

Título: DESARROLLO DE SISTEMAS CATALITICOS BASADOS EN COBRE PARA REACCIONES DE FORMACION DE ENLACES C-N, C-S Y C-O

Nombre: HALDON HERMOSO, ESTELA

Universidad: Universidad de Huelva

Departamento: QUIMICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

Fecha de lectura: 11/12/1983

Programa de doctorado: CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Dirección:

> **Director:** M. CARMEN NICASIO JARAMILLO

> **Director:** Pedro José Pérez Romero

Tribunal:

> **presidente:** MIGUEL ÁNGEL PERICÀS BRONDO

> **secretario:** ANA REYES CABALLERO BEVIA

Descriptores:

> QUIMICA INORGANICA

> QUIMICA ORGANICA

> TECNOLOGIA DE CATALISIS

El fichero de tesis ya ha sido incorporado al sistema

Localización: UNIVERSIDAD DE HUELVA

Resumen: Los trabajos que se presentan en esta Memoria describen la actividad catalítica de complejos de cobre(I) con ligandos del tipo bis(7-azaindolil)metano, tris(pirazolil)metano y tris(pirazolilmetil)amina en reacciones de formación de enlaces C-N, C-S y C-O.

Esta Tesis Doctoral se divide en dos Capítulos. El primero se dedica al estudio de las reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Ullmann y Goldberg, catalizadas por complejos de cobre(I) con ligandos polidentados nitrogenados. Las reacciones de acoplamiento cruzado entre haluros de arilo y nucleófilos nitrogenados, oxigenados o sulfurados catalizados por metales de transición son una de las herramientas más útiles en la síntesis orgánica actual para la formación de enlaces C-N, C-O y C-S, respectivamente.

Aunque la química de acoplamiento cruzado se ha desarrollado preferentemente con catalizadores basados en paladio, el coste económico de este metal, su baja actividad frente a sustratos de interés como las amidas o los heterociclos nitrogenados o su toxicidad han conducido a una disminución del interés en su aplicación a escala industrial. En los últimos años el uso de metales más baratos y menos tóxicos como el cobre se ha hecho muy frecuente en el área de la química de acoplamiento cruzado. La aparición de sistemas catalíticos basados en cobre, altamente eficientes, que permiten llevar a cabo estas reacciones de condensación en condiciones suaves y con elevados rendimientos, ha sido posible gracias al concurso de ciertos ligandos quelatantes, que aumentan la solubilidad y la estabilidad del catalizador acelerando el proceso catalítico. La mayoría de las

reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por cobre se llevan a cabo mediante la preparación del catalizador in situ empleando una fuente adecuada del metal y un exceso del ligando. Existen muy pocos ejemplos en la bibliografía sobre el uso de compuestos de cobre con una composición bien definida que permitan abordar el estudio del efecto del ligando en los procesos de acoplamiento.

En el primer Capítulo de esta Tesis Doctoral se describen la síntesis y la caracterización estructural de complejos bien definidos de Cu(I) que contienen ligandos nitrogenados del tipo bis(7-azaindolil)metano y tris(pirazolil)metano. Los derivados sintetizados que presentan una relación Cu/L de 1:1, se han empleado como catalizadores en las reacciones de arilación de amidas y de tioles, obteniéndose los correspondientes productos de acoplamiento con buenos rendimientos.

Con el objeto de aportar alguna información al mecanismo de esta transformación, en este primer Capítulo se discuten la síntesis y la caracterización estructural de la especie de composición $Tpm^*Cu(ftalimidato)$, así como el estudio de su reactividad frente a yoduros de arilo. Los resultados obtenidos permiten proponer que esta especie es un intermedio en la reacción de arilación de amidas catalizada por el complejo Tpm^*CuI .

El segundo Capítulo de esta Tesis Doctoral describe un nuevo sistema catalítico de cobre(I) para la síntesis de oxazoles 2,5-disustituidos mediante la reacción de carbonil azidas y alquinos terminales, así como el estudio del mecanismo por el cual transcurre esta transformación. Esta nueva ruta de síntesis de este importante heterociclo de la familia de los 1,3-azoles fue descubierta con anterioridad en nuestro grupo de investigación, encontrándose que el sistema catalítico más activo era el basado en el complejo $[Tpm^*,BrCu(NCMe)]BF_4$ ($Tpm^*,Br = tris(4-bromo-3,5-dimetil-pirazolil)metano$).

Con el fin de mejorar los rendimientos y la selectividad del proceso catalítico, se han sintetizado nuevos complejos de cobre(I) catiónicos que contienen ligandos del tipo tris(pirazolilmetil)amina, $Tpax$, de composición $[TpaxCu]PF_6$. Para cumplir con la normativa vigente en la Universidad de Huelva para poder optar al título de Doctorado Europeo, este segundo Capítulo está escrito en inglés. El estudio comparativo de la capacidad catalítica de los nuevos complejos preparados ha demostrado que $[Tpa^*Cu]PF_6$ es el mejor catalizador, en cuanto a actividad y a selectividad se refiere, eliminándose la aparición de los subproductos no deseados que contribuían a disminuir el rendimiento de la reacción. Aplicando este nuevo protocolo se ha preparado una serie de oxazoles 2,5-disustituidos empleando diversas carbonil azidas y aril y alquilacetilenos. Los rendimientos obtenidos con alquilacetilenos como sustratos son mucho más elevados que los que había proporcionado el sistema de Tpm^*,Br , con anterioridad.

El estudio del mecanismo por el cual transcurre esta reacción catalítica centra la discusión de la última parte de este Capítulo. Los datos experimentales obtenidos parecen indicar que la reacción transcurre mediante la formación inicial de un acil-nitreno de cobre. Esta hipótesis parece estar avalada por los resultados de los cálculos teóricos realizados por los grupos del Prof. Feliu Maseras y del Prof. Miquel Pericás, que indican que la ruta del acil-nitreno de cobre está favorecida energéticamente frente a un mecanismo análogo al propuesto para la cicloadición [3+2] de azidas y alquinos catalizada por cobre.