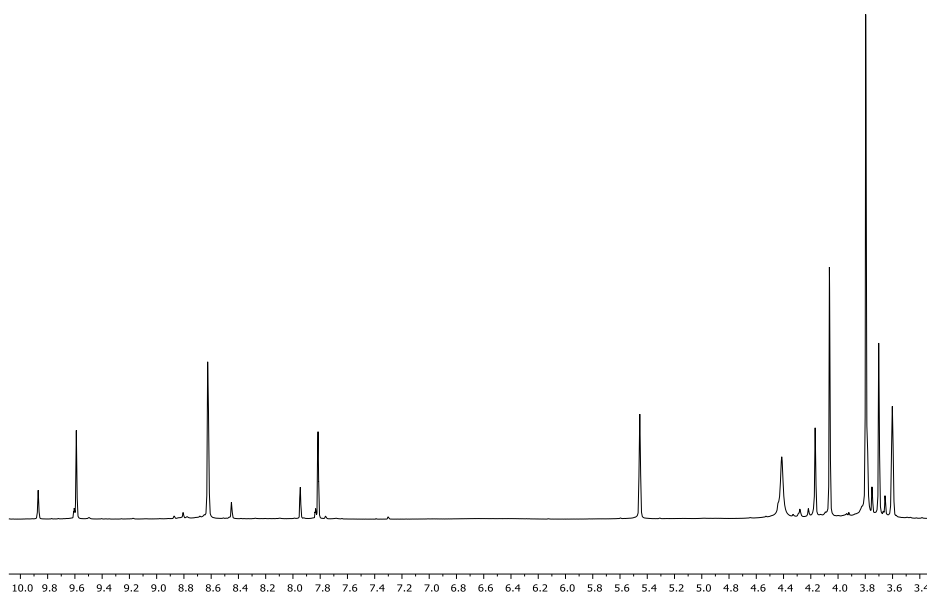


Un segundo experimento se llevó a cabo partiendo del complejo dinuclear $(\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu})_2$ (15 mg, 0.012 mmol) en 0.6 mL de THF- d_8 .

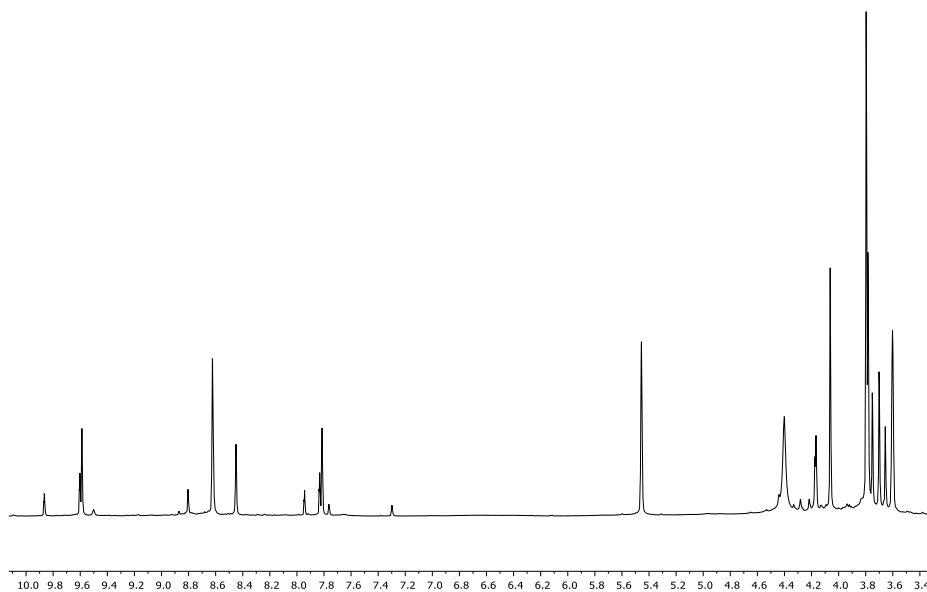
$t = 5 \text{ min (500 MHz, THF-d}_8\text{)}.$



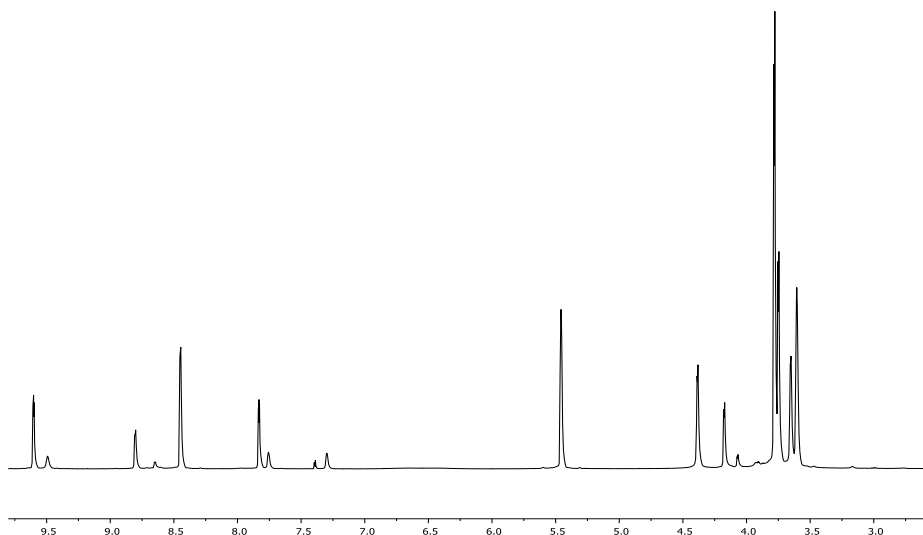
$t = 72\text{h}$ (500 MHz, THF- d_8).



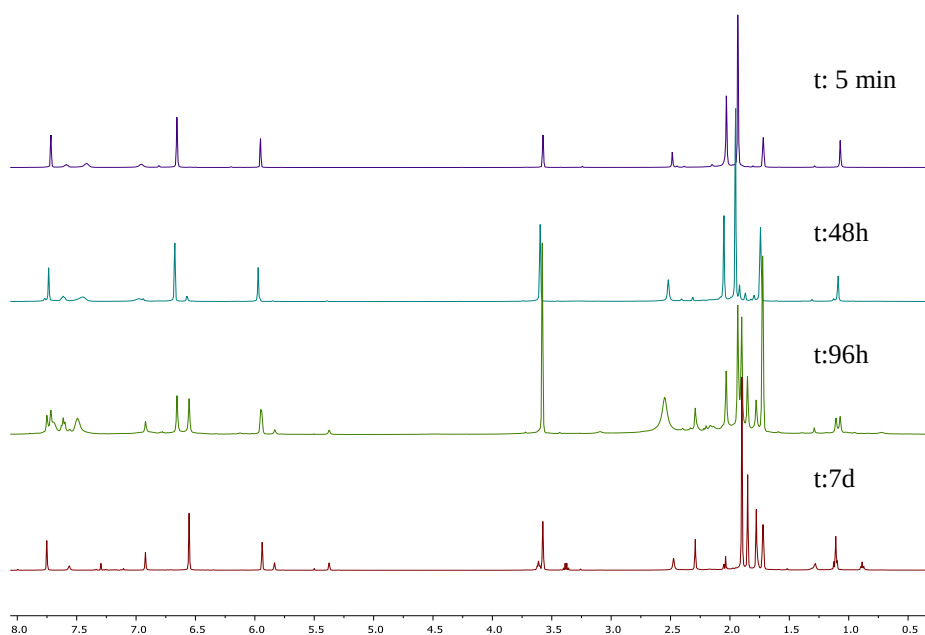
$t = 120\text{ h}$ (500 MHz, THF- d_8).



$t = 7 \text{ días (500 MHz, THF-}d_8\text{)}.$



Por último, se realizó el mismo seguimiento empleando una muestra del complejo **2b** (15 mg, 0.012 mmol) en 0.6 mL de $\text{THF-}d_8$.



4.6. Estudio de la susceptibilidad magnética del complejo 1a.

La determinación de la susceptibilidad magnética del complejo **1a** se llevó a cabo empleando la balanza de Evans. En primer lugar se introdujo el tubo de muestra vacío para obtener R_o . Posteriormente se rellenó el tubo con el complejo **1a**, finamente dividido tras pulverizarlo en un mortero, y compactando la muestra al máximo. Entonces se pesó y se calculó la masa de muestra por diferencia con el peso del tubo vacío. Se midió asimismo la altura de la muestra en el tubo, en cm (L). Finalmente se introdujo el tubo en la balanza y se anotó el valor de la medida R:

$$m = 47 \text{ mg}$$

$$R_o = -25$$

$$R = 111$$

$$L = 0.85 \text{ cm}$$



A partir de la ecuación siguiente puede obtenerse el valor de χ_g :

$$\chi_g = \frac{LC_{bal}(R - R_o)}{10^9 m}$$

El valor C_{bal} es una constante de la balanza, que se obtiene con un patrón:

$$C_{std} = 1112$$

$$R = 853$$

$$R_o = -32$$

$$C_{bal} = \frac{C_{std}}{(R - R_o)}$$

A partir del valor de χ_g se calculó la susceptibilidad magnética molar (χ_M) multiplicando χ_g por el peso molecular del complejo **1a**. Además, se llevó a cabo una corrección debida a la existencia de efectos adicionales diamagnéticos del centro metálico y los ligandos:

$$\chi_M \text{ corregida} = \chi_M + 10^{-6} \sum Z_{\text{correcciones}}$$

El factor sumatorio de las correcciones se obtiene a partir de la siguiente Tabla, considerando los valores de la piridina para los ligandos pirazol.

Tabla 7. Valores de las correcciones para el cálculo de susceptibilidad magnética.

Cationes		Aniones		Moléculas	
Li ⁺	1.0	F ⁻	9.1	H ₂ O	13
Na ⁺	6.8	Cl ⁻	23.4	NH ₃	16
K ⁺	14.9	Br ⁻	34.6	en	47
Rb ⁺	22.5	I ⁻	50.6	py	49
Cs ⁺	35	CH ₃ CO ₂ ⁻	29	PPh ₃	167
Tl ⁺	35.7	C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	71		
NH ₄ ⁺	13.3	CN ⁻	13		
Hg ²⁺	38	CON ⁻	23		
Mg ²⁺	5	CNS ⁻	34		
Zn ²⁺	15	ClO ₄ ⁻	34		
Pb ²⁺	32	CO ₃ ²⁻	28		
Ca ²⁺	10.4	C ₂ O ₄ ²⁻	28		
Sr ²⁺	16	HCO ₂ ⁻	17		
Ba ²⁺	26	NO ₃ ⁻	19		
Fe ²⁺	12.8	O ²⁻	6		
Cu ²⁺	12.8	OH ⁻	11		
Cu ¹⁺	15	S ²⁻	28		
Ag ¹⁺	27	SO ₄ ²⁻	38		
Cd ²⁺	20	S ₂ O ₃ ²⁻	46		
Otros metales	13	acac ⁻	55		

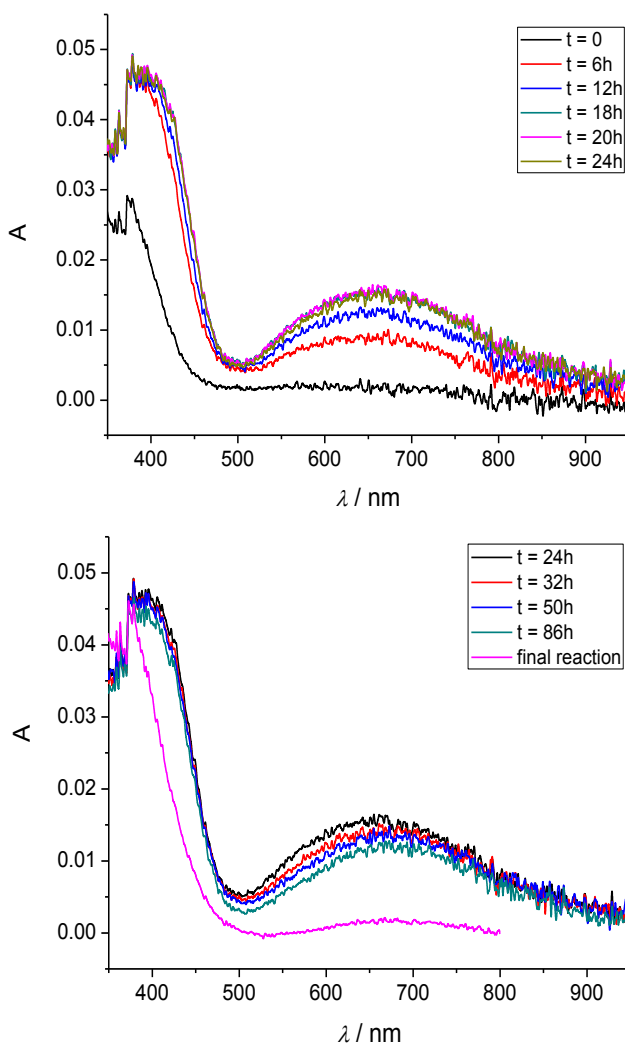
A partir de todos los datos anteriores, y considerando una temperatura de 25°C (298 K), se obtuvo el valor siguiente de μ_{ef} :

$$\mu_{\text{ef}} = 2.828 \sqrt{\chi_M T}$$

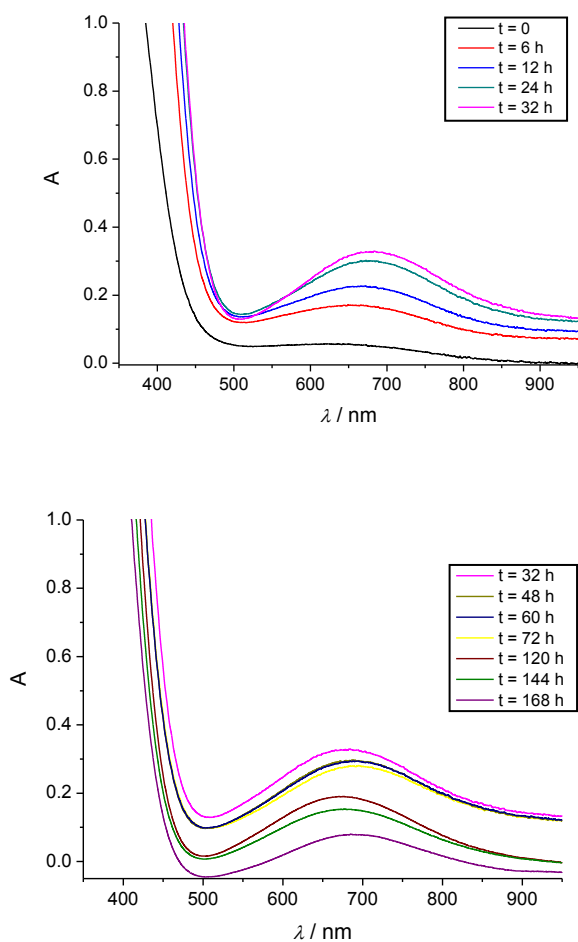
$$\mu_{\text{ef}} = 3.329 \text{ MB}$$

4.7. Estudios de UV-visible.

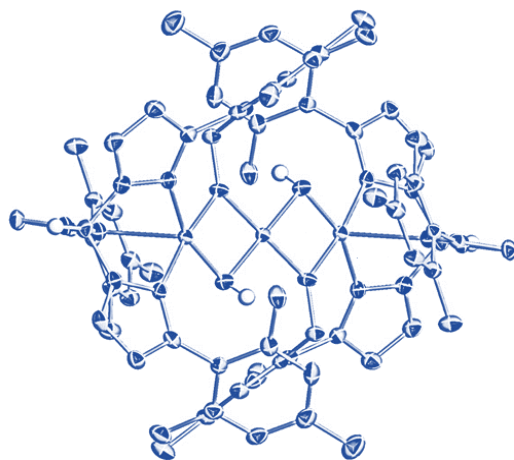
En una cubeta de cuarzo se disolvieron 15 mg de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{Cu}(\text{THF})$ en 0.6 mL de THF previamente oxigenado durante una hora, monitorizándose la mezcla mediante UV-Visible durante varios días. Los espectros obtenidos son los siguientes:



En un experimento idéntico al anterior, pero con cobre metálico en polvo añadido (150 mg), se obtuvieron los siguientes espectros:



5. Bibliografía



1. (a) Punniyamurthy, T.; Velusamy, S.; Iqbal, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329–2364. (b) Newhouse, T.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3362–3374. (c) Wencel-Delord, J.; Droge, T.; Liu, F.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740–4761. (d) Yee, G. M.; Tolman, W. B. *Transition Metal Complexes and the Activation of Dioxygen*. In *Sustaining Life on Planet Earth: Metalloenzymes Mastering Dioxygen and Other Chewy Gases*. **2014**, Vol 15, pp 131-204.
2. Breslow, R. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 146-153.
3. Swiegers, G. F.; Chen, J.; Wagner, P. *Bioinspired Catalysis*. In *Bioinspiration and Biomimicry in Chemistry: Reverse-Engineering Nature*, Ch.7. 1st Edition. G. F. Swiegers, Ed. 2012 John Wiley & Sons.
4. Egorova, K. S.; Ananikov, V. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12150–12162.
5. Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*; University Science Books, **1994**.
6. Liviu M.; Mirica, X. O.; Stack, D. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013-1045.
7. (a) Klinman, J. P. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541-2562. (b) Solomon, E. I.; Sundaram, U. M.; Machonkin, T. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563-2606. (c) Fontecave, M.; Pierre, J.-L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 125-140.
8. (a) Prigge, S. T.; Kolhekar, A. S.; Eipper, B. A.; Mains, R. E.; Amzel, L. M. *Science* **1997**, *278*, 1300-1305. (b) Dooley, D. M.; Scott, R. A.; Knowles, P. F.; Colangelo, C. M.; McGuire, M. A.; Brown, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2599-2605. (c) Cuff, M. E.; Miller, K. I.; Vanholde, K. E.; Hendrickson, W. A. *J. Mol. Biol.* **1998**, *278*, 855-870. (d) Volbeda, A.; Hol, W. G. J. *J. Mol. Biol.* **1989**, *209*, 249-279. (e) Yoshikawa, S.; Shinzawaitoh, K.; Nakashima, R.; Yaono, R.; Yamashita, E.; Inoue, N.; Yao, M.; Fei, M. J.; Libeu, C. P.; Mizushima, T.; Yamaguchi, H.; Tomizaki, T.; Tsukihara, T. *Science* **1998**, *280*, 1723-1729. (f) Roberts, S. A.; Weichsel, A.; Grass, G.;

Thakali, K.; Hazzard, J. T.; Tollin, G.; Rensing, C.; Montfort, W. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 2766-2721.

9. Lawton, T. J.; Rosenzweig, A. C. *Curr. Op. Chem. Biol.* **2016**, *35*, 142-149.

10. Ross O. M.; MacMillan, F.; Wang, J.; Nisthal, A.; Lawton, T. J.; Olafson, B. D.; Mayo, S. L.; Rosenzweig, A.; Hoffman, B. *Science* **2019**, *364*, 566-570.

11. Solomon, E. I.; Heppner, D. E.; Johnston, E. M.; Ginsbach, J. W.; Cirera, J.; Qayyum, M.; Kieber-Emmons, M. T.; Kjaergaard, C. H.; Hadt, R. G.; Tian, L. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659-3853.

12. Trammell, R.; Rajabimoghadam, K.; Garcia-Bosch, I. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2954-3031.

13. (a) Weitzer, M.; Schindler, S.; Brehm, G.; Schneider, S.; Hormann, E.; Jung, B.; Kaderli, S.; Zuberbühler, A. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800-1806.

(b) Zhang, C.; Kaderli, S.; Costas, M.; Kim, E.; Neuhold, Y.; Karlin, K.; Zuberbühler, A. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1807-1824. (c) Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Kersch, M.; Pritzkow, H.; Schatz, M.; Schindler, S.; Walter, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440-5452.

14. (a) Fujisawa, K.; Tanaka, M.; Moro-Oka, Y.; Kitajima, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12079-12080. (b) Chen, P.; Root, D. E.; Campochiaro, C.; Fujisawa, K.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 466-474.

15. Spencer, D. J. E.; Aboeella, N. W.; Reynolds, A. M.; Holland, P. L.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2108-2109.

16. Schatz, M.; Raab, V.; Foxon, S. P.; Brehm, G.; Schneider, S.; Reiher, M.; Holthausen, M. C.; Sundermeyer, J.; Schindler, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360-4363.

17. Würtele, C.; Gaoutchenova, E.; Harms, K.; Holthausen, M. C.; Sundermeyer, J.; Schindler, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867-3869.

18. Klinman, J. P. *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 3013-3016.

19. Prigge, S. T.; Eipper, B.; Mains, R.; Amzel, L. M. *Science* **2004**, *304*, 864–867.
20. Evans, J. P.; Ahn, K.; Klinman, J. P. *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 49691–49698. (b) Chen, P.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4991–5000. (c) Cowley, R. E.; Tian, L.; Solomon, E. I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 12035–12040.
- 21 (a) Kunishita, A.; Kubo, M.; Sugimoto, H.; Ogura, T.; Sato, K.; Takui, T.; Itoh, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2788–2789. (b) Kunishita, A.; Ertem, M. Z.; Okubo, Y.; Tano, T.; Sugimoto, H.; Ohkubo, K.; Fujieda, N.; Fukuzumi, S.; Cramer, C. J.; Itoh, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9465–9480.
22. (a) Wada, A.; Harata, M.; Hasegawa, K.; Jitsukawa, K.; Masuda, H.; Mukai, M.; Kitagawa, T.; Einaga, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 798–799. (b) Peterson, R. L.; Himes, R. A.; Kotani, H.; Suenobu, T.; Tian, L.; Siegler, M. A.; Solomon, E. I.; Fukuzumi, S.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1702–1705.
23. Schonecker, B.; Zheldakova, T.; Liu, Y.; Kotteritzsch, M.; Gunther, W.; Gorls, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3240–3244.
24. (a) Trammell, R.; See, Y. Y.; Herrmann, A. T.; Xie, N.; Díaz, D. E.; Siegler, M. A.; Baran, P. S.; Garcia-Bosch, I. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7887–7904. (b) Schonecker, B.; Zheldakova, T.; Liu, Y.; Kotteritzsch, M.; Gunther, W.; Gorls, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3240–3244.
25. Maiti, D.; Lee, D.-H.; Gaoutchenova, K.; Würtele, C.; Holthausen, M. C.; Sarjeant, A. A.; Sundermeyer, J.; Schindler, S.; Karlin, K. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82–85.
26. Donoghue, P. J.; Tehranchi, J.; Cramer, C. J.; Sarangi, R.; Solomon, E. I.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17602–17605.
27. (a) Tyeklar, Z.; Jacobson, R. R.; Wei, N.; Murthy, N. N.; Zubietta, J.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677–2689. (b) Macgregor, K. T.;

- Watkins, N. T.; Lewis, D. L.; Drake, R. F.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, 9, 423-428.
28. Kitajima, N.; Fujisawa, K.; Moro-Oka, Y.; Toriumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8975-8976. (b) Kitajima, N.; Fujisawa, K.; Fujimoto, C.; Moro-Oka, Y.; Hashimoto, S.; Kitagawa, T.; Toriumi, K.; Tatsumi, K.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1277-1291.
29. Karlin, K. D.; Wei, N.; Jung, B.; Kaderli, S.; Niklaus, P.; Zuberbühler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9506-9514. (b) Uozumi, K.; Hayashi, Y.; Suzuki, M.; Uehara, A. *Chem. Lett.* **1993**, 22, 963-966.
30. (a) Li, L.; Sarjeant, A. A.; Vance, M. A.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Solomon, E. I.; Karlin, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15360-15361. (b) Kindermann, N.; Dechert, S.; Demeshko, S.; Meyer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8002-8005.
31. (a) Tachi, Y.; Aita, K.; Teramae, S.; Tani, F.; Naruta, Y.; Fukuzumi, S.; Itoh, S. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4558-4560. (b) Tachi, Y.; Matsukawa, Y.; Teraoka, J.; Itoh, S. *Chem. Lett.* **2009**, 38, 202-203.
32. Cole, A. P.; Root, D. E.; Mukherjee, P.; Solomon, E. I.; Stack, T. D. P. *Science* **1996**, 273, 1848-1850.
33. Reim, J.; Werner, R.; Haase, W.; Krebs, B. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 289-298.
34. Meyer, F.; Pritzkow, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2112-2115.
35. Trofimenko, S. *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*; Imperial College Press: London, 1999.
36. Schneider, J. L.; Carrier, S. M.; Ruggiero, C. E.; Young, Jr. V. G.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11408-11418.
37. Díaz-Requejo, M. M.; Caballero, A.; Belderrain, T. B.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 978-983.
38. (a) Martín, C.; Muñoz-Molina, J. M.; Locati, A.; Álvarez, E.; Maseras, F.; Belderrain, T.R.; Pérez, P. J. *Organometallics* **2010**, 29, 3481-3489. (b)

- Martín, C.; Sierra, M.; Álvarez, E.; Maseras, F.; Belderrain, T.R.; Pérez, P. J. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5319-5325.
39. Álvarez, M.; Álvarez, E.; Fructos, M. R.; Urbano, J.; Pérez, P. J. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14628-14633.
40. Álvarez, M.; Álvarez, E.; Fructos, M. R.; Urbano, J.; Pérez, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *19*, 2026-2030.
41. Pereira, A.; Champouret, Y.; Martín, C.; Álvarez, E.; Etienne, M.; Belderrain, T. R.; Pérez, P. J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9769-9775.
42. Ferraro, J. R.; Walker, W. R. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1382-1386.
43. Ruf, M.; Pierpont, C. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1736-1739.
44. Ozarowski, A.; Calzado, C. J.; Sharma, R. J.; Kumar, S.; Jezierska, J.; Angeli, C.; Spizzo, F.; Ferretti, V. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11916-11934.
45. Dias, R.; Wang, X. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2533-2536.
46. Smith, M. *Organic synthesis* (Mc Graw-Hill) 1994.
47. Muñoz-Molina, J. M.; Belderrain, T. R.; Pérez, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *48*, 10772-10781.
48. Olmos, A.; Pereira, A.; Belderrain, T.; Pérez, P. J., *Synthesis* **2018**; *50*, 3333-3336.

Conclusiones

- ❖ Se han aislado y caracterizado los primeros tris(etilen)-complejos de molibdeno (0) y wolframio (0). El estudio de estos frente a monóxido de carbono ha demostrado una nueva reactividad de los ligandos etileno en posiciones axiales.
- ❖ Han sido aislados y caracterizados los primeros ejemplos de complejos con ligandos C_2H_4 y CO_2 en la esfera de coordinación de metal (Mo y W). Esta reacción tiene lugar tanto en disolución como en estado sólido, una observación sin precedentes en la química del CO_2 como ligando.
- ❖ Los intentos por acoplar los ligandos C_2H_4 y CO_2 en la esfera de coordinación de estos metales han resultado infructuosos.
- ❖ Se han sintetizado y caracterizado estructuralmente en forma de complejos de talio dos nuevos ligandos trispirazoliborato con un grupo voluminoso, un bifenilo sustituido, en la posición R^3 .
- ❖ Con los ligandos anteriores se han preparado los complejos de cobre y plata correspondientes. Estos nuevos complejos demuestran una mayor tendencia a funcionalizar los sitios primarios del hexano en comparación con catalizadores similares de estos metales. Los valores de regioselectividad obtenidos son similares a los ya descritos con catalizadores altamente electrofílicos con grupos atractores de electrones en el esqueleto del ligando Tp^x .
- ❖ La reacción del complejo $Tp^{Ms}Cu(THF)$ con oxígeno molecular en condiciones suaves ha permitido la obtención del complejo trinuclear de Cu(II) **1a**, el cual pudo ser aislado y caracterizado obteniéndose su estructura mediante difracción de rayos X. Durante la formación del complejo **1a** tiene lugar la reacción de oxidación intramolecular de un enlace C-H de uno de los grupos metilos del ligando Tp^{Ms} , derivada de la activación de la molécula de O_2 por parte del centro metálico.
- ❖ El uso de un complejo de cobre que contiene al ligando voluminoso $Me-Tp^{Me2-biphen}$ no conduce al derivado análogo de **1a**, trinuclear, sino a otro complejo dinuclear que también ha sufrido la activación de la molécula de O_2 y de un enlace $C_{sp^3}-H$ del sustituyente del pirazol.

Publicaciones

PUBLICACIONES

Dos de los artículos incluidos en el apartado “Publicaciones” han sido retirados de la presente tesis por razones relacionadas con las restricciones derivadas de los derechos de autor. En lugar de los artículos, se proporciona la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a la revista y resumen.

- Álvarez, M., Urbano, J., Frutos, M. R., Álvarez, E., & Pérez, P. J. (2018). Copper(I)-Arene Complexes with a Sterically Hindered Tris(pyrazolyl)borate Ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(19), 2026–2030. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800176>

RESUMEN:

A series of arene copper(I) complexes bearing the hydrotris(3-mesitylpyrazolyl)borate ligand (TpMs) of general formula $\text{TpMsCu}(\text{arene})$ (arene = toluene, 1; nitrobenzene, 2; chlorobenzene, 3; and iodobenzene, 4) has been structurally characterized. Complexes 1–3 show a η^2 -arene coordination mode to the copper center, whereas the iodobenzene ligand in 4 is coordinated to Cu by the iodine atom. In the absence of excess arene, these compounds undergo arene loss and formation of the dinuclear complex $[\text{TpMsCu}]_2$ (5), which has also been structurally characterized. Given the number of catalytic systems described in which the TpxCu core plays the main role, the observation of these adducts assesses their presence in those catalytic systems, a feature not described to date.

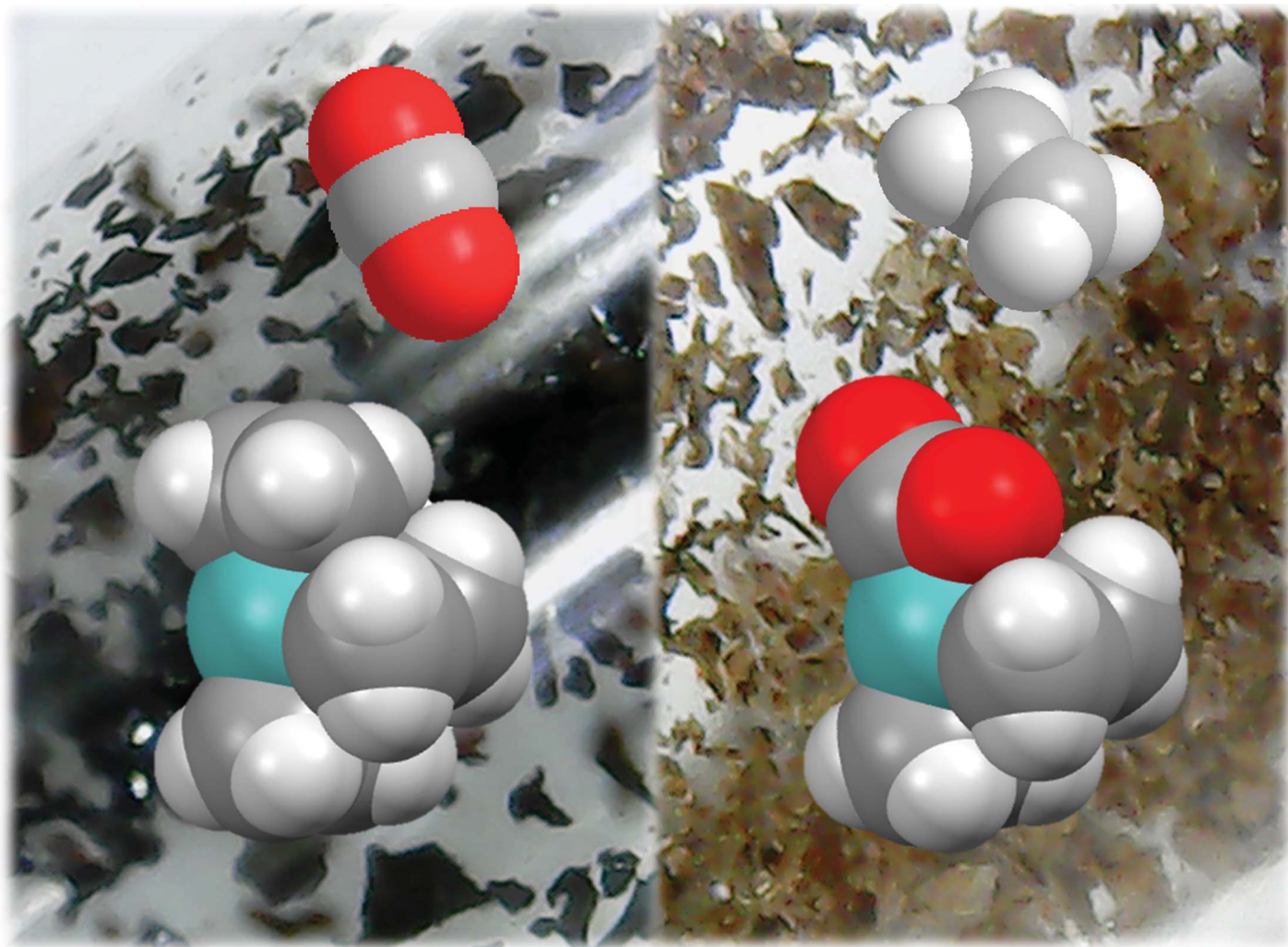
Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.1002/ejic.201800176>

- Álvarez, M., Álvarez, E., Frutos, M. R., Urbano, J., & Pérez, P. J. (2016). Copper-induced ammonia N–H functionalization. *Dalton Transactions*, 45(37), 14628–14633. <https://doi.org/10.1039/c5dt04972e>

RESUMEN:

The activation of ammonia has been achieved with the aid of the TpMsCu core (TpMs = hydrotris(3-mesityl-pyrazolyl)borate). Complexes of the general composition $\text{TpMsCu}(\text{amine})$ (1–4) including the ammonia adduct $\text{TpMsCu}(\text{NH}_3)$ (1) have been synthesized and fully spectroscopical- and structurally characterized. Coordinated ammonia in 1 has been reacted with Ph_3CPF_6 yielding $\text{TpMsCu}(\text{NH}_2\text{CPh}_3)$ (5) as a result of N–H cleavage and N–C bond formation. In a parallel manner the catalytic functionalization of ammonia with ethyl diazoacetate leading to glycinate derivatives has been developed with $\text{TpMsCu}(\text{THF})$ as the catalyst, in the first example of this transformation with ammonia and a copper-based system.

Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.1039/c5dt04972e>



Showcasing research from Professor Perez's Homogeneous Catalysis Laboratory, Centre for Research in Sustainable Chemistry, University of Huelva, Spain.

Molybdenum and tungsten complexes with carbon dioxide and ethylene ligands

The first examples of isolable and structurally characterized transition metal complexes bearing both carbon dioxide and ethylene ligands are reported. Mo(0) and W(0) tris(ethylene) ligands react with CO₂ promoting the exchange of C₂H₄ and CO₂, a transformation that also occurs in a quantitative manner for Mo in the solid state. The background of the image shows the latter transformation, from dark red to orange-brown materials in 24h under 1 atm of CO₂, in an unprecedented solid-state organometallic transformation in the context of CO₂ complexes.

As featured in:



See Agustín Galindo,
Pedro J. Pérez *et al.*,
Chem. Sci., 2019, 10, 8541.

EDGE ARTICLE

Cite this: *Chem. Sci.*, 2019, 10, 8541

All publication charges for this article have been paid for by the Royal Society of Chemistry

Received 30th June 2019

Accepted 12th August 2019

DOI: 10.1039/c9sc03225h

rsc.li/chemical-science

Molybdenum and tungsten complexes with carbon dioxide and ethylene ligands†

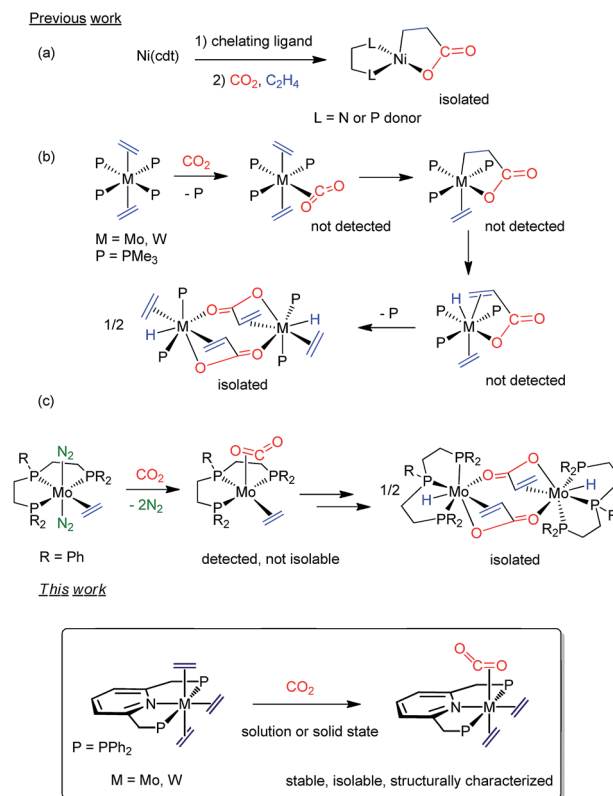
María Álvarez,^a Agustín Galindo,^{ID} ^{*b} Pedro J. Pérez^{ID} ^{*a} and Ernesto Carmona^{ID} ^c

The first examples of stable metal complexes with coordinated ethylene and carbon dioxide ligands are reported. Reaction of tris(ethylene) complexes *mer*-M(C₂H₄)₃(PNP) (M = Mo and W; PNP = 2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)pyridine) with CO₂ yields the corresponding, mixed *cis*-M(C₂H₄)₂(CO₂)(PNP) derivatives. X-ray studies reveal six-coordinate structures exhibiting η²-ethylene and κ²-C,O carbon dioxide coordination. Remarkably, the formation of the molybdenum CO₂ adduct occurs also in the solid state at room temperature, under 4 bar of CO₂, in a nearly quantitative manner.

Introduction

Since the twentieth century, organometallic chemistry has provided countless examples of molecules exhibiting two C-donor ligands possessing the potential to undergo metal-induced C–C coupling reactions.¹ Yet to be discovered are, however, stable transition metal compounds with coordinated ethylene and carbon dioxide, which could be relevant in the context of acrylate formation² by C–C bond formation. Notwithstanding decades of interest and intense research, catalytic conversion of C₂H₄ and CO₂ into acrylate derivatives with the aim of replacing current non-environmentally friendly methods is still an elusive goal.³ In 1983, Hoberg⁴ achieved nickelalactone formation by means of a Ni(0)-mediated coupling of C₂H₄ and CO₂ (Scheme 1a). This seminal discovery paved the way for the development of Ni- and Pd-catalyzed reactions, although productivity values were well below industrial needs.^{5,6} Only two years after Hoberg's findings, our parent laboratory disclosed that tertiary phosphine stabilized bis(ethylene) complexes of Mo(0) and W(0) promoted stoichiometric acrylate formation in the presence of CO₂ under mild conditions (Scheme 1b).⁷ Though neither of the purported M(C₂H₄)(CO₂) adduct and metallalactone intermediates could be detected, metal-hydrido-acrylate end-products derived from

the latter by β-H elimination were isolated and characterized. Lately, Bernskoetter and coworkers described⁸ a modified system alike in reactivity but bearing a tridentate pincer PPP ligand (Scheme 1c). Solution studies suggested the intermediacy of a five-coordinate, sixteen-electron species with *cis* C₂H₄ and CO₂ ligands, which could not be isolated.⁹ Although for the Mo and W systems CO₂ and C₂H₄ coordination appears to be



Scheme 1 Transition metal complexes with ethylene and carbon dioxide as co-ligands.

^aLaboratorio de Catálisis Homogénea, Unidad Asociada al CSIC, CIQSO-Centro de Investigación en Química Sostenible, Departamento de Química, Universidad de Huelva, 21007-Huelva, Spain. E-mail: perez@dqcm.uhu.es

^bDepartamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, Apartado 1203, 41071 Sevilla, Spain. E-mail: galindo@us.es

^cInstituto de Investigaciones Químicas (IIQ), Departamento de Química Inorgánica, Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA), Universidad de Sevilla, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Sevilla, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and characterization of new compounds, crystallographic data and DFT calculations. CCDC 1911725, 1911727, 1911730, 1911733, 1911735 and 1911736. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c9sc03225h

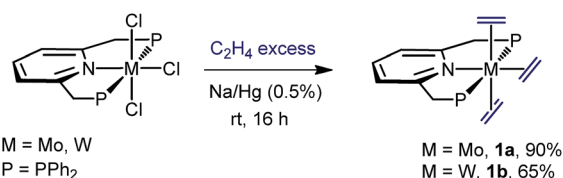
a prerequisite for acrylate formation,¹⁰ this proposal is at doubt for Ni.¹¹ Related metallacycles have been reported for titanium,¹² zirconium,¹³ vanadium,¹⁴ rhodium,¹⁵ cobalt¹⁶ and iron¹⁷ but corresponding species with the metal coordinated to both C₂H₄ and CO₂ have escaped isolation. Chirik and coworkers have identified recently an iron-mediated C₂H₄–CO₂ coupling to carboxylates of variable chain length up to 21 carbon atoms, and although they demonstrated control of the reaction outcome by the metallacyclic intermediates, evidence for the Fe(C₂H₄)(CO₂) precursors was not provided.¹⁸

Inspired by the work¹⁹ of Nishibayashi, Beller or Kichner, among others, about the capacity of Mo(PNP) linkages to promote different stoichiometric or catalytic transformations with low reactive molecules, we envisioned replacing our original ligand scaffold based on monodentate phosphines⁷ with the simple, –PPh₂ bearing, pyridine-based pincer ligand 2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)pyridine (from now on PNP in shorthand notation; see Scheme 1, bottom). Besides providing kinetic stability to M(0) complexes, the tridentate PNP unit would additionally thwart the *mer*-to-*fac* coordination change documented for the PPP tridentate phosphine ligand in Scheme 1c, and favor M(C₂H₄)(CO₂) adducts. Herein, we report that the said tridentate ligand allows the synthesis of tris(ethylene) complexes, *mer*-M(C₂H₄)₃(PNP) (M = Mo, **1a**; W, **1b**), as well as their conversion into the target mixed adducts, M(C₂H₄)₂(CO₂)(PNP) (M = Mo, **3a**; W, **3b**). Notably, formation of CO₂ adducts, **3**, proceeds readily in solution and the solid state for Mo in a quantitative manner. In spite of the presence of C₂H₄ and CO₂ *cis* ligands in the molecules of **3**, these complexes are stable toward the formation of metal-lactone and acrylate products. Computational support for the above observations is also reported.

Results and discussion

Synthesis of tris(ethylene) Mo(0) and W(0) complexes **1a** and **1b**

We found that sodium amalgam reduction of MCl₃(PNP) under ethylene, at room temperature, yielded the tris(ethylene) complexes *mer*-M(C₂H₄)₃(PNP) (M = Mo, **1a**; W, **1b**), which were isolated as dark red crystalline solids in good yields (Scheme 2). Attempts to prepare analogous complexes of PNP ligands with other –PR₂ termini (R = *i*-Pr, Cy and *t*-Bu) proved fruitless. Spectroscopic data are in good agreement with the proposed structure (see the ESI†). In particular, the C₂H₄ ligands of complexes **1** give rise to two ¹³C{¹H} NMR resonances at about 40 (two *trans* C₂H₄) and 49 ppm, both showing ²J_{C–P} values close to 5 Hz. Comparison with the δ value found for free C₂H₄ of 123 ppm reveals $\Delta\delta$ shifts of 83 and 74 ppm to lower



Scheme 2 Synthesis of the tris(ethylene) complexes **1a** and **1b**.

frequencies, consistent with increased electronic density due to strong back-donation.²⁰ To our knowledge, complexes **1** are the first isolated tris(ethylene) complexes of molybdenum and tungsten, though Bernskoetter and co-workers detected in solution a species of this type when monitoring the reaction of a Mo(H)₄(PPP) complex with C₂H₄.⁹

X-ray crystallography²¹ led to unequivocal structure authentication (Fig. 1) and confirmed the meridional arrangement of the ethylene molecules. The two in *trans* are staggered with respect to one another, whereas the two carbon atoms of the third, which occupy the coordination site *trans* to the pyridine N atom, are essentially co-planar to the PNP donor atoms. No significant difference exists among the Mo–C_{alkene} distances to all C₂H₄ ligands, despite their diverse geometrical distribution. Thus, for **1a** the Mo–C distances have values of 2.26–2.27 Å. Likewise, the three coordinated C=C bonds feature similar lengths, for instance 1.416(2) (C22–C23) and 1.425(2) Å (C24–C25). These metrical parameters, and those disclosed for **1b** (see the ESI†), are significantly longer than the 1.34 Å distance corresponding to free C₂H₄,²² denoting the existence of strong electronic interactions between the electron-rich M(0) centers of complexes **1** and the π–C₂H₄ ligands.

Reactivity of complexes **1a** and **1b** toward carbon monoxide

In contrast to results reported for *trans*-M(C₂H₄)₂(PMe₃)₄ complexes (M = Mo and W),²³ which are known to react with CO

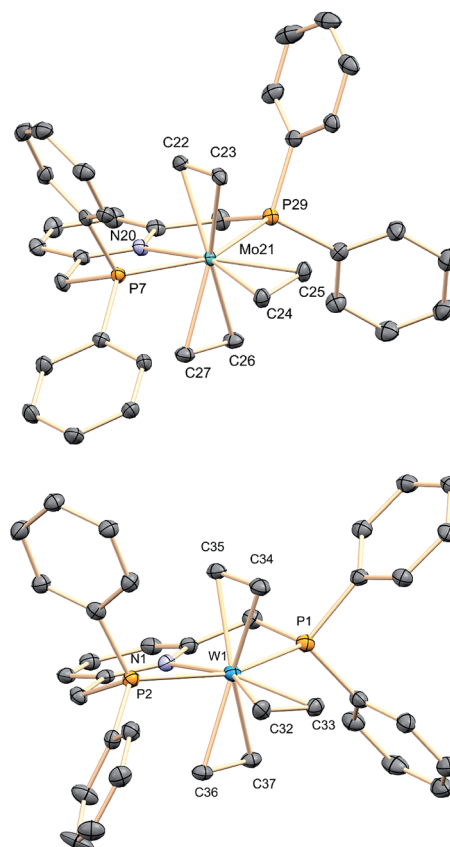
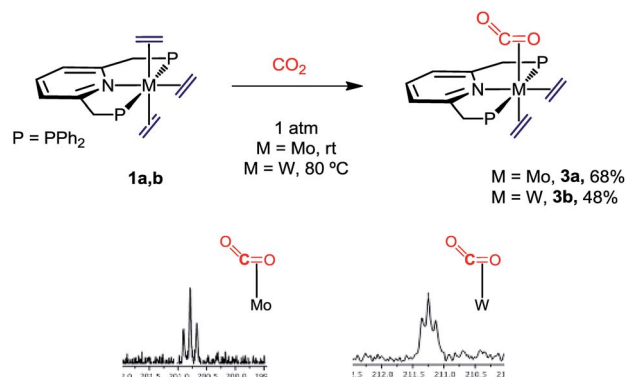


Fig. 1 Solid-state structures of tris(ethylene) complexes **1a** (top) and **1b** (bottom). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

to give the mono-carbonyls *trans,mer*-M(C₂H₄)₂(CO)(PMe₃)₃, exposure of complexes **1** to an atmosphere of CO originated the *trans*-M(C₂H₄)(CO)₂(PNP) dicarbonyls (**2a**, Mo; **2b**, W) as depicted in Scheme 3. The complexes were fully characterized by microanalysis, IR data [$\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$ is 1807 and 1781 cm⁻¹ for **2a** and **2b**, respectively], NMR spectroscopy and X-ray studies²¹ (see Scheme 3). The exchange of the axial ethylene ligands instead of the equatorial one provides a singular feature of compounds **1** when compared to the related, previously described bis(ethylene) complexes of Mo and W. This difference in behavior must be a consequence of the use of the PNP ancillary ligand instead of the monodentate PMe₃ ligands, a fact that should also affect the reactivity toward carbon dioxide (see below).

The mixed complexes M(C₂H₄)₂(CO)₂(PNP) (**3a–3b**)

When complexes **1** were submitted to a carbon dioxide atmosphere only one of the *trans* C₂H₄ ligands underwent ligand substitution upon exposure to CO₂ (1 bar, toluene solution). For molybdenum, CO₂ coordination took place at room temperature, but formation of the tungsten analogue needed heating at 80 °C for 4 h (Scheme 4). The new compounds were isolated as brown and yellow-brown crystalline solids, respectively, in 68% and 48% yields. With reference to the molybdenum complex **3a** an IR absorption (nujol mull) centered at *ca.* 1700 cm⁻¹ can be taken as an indication of κ^2 -C,O coordination of the molecule of carbon dioxide.²⁴ Additional support for this proposal comes from the observation of a triplet ¹³C{¹H} resonance with δ 200.8 ppm and ²J_{C-P} = 14 Hz (Scheme 4), the two parameters resembling closely those reported for *trans*-Mo(CO)₂(PMe₃)₄.²⁵ The two ethylene ligands seem to undergo fast rotation around the respective Mo–C₂H₄ bond axis at room temperature, so that only two ¹³C{¹H} resonances are recorded (43.8, br s, and



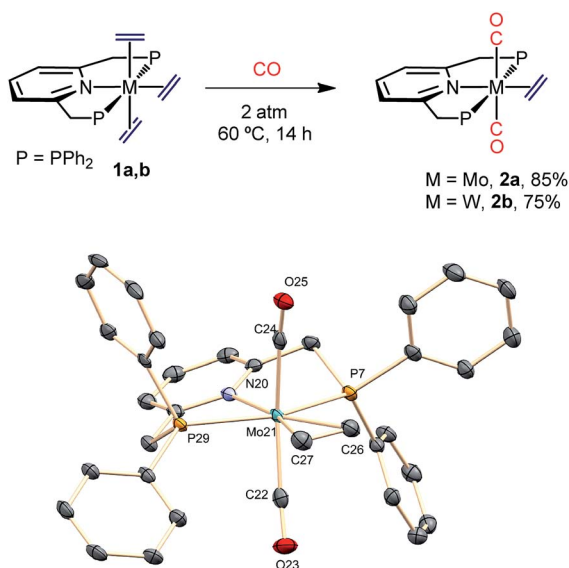
Scheme 4 Synthetic route to M(C₂H₄)₂(CO)₂(PNP) (M = Mo, **3a**; M = W, **3b**) and region of their ¹³C{¹H} NMR spectra containing the CO₂ resonances.

50.6 ppm, t, ²J_{C-P} = 4 Hz). Although the two ³¹P nuclei of these complexes are equivalent and resonate at 46.9 ppm in the ³¹P {¹H} NMR (datum for **3a**), the reduced symmetry brought about by the C₂H₄-by-CO₂ replacement becomes apparent from the observation of a ¹H AB spin system (δ_A = 4.75, δ_B = 4.65 ppm; ²J_{AB} = 18 Hz) for the now diastereotopic methylene protons of the PNP ligand. Signature ¹³C{¹H} resonances for the tungsten complex **3b** were recorded at 210.2 (W–CO₂, t, ²J_{C-P} = 13 Hz), 45.4 (W–C₂H₄, t, ²J_{C-P} = 4 Hz) and 44.0 ppm (W–C₂H₄, br s), and are also comparable to literature data for related complexes (see the ESI† for full description).^{23,26}

The molecular complexity proposed for complexes **3** on the basis of microanalytical and spectroscopic data was confirmed by X-ray crystallography.²¹ These studies provided the solid-state molecular geometries presented in Fig. 2, which possess the two C₂H₄ ligands in a *cis* distribution, hence a *cis,mer*-M(C₂H₄)₂(CO)₂(PNP) formulation. The molecule of carbon dioxide is bound to the metal in a κ^2 fashion through one of the C=O bonds, in a staggered orientation with respect to the *trans* ethylene ligand. The coordinated C=O bond eclipses the M–N bond, while the two C=C bonds eclipse the *trans* P–M–P vector. The four Mo–C₂H₄ distances in **3a** have similar magnitude, close to 2.25 Å. The Mo1–C1 bond within the Mo–CO₂ linkage is nonetheless significantly shorter at 2.107(4) Å, and it is also shorter than the associated Mo1–O2 separation of 2.215(3) Å. These metrics (see the ESI† for corresponding X-ray data for **3b**) along with the elongation of the coordinated C=O bond relative to the non-coordinated one (C1–O2 = 1.261(4) and C1–O1 = 1.213(4) Å; 1.243(12) and 1.248(13) Å in the tungsten analog, **3b**) hint at the existence of strong M–CO₂ electronic interactions in these complexes.

Solid state ethylene replacement with carbon dioxide

Most notably, the reaction of crystalline samples of **1a** with CO₂ occurred also in the solid state at room temperature. Loss of crystallinity and a color change to brown (Fig. 3) were observed after 24 hours under 4 bar of carbon dioxide. NMR analysis of the resulting powdery brown solid revealed clean conversion into complex **3a**, though minor amounts (<2%) of unreacted **1a**



Scheme 3 Synthesis of the dicarbonyls **2a** and **2b** and the molecular structure of **2a**. See the ESI† for the structure of the tungsten analogue **2b**. Hydrogens are omitted for clarity.

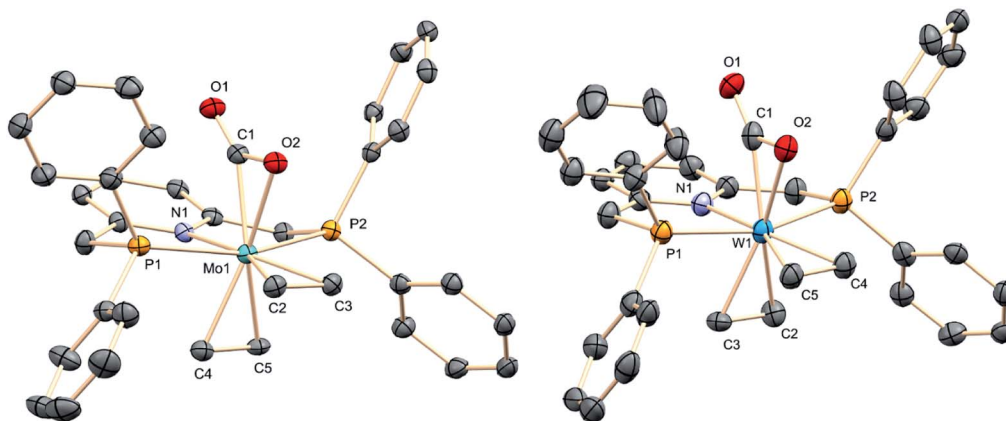


Fig. 2 The structures in the solid state of $M(C_2H_4)_2(CO_2)(PNP)$ ($M = Mo$, **3a**, left; $M = W$, **3b**, right). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

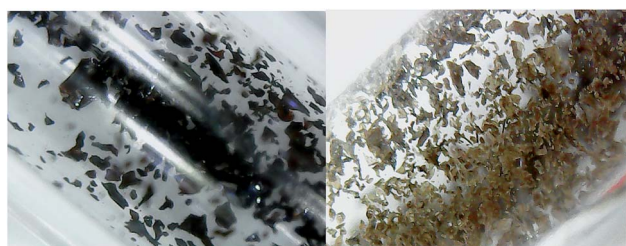


Fig. 3 Left: solid, crystalline sample of **1a** before being submitted to 4 bar of CO_2 . Right: the same sample after 12 h, containing >98% of complex **3a**.

were still present. For the tungsten case, such mild conditions were not enough to promote the exchange. However, heating solid **1b** under 4 bar of CO_2 for 24 h at 80 °C led to the formation of **3b** in 20% yield, with 70% of **1b** yet unreacted and 10% of free PNP ligand, formed upon decomposition, being also observed in the $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectrum (see the ESI†).

The observation of the formation of these compounds in the solid state constitutes an uncommon observation linking transition metal carbon dioxide chemistry and solid-state molecular organometallic chemistry. The latter is a highly important, though still underdeveloped field of research.²⁷

Stability of the complexes $M(C_2H_4)_2(CO_2)(PNP)$ (**3a,b**)

The presence of both ethylene and carbon dioxide ligands in the coordination sphere of the $M(C_2H_4)_2(CO_2)(PNP)$ complexes resembles the intermediate previously proposed (Scheme 1b) en route to their coupling, although in that case, which was also verified by DFT studies,¹⁰ the two ethylene ligands were in mutually *trans* disposition at variance with the *cis* geometry shown in **3a,b**. Notwithstanding the presence of *cis* C_2H_4 and CO_2 ligands in the coordination polyhedron of complexes **3**, the putative C–C coupling reaction leading to metallalactone or acrylate derivatives could not be ascertained. Heating toluene solutions of compounds **3** under argon, in the absence or in the presence of C_2H_4 and CO_2 , with added base or with Lewis acids,

resulted only in gradual decomposition with slow liberation of the PNP ligand, and no observation of acrylate formation.

Computational studies

To gain a deeper understanding of all the findings reported in this contribution, computational studies were undertaken. Calculations revealed that conversion of the tris(ethylene) molybdenum complex into the carbon dioxide adduct **3a** is a facile process, in agreement with the already described experimental findings. Furthermore, two intermediate isomeric rotamers, **i3a** and **i4a** (Fig. 4), were identified and were shown to interconvert by means of a concerted synchronous rotation²⁸ of the *trans* CO_2 and C_2H_4 ligands. Not unexpectedly, the **1a**-to-**3a** conversion requires the dissociation of one of the *trans* ethylene molecules of the 18-electron complex **1**, and subsequent coordination of CO_2 . The initially formed κ^1-O adduct isomerizes to the κ^2-C,O rotamer **i3a**, which is only 2.2 kcal mol^{−1} above the tris(ethylene) complex **1a**, through **TS2-3a**, with energy just below 20 kcal mol^{−1} above **1a** (see Fig. 4). Rotamers **i3a** and **i4a** have similar energies but the experimentally observed rotamer **3a** is about 5 kcal mol^{−1} more stable, making the overall reaction exergonic by −3.1 kcal mol^{−1} (toluene solvent). Similar ΔG values have been computed for the tungsten system (Scheme S2 and Fig. S2 in the ESI†), with the principal difference with respect to the molybdenum analogue being a significantly higher transition state **TS2-3b** at 27.1 kcal mol^{−1} (also in toluene) relative to complex **1b**. This is in excellent agreement with the slower formation of **3b**, which requires heating at 80 °C for 4 h.

In accordance with expectations, metallalactone product formation was computed to be endergonic (3.2 and 2.1 kcal mol^{−1}, in toluene, for the Mo and W systems, respectively). As shown in Fig. 4, two routes were calculated for the formation of the metallalactone species **i6a** starting from rotamers **i3a** and **i4a**. They are closely related to those described by the group of Papai for the $M(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$ -plus- CO_2 reactions¹⁰ (see the ESI†). A transition state for the purported formation of a hydrido-acrylate product from **i6a** could not be found, probably due to the rigidity of the Mo–PNP^{19c} and Mo–metallated lactone structures. The putative hydrido acrylate

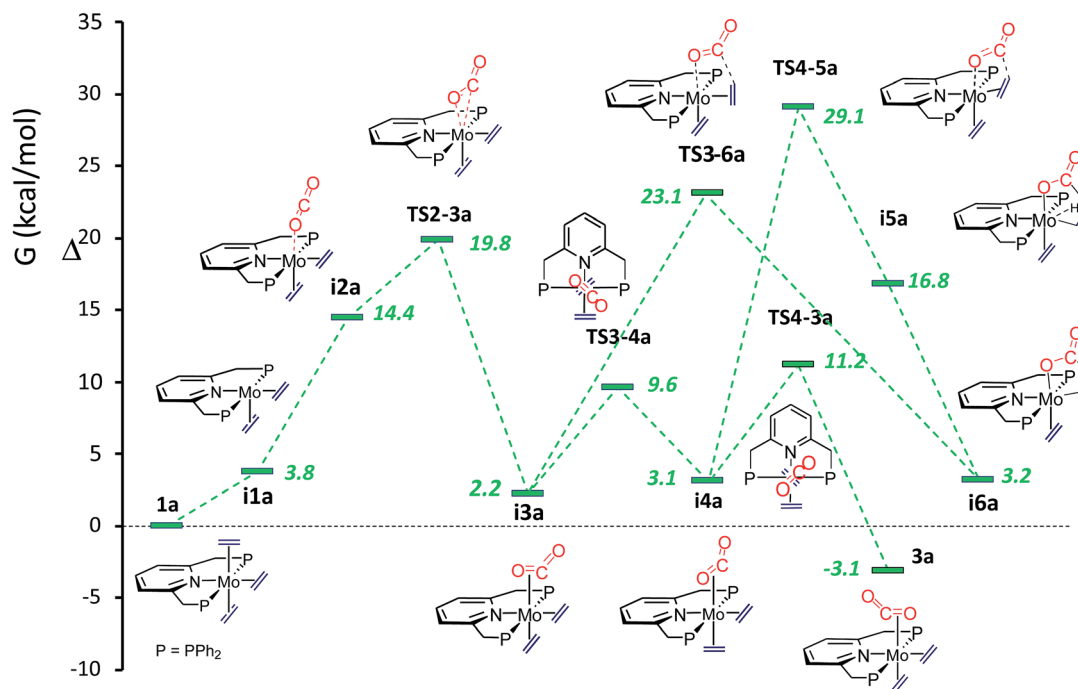


Fig. 4 Comparative ΔG profiles for the formation of CO_2 -complex **3a** and lactone-complex **i6a** in toluene.

structure has been computed as lying $23.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ above **i6a** ($25.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ for **i6b**).

Conclusions

In conclusion, a suitable choice of ancillary ligands has allowed for the isolation of the first stable complexes bearing both C_2H_4 and CO_2 ligands in the metal (Mo and W) coordination sphere. We have also shown that metallalactone formation by C–C coupling of the coordinated ligands is slightly endergonic, while the subsequent rearrangement to a hydrido-acrylate isomeric structure is strongly hindered kinetically by the rigidity of the M–PNP chelating structure, besides being thermodynamically uphill. We believe these results will be useful to design suitable catalytic systems for the conversion of C_2H_4 and CO_2 into acrylate derivatives.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank MINECO for support with Grants CTQ2017-82893-C2-1-R and CTQ2017-82893-C2-2-R and a FPI fellowship (MA). A. G. thanks the Centro de Servicios de Informática y Redes de Comunicaciones (CSIRC), Universidad de Granada, for providing the computing time. We thank Francisco Molina for X-ray structure determination.

Notes and references

- 1 J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science books, 2009.
- 2 (a) M. Limbach, *Adv. Organomet. Chem.*, 2015, **63**, 175–202; (b) X. Wang, H. Wang and Y. Sun, *Chem*, 2017, **3**, 211–228.
- 3 H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 5th edn, 2010.
- 4 (a) H. Hoberg and D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **251**, C51–C53; (b) H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger and Y.-H. Tsay, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1987, **26**, 771–773.
- 5 (a) N. Huguet, I. Jevtovikj, A. Gordillo, M. L. Lejkowski, R. Lindner, M. Bru, A. Y. Khalimon, F. Rominger, S. A. Schunk, P. Hofmann and M. Limbach, *Chem.–Eur. J.*, 2014, **20**, 16858–16862; (b) C. Hendriksen, E. A. Pidko, G. Yang, B. Schäffner and D. Vogt, *Chem.–Eur. J.*, 2014, **20**, 12037–12040.
- 6 (a) S. Mazini, A. Cadu, A.-C. Schimdt, N. Huguet, O. Trapp, R. Paciello and R. Schaub, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 2269–2274; (b) S. C. E. Stieber, N. Huguet, T. Kageyama, I. Jevtovikj, P. Ariyananda, A. Gordillo, S. A. Schunk, F. Rominger, P. Hofmann and M. Limbach, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10907–10909.
- 7 (a) R. Álvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda and C. Ruíz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 5529–5531; (b) R. Álvarez, E. Carmona, A. Galindo, E. Gutiérrez-Puebla, J. M. Marín, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruíz and J. M. Savariault, *Organometallics*, 1989, **8**, 2430–2439; (c) A. Galindo, A. Pastor, P. J. Pérez and E. Carmona, *Organometallics*, 1993, **12**, 4443–4451; (d) C. Collazo, M. M. Conejo,

- A. Pastor and A. Galindo, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **272**, 125–130.
- 8 W. H. Bernskoetter and B. T. Tyler, *Organometallics*, 2011, **30**, 520–527.
- 9 Y. Zhang, B. S. Hanna, A. Dineen, P. G. Williard and W. H. Bernskoetter, *Organometallics*, 2013, **32**, 3969–3979.
- 10 G. Schubert and I. Papai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14847–14858.
- 11 M. Al-Ghamdi, S. V. C. Vummaleti, L. Falivene, F. A. Pasha and D. J. Beetstra, *Organometallics*, 2017, **36**, 1107–1112.
- 12 S. A. Cohen and J. E. Bercaw, *Organometallics*, 1985, **4**, 1006–1014.
- 13 H. G. Alt and C. E. Denner, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **390**, 53–60.
- 14 B. Hessen, A. Meetsma, F. van Bolhuis, J. H. Teuben, G. Helgesson and S. Jagner, *Organometallics*, 1990, **9**, 1925–1936.
- 15 M. Aresta and E. Quaranta, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **463**, 215–221.
- 16 I. Knopf, M.-A. Courtemanche and C. C. Cummins, *Organometallics*, 2017, **36**, 4834–4843.
- 17 H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund and C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1987, **26**, 153–155.
- 18 S. M. Rummelt, H. Zhong, I. Korobkov and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 11589–11593.
- 19 (a) K. Arashiba, Y. Miyake and Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 120–125; (b) T. Leischner, A. Spannenberg, K. Junge and M. Beller, *Organometallics*, 2018, **37**, 4402–4408; (c) O. Öztöpcü, C. Holzhaacker, M. Puchberger, M. Weil, K. Mereiter, L. F. Veiros and K. Kirchner, *Organometallics*, 2013, **32**, 3042–3052.
- 20 L. Cavallo, A. Macchioni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, I. Irabona and F. Ruffo, *Organometallics*, 2004, **23**, 2137–2145.
- 21 CCDC 1911725 (**1a**), 1911727 (**1b**), 1911730 (**2a**), 1911733 (**2b**), 1911735 (**3a**), and 1911736 (**3b**) contain the supplementary crystallographic data for this paper.†
- 22 H. J. Bernstein, *Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, 1649–1656.
- 23 (a) E. Carmona, J. M. Marín, M. L. Poveda, J. L. Atwood and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3014–3022; (b) E. Carmona, A. Galindo, M. L. Poveda and R. D. Rogers, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4033–4039.
- 24 A. Pastor, F. Montilla and A. Galindo, *Adv. Organomet. Chem.*, 2017, **68**, 1–91.
- 25 (a) R. Álvarez, E. Carmona, M. L. Poveda and R. Sánchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2731–2732; (b) R. Álvarez, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, J. M. Marín, A. Monge and M. L. Poveda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1326–1327.
- 26 Related concerted synchronous rotation of CO₂ groups was demonstrated in *trans,mer*-Mo(CO)₂(PMe₃)₃(CNR) and related compounds. See: E. Carmona, A. K. Hughes, M. A. Muñoz, D. M. O'Hare, P. J. Perez and M. L. Poveda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 9210–9218.
- 27 S. D. Pike and A. S. Weller, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2015, **373**, 20140187.
- 28 Computed barriers for ethylene rotation in **3a** are lower than 15.4 kcal mol^{−1}.