# Catalizadores de Cobre para la Modificación Simple y Eficaz de Sustratos Orgánicos mediante la Formación de Nuevos Enlaces C-C y C-N.

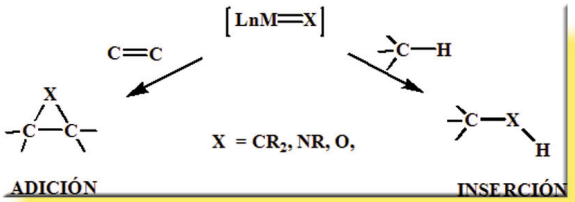
**M. Mar Díaz-Requejo** **Pedro J. Pérez**

Laboratorio de Catálisis Homogénea, Departamento de Química y Ciencia de los Materiales, Universidad de Huelva-Unidad Asociada al CSIC

mmdiaz@dqcm.uhu.es ; perez@dqcm.uhu.es

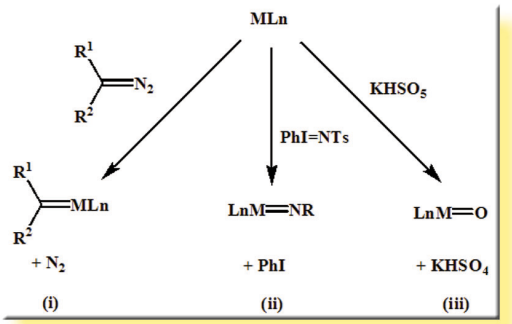
## INTRODUCCIÓN

La conversión de moléculas simples y asequibles como los hidrocarburos en otras con un cierto valor añadido constituye una de las áreas de mayor interés de la Química en los comienzos del siglo XXI.[1] Una de las estrategias empleadas para la consecución de tal fin es la transferencia catalítica de grupos carbeno, nitreno u oxo desde complejos de algunos metales de transición.[2] Los sustratos susceptibles de dicha transferencia pueden contener enlaces carbono-carbono insaturados (generalmente dobles) o enlaces simples carbono-hidrógeno. En el primer caso, la reacción debe interpretarse como una adición del fragmento X (**Esquema 1**) al enlace C=C, lo que suele conducir a la formación de ciclos de tres miembros (ciclopropanos, aziridinas y epóxidos). La segunda opción consiste en la inserción formal de tales unidades en enlaces simples C-H de diversos sustratos, lo que supone la creación de nuevos enlaces C-C, C-N o C-O.




**Esquema 1.** *Funcionalización de hidrocarburos mediante reacciones de transferencia de grupos carbeno, nitreno u oxo.*

El desarrollo de sistema catalíticos que verifiquen las reacciones que aparecen en el **Esquema 1** se fundamenta en dos aspectos básicos: la disponibilidad de fuentes relativamente asequibles para las unidades "X" y el diseño de complejos MLn que interaccionen con tales fuentes para la generación de las especies $L_nM{=}X$. Estas especies deben ser altamente reactivas, de naturaleza electrofílica y con una vida media muy corta, propiedades que aseguran, en cierta medida, la viabilidad del ciclo catalítico. Con gran diferencia, el sistema más estudiado y desarrollado hasta la actualidad es el de transferencia de grupos carbeno, que hace uso de diazocompuestos como fuente de esta unidad (**Esquema 2**).[2] Sin embargo, en los últimos años está adquiriendo mayor importancia la reacción análoga de transferencia de nitrenos, para la cual se suelen emplear reactivos del tipo PhI=NTs y derivados (con grupos distintos al tosilo). En este caso, la transferencia del grupo nitreno NTs supone la generación de un equivalente de yodobenceno, por lo que ya han aparecido algunas alternativas que mejoran este inconveniente. Es el caso de las haloaminas-T (TsNXNa, X = Cl, Br), cuyo empleo conduce a la obtención, como subproductos, de cloruro o bromuro sódico. Por último, existe también un grupo importante de trabajos en la bibliografía que hace uso de peróxidos (oxone, $KHSO_5$) como agentes de transferencia de grupos oxo en reacciones de oxidación de olefinas o de enlaces C-H.

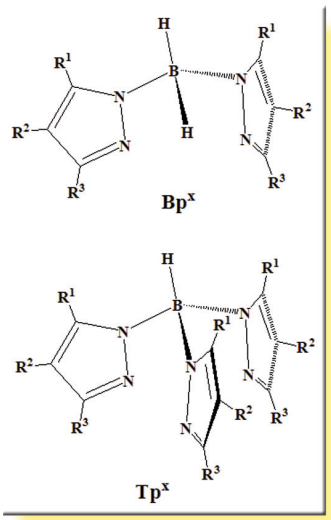



**Esquema 2.** *Generación de especies LnM=X para la transferencia de carbenos (i), nitrenos (ii) y oxo (iii).*

El empleo de esta metodología para la funcionalización de hidrocarburos ha constituido la línea principal de investigación de nuestro grupo desde sus comienzos, en el año 1996, en la Universidad de Huelva. Los primeros esfuerzos se encaminaron al desarrollo de catalizadores de cobre con ligandos del tipo polipirazolilborato (**Tabla 1**)[3] para su empleo en varias de las reacciones que aparecen en el **Esquema 1**. El uso de complejos con ligandos $Bp^x$ como sistemas modelo proporcionó una considerable cantidad de información cinética y mecanística que fue posteriormente aplicada a los catalizadores con ligandos $Tp^x$ (trispirazolilborato). De esta forma se desarrollaron sistemas catalíticos no

solo para la ciclopropanación de olefinas, sino también para la ciclopropenación de alquinos, la epoxidación de estireno y la aziridinación de olefinas.[4] Estos resultados fueron objeto de una breve revisión,[5] y constituyen el punto de partida de los trabajos que se desarrollaron a continuación, y que se resumen en esta contribución. Todos presentan como denominador común el empleo de complejos de cobre de fórmula general $Tp^xCuL$ como catalizadores para la transferencia de grupos carbeno o nitreno a diversos sustratos saturados o insaturados.

**Tabla 1.** *Ligandos del tipo bispirazolilborato ($Bp^x$) y trispirazolilborato ($Tp^x$)*




| Ligando | $R^1$ | $R^2$ | $R^3$ |
|---|---|---|---|
| $Tp^*$ | $CH_3$ | H | $CH_3$ |
| $Tp^{Cy}$ | H | H | $C_6H_{11}$ |
| $Tp^{Ph}$ | H | H | $C_6H_5$ |
| $Tp^{Ms}$ | H | H | mesitilo |
| $Tp^{Br3}$ | Br | Br | Br |

## RESULTADOS

## 1. TRANSFERENCIA DE GRUPOS CARBENO DESDE DIAZOCOMPUESTOS.

### (a) Catalizadores diastereoselectivos para la ciclopropanación de olefinas.

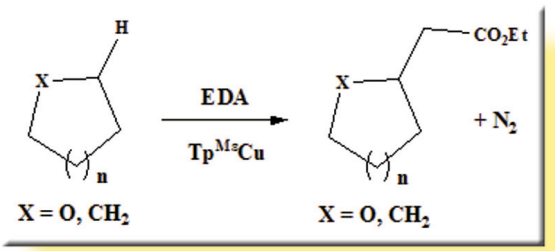
La ciclopropanación de olefinas mediante la transferencia catalítica de grupos carbeno desde diazoacetato de etilo (EDA) ha sido empleada en las últimas décadas con bastante éxito.[2] En el caso de olefinas terminales, este proceso supone la formación de los dos diastereoisómeros *cis* y *trans*, cada uno de ellos como una mezcla de dos enantiómeros (**Esquema 3**). Esta transformación suele ir acompañada de la reacción de acoplamiento del EDA para dar fumarato y maleato de dietilo, en un proceso que reduce la quimioselectividad y que debe ser minimizado. Al comienzo de nuestros trabajos ya habian sido descritos algunos catalizadores altamente quimioselectivos hacia la reacción de ciclopropanación. La obtención de altos excesos enantioméricos había sido igualmente descrita, mediante el empleo de catalizadores de cobre con ligandos quirales semicorrina, bis(oxazolina) o bipiridilos.[2] Sin embargo, no se conocían catalizadores que fueran muy selectivos en la formación del isómero *cis* del ciclopropano. Con esta idea en mente, se prepararon una serie de complejos de cobre con distintos ligandos $Tp^x$ con un objetivo concreto: la consecución de excesos diasteroméricos elevados de dicho isómero. Este estudio permitió identificar al complejo $Tp^{Ms}Cu$ como el catalizador más apropiado para la obtención del isómero *cis*, ya que inducía la conversión de estireno y EDA en el correspondiente ciclopropano con un exceso diastereomérico del 96%.[6] El empleo de otras olefinas terminales distintas del estireno supuso la obtención, en todos los casos, de excesos del mismo isómero, en proporciones que dependían de la naturaleza de cada olefina[7] (**Tabla 2**).

**Tabla 2.** *Reacción de ciclopropanación de α-olefinas con EDA catalizada por $Tp^{Ms}Cu$.*

| Olefina | Rendimiento (%) | *cis:trans* |
|---|---|---|
| 3,3´-dimetil-1-buteno | 82 | 65:35 |
| 2,5-dimetil-2,4-hexadieno | 97 | 78:22 |
| 1-hexeno | 84 | 77:23 |
| 1-octeno | 80 | 75:25 |
| vinil acetato | 87 | 92:8 |
| n-butil vinil éter | 97 | 79:21 |
| estireno | >98 | 98:2 |
| α-metilestireno | 98 | 98:2 |

### (b) Catalizadores para la funcionalización de enlaces carbono-hidrógeno.

La excelente actividad catalítica del complejo $Tp^{Ms}Cu$ para la transferencia de la unidad $:CHCO_2Et$, a partir de diazoacetato de etilo, nos llevó a considerar su uso para la inserción de dicho fragmento en los enlaces saturados carbono-hidrógeno. Los ejemplos descritos en la bibliografía[8] basados en catalizadores de cobre eran, hasta ese momento, muy escasos, y con unos rendimientos relativamente bajos. A diferencia de éstos, el uso del complejo $Tp^{Ms}Cu$ como catalizador en una serie de reacciones del EDA con diversos cicloalcanos y éteres cíclicos supuso la conversión de estos compuestos en los correspondientes derivados funcionalizados[9] con rendimientos moderados y altos (60%-95%), respectivamente (**Esquema 4**). Sin embargo, en




**Esquema 4.** *Inserción de EDA en los enlaces C-H de cicloalcanos y éteres cíclicos catalizada por $Tp^{Ms}Cu$*

el caso de alcanos de cadena abierta, los rendimientos obtenidos fueron menores, entre un 15%-25%.

Como se ha indicado anteriormente, la descomposición de diazocompuestos en presencia de complejos metálicos tiene lugar a través de un intermedio metalocarbénico que presenta un cierto carácter electrófilo. En algunos sistemas de rodio, el empleo de ligandos que disminuyen la densidad electrónica sobre el centro metálico ha sido una estrategia recurrente a la que se ha atribuído la obtención de altos rendimientos en las reacciones de inserción de diazocompuestos en enlaces C—H.[8] Con la mirada puesta en el incremento de la actividad catalítica en nuestro sistema de cobre, se consideró de interés evaluar el potencial del complejo que contiene al ligando perbromado $Tp^{Br3}$ ($R^1 = R^2 = R^3 = Br$, ver **Tabla 1**). Esta elección se efectuó a partir de los datos de espectroscopía infrarroja obtenidos de una serie de complejos de fórmula general $Tp^xCu(CO)$, para la que el derivado de $Tp^{Br3}$ mostró una absorción correspondiente a $\nu$(CO) de 2110 $cm^{-1}$, la más alta del grupo de complejos estudiado.

El uso del complejo $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$ (cuya estructura molecular aparece en la **Figura 1**) como catalizador en la reacción del diazoacetato de etilo con distintos alcanos lineales y ramificados de cadena abierta condujo a la obtención de los correspondientes ésteres con rendimientos moderados.[10,11]

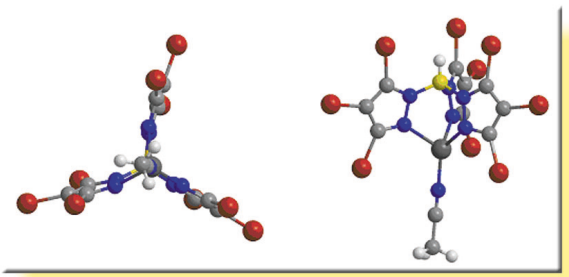


**Figura 1.** *Estructura Molecular (CHEM3D) del complejo $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$. Izqda: vista a través del eje B-Cu. Derecha: vista lateral.*

De los resultados que aparecen en la **Tabla 3** pueden deducirse algunas tendencias. En primer lugar, la inserción tiene lugar en enlaces C—H secundarios y/o terciarios, pero nunca en primarios. El caso del 2-metilbutano, un alcano con los tres tipos de enlaces, es muy informativo. Del estudio de la mezcla de productos obtenidos se deduce la ausencia de inserción en los enlaces primarios siendo la posición terciaria la más favorecida para esta inserción. En el caso de otros alcanos ramificados como el 2-metilpentano, el 2,3-dimetilbutano y el 2,5-dimetilhexano, el producto predominante es el derivado de la inserción del EDA en la posición terciaria. Puede por tanto afirmarse que en los sustratos estudiados, el catalizador $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$ es bastante regioselectivo hacia la funcionalización de enlaces C—H terciarios.

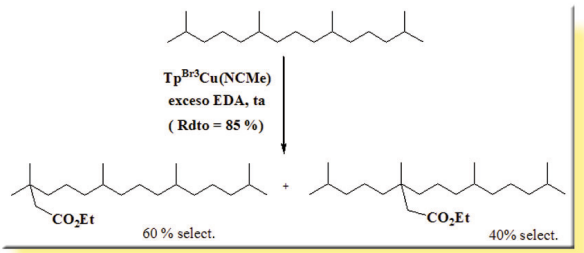
Así pues, a pesar de la bien conocida voluminosidad de

**Tabla 3.** *Inserción de EDA en enlaces carbono—hidrógeno de alcanos catalizada por $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$.*

| Alcano | Productos[a] | Rdto (%) | Selectiv.[b] |
|---|---|---|---|
| | 80:20 | 53 | 91 |
| | 62:38 | 73 | 87 |
| | | 56 | >99 |
| | | 71 | >99 |
| | 78:22 | 50 | 64[c] |
| | 76:24 | 60 | 76[c] |

[a] Distribución de productos observada mediante $^1$H-RMN. [b]Selectividad para posiciones terciarias, normalizada teniendo en cuenta el número de átomos de H. [c] Selectividad, también normalizada, para enlaces C-H secundarios C2.

este tipo de ligandos, el derivado perbromado permite el acceso de los enlaces C-H terciarios a través de la cavidad catalítica. Más allá, decidimos emplear un sustrato con un mayor volumen molecular, el pristano, que corresponde al 2,6,10,14-tetrametilpentadecano. Esta molécula presenta dos tipos de enlaces C—H terciarios, uno terminal y otro interno, que fueron funcionalizados mediante esta metodología. Se obtuvo una mezcla de dos productos derivados de la inserción de una molécula de EDA en los enlaces terciarios terminal e interno, en una proporción 60:40, respectivamente (**Esquema 5**).

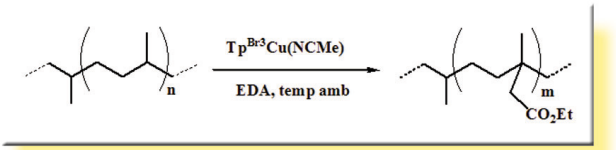



**Esquema 5.** *Funcionalizacion de los enlaces C-H en la molécula de pristano.*

### (c) Funcionalización controlada de poliolefinas.

La activación de un sustrato relativamente voluminoso como el pristano condujo a la consideración de macromoléculas como sustratos susceptibles de ser funcionalizados mediante este procedimiento. Con este objetivo, se ha llevado a cabo un estudio de la capacidad catalítica del complejo $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$ para la transferencia del grupo $:CHCO_2Et$ a diversas poliolefinas.[12] Por ejemplo, una muestra de polibuteno, sintetizada a partir de los catalizadores de Ni-diimina descritos por Brookhart y colaboradores,[13] se ha hecho

reaccionar con diazoacetato de etilo en presencia de $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$, en una reacción que ha supuesto la inserción del grupo carbeno en los enlaces terciarios de la cadena de poliolefina (**Esquema 6**). Este procedimiento de inclusión de grupos polares en las cadenas de polímeros a posteriori, es decir, tras la síntesis del polímero mediante procesos tradicionales, presenta un gran interés, habida cuenta de los bien conocidos problemas de numerosos catalizadores de polimerización de olefinas con respecto a la intolerancia hacia la existencia de grupos funcionales en los monómeros.




**Esquema 6.** *Funcionalización de poliolefinas*

Sin embargo, la novedad de estos resultados no se ciñe exclusivamente a la mera inserción de los grupos polares. Los estudios llevados a cabo con los polímeros funcionalizados han mostrado que las masas moleculares y las polidispersidades de los mismos ($M_w$, $M_n$ y $M_w/M_n$) son muy similares a las de los materiales de partida. Esto debe interpretarse como la evidencia de la inexistencia de procesos de rotura de enlaces C-C durante el proceso de funcionalización, en lo que supone un método de transformación de poliolefinas que es respetuoso con la estructura del polímero. En la **Figura 2** y la **Tabla 4** se muestran algunos de los datos obtenidos con un copolímero comercial de etileno-1-octeno. La modificación de las condiciones de reacción ha permitido controlar el grado de incorporación del EDA al polímero, un aspecto crucial en la aplicabilidad comercial de los polímeros modificados. En todos los casos, es fácilmente observable la gran similitud en los valores de $M_w$ y $M_n$ obtenidos mediante los análisis por GPC.

**Tabla 4.** *Datos de los análisis de GPC de las poliolefinas modificadas.*

| Polímero inicial $M_w$, $M_n$ ,PDI | Polímero: EDA | $CO_2Et$ /1000C incorp. | Producto $M_w$, $M_n$ ,PDI |
|---|---|---|---|
| 63, 30, 2.08 | 1:1.5 | 5.1 | 66, 32, 2.05 |
| 63, 30, 2.08 | 1:3 | 10.7 | 67, 33, 2.04 |
| 63, 30, 2.08 | 1:6 | 17.5 | 66, 31, 2.14 |
| 63, 30, 2.08 | 1:12 | 31.7 | 100, 57, 1.76 |

## 2. TRANSFERENCIA DE GRUPOS NITRENO.

### (a) Aziridinación de olefinas.

Tras el descubrimiento de las capacidades catalíticas del complejo $Tp^*Cu(C_2H_4)$[14] como catalizador para la conversión de alquenos en aziridinas empleando PhI=NTs como fuente de nitrenos (**Esquema 7**), se decidió estudiar el potencial catalítico de otros complejos de la misma familia que contuvieran otros ligandos Tpx. Como ya se ha puesto de manifiesto anteriormente, el empleo de PhI=NTs supone la formación de yodobenceno como subproducto, en un proceso con una baja selectividad atómica. Para evitar este hecho, y en aras de construir un ciclo catalítico respetuoso con el medio ambiente, se ha estudiado el uso de la cloramina-T como fuente del grupo NTs, lo que supone la formación de cloruro sódico como único subproducto de esta reacción.

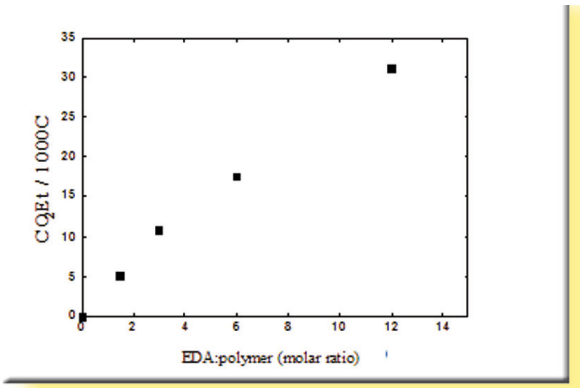
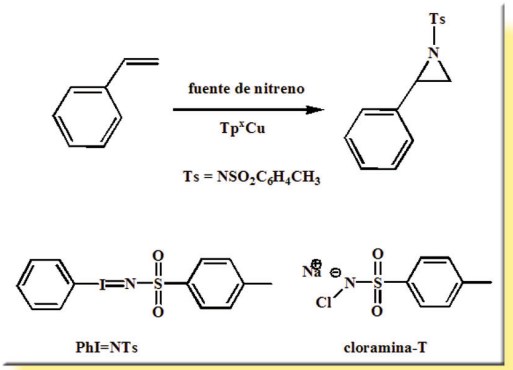



**Figura 2.** *Variación del grado de incorporación del EDA en polietileno-co-1-octeno.*




**Esquema 7.** *Aziridinación de estireno mediante catalizadores del tipo $Tp^xCu$.*

Los resultados de este estudio,[15] realizado con una serie de olefinas, condujeron al descubrimiento de una considerable actividad catalítica de los complejos $Tp^xCu$ para la reacción de tales sustratos insaturados tanto con PhI=NTs como con cloramina-T. Como ejemplo significativo, la **Tabla 5** muestra los resultados obtenidos con estireno, empleando cinco catalizadores distintos y las dos fuentes de nitrenos que se muestran en el **Esquema 7**. En el caso del PhI=NTs, el catalizador más activo es el que contiene al ligando perbromado $Tp^{Br3}$, que conduce a la formación de aziridinas con altas conversiones, incluso cuando se emplean mezclas equimolares del alqueno y de la fuente de nitreno. En el caso de la cloramina-T, el catalizador que contiene al ligando Tp* es el que mejores resultados ha proporcionado, consiguiéndose así eliminar el problema de la formación de yodobenceno.

**Tabla 5.** *Reacción de aziridinación de estireno catalizada por $Tp^{x}Cu$.*

| Catalizador /disolvente | Fuente de nitreno | Catalizador / fuente de nitreno | Fuente de nitreno/ olefina | Rendimiento aziridina |
|---|---|---|---|---|
| Tp*Cu/ $CH_2Cl_2$ | PhI=NTs | 1:20 | 1:10 | >95 |
| $Tp^{Cy}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | PhI=NTs | 1:20 | 1:10 | >95 |
| $Tp^{Ph}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | PhI=NTs | 1:20 | 1:10 | >95 |
| $Tp^{Ms}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | PhI=NTs | 1:20 | 1:10 | >95 |
| $Tp^{Br3}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | PhI=NTs | 1:20 | 1:10 | >95 |
| $Tp^{Br3}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | PhI=NTs | 1:20 | 1:1 | 93 |
| $Tp^{Br3}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | PhI=NTs | 1:40 | 1:1 | 93 |
| $Tp^{Br3}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | cloramina-T | 1:20 | 1:10 | 96 |
| $Tp^{Br3}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | cloramina-T | 1:20 | 1:1 | 53 |
| $Tp^{Br3}Cu$/ $CH_2Cl_2$ | cloramina-T | 1:40 | 1:1 | 55 |
| Tp*Cu/ $CH_2Cl_2$ | cloramina-T | 1:20 | 1:10 | 40 |
| Tp*Cu/ $CH_3CN$ | cloramina-T | 1:20 | 1:5 | 90 |
| Tp*Cu/ $CH_3CN$ | cloramina-T | 1:20 | 1:1 | 84 |

### (b) Formación de enlaces C-N mediante inserción de nitreno en enlaces C-H.

La formación de enlaces C-N es uno de los procesos que en la actualidad demandan un gran interés.[16] Una posible estrategia para la consecución de tal fin sería la inserción de grupos nitreno en enlaces C-H, de manera similar a la ya comentada en el caso de la inserción de carbenos en tales enlaces. Sin embargo, y a pesar del apreciable número de catalizadores ya descritos para transferir grupos nitreno a sustratos insaturados, como en la recién discutida reacción de aziridinación, son muy pocos los casos de sistemas catalíticos que aparecen en la bibliografía para aquella reacción.[17] Tan sólo en unos pocos casos se ha podido convertir un enlace C-H, generalmente de naturaleza bencílica o arílica (**Figura 3**), en otro enlace C-N mediante esta metodología. A partir de nuestra experiencia en la funcionalización de enlaces C-H con diazoacetato de etilo así como en la conversión de alquenos en aziridinas, decidimos abordar esta tarea mediante el concurso del complejo $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$.

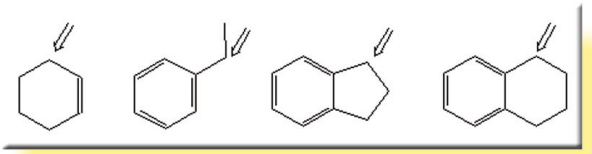
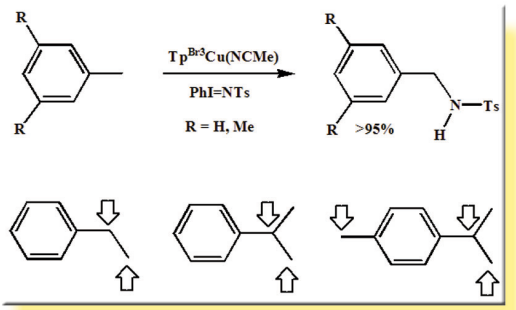


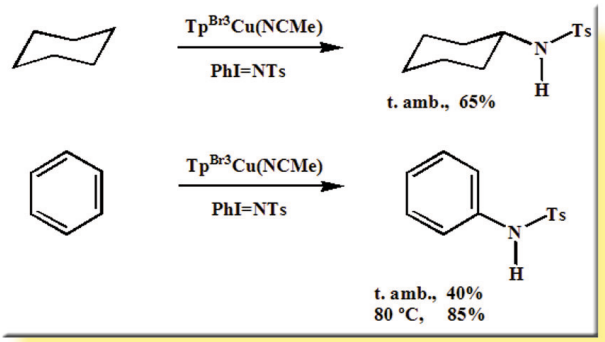
**Figura 3.** *Sustratos comúnmente funcionalizados mediante inserción de nitrenos en los enlaces C-H señalados.*

Los primeros sustratos estudiados fueron el tolueno y el mesitileno,[18] ya que la transformación de los enlaces primarios por este procedimiento era prácticamente desconocida (**Esquema 8**). Siguiendo un método similar al empleado con los alquenos, fue posible convertir estos hidrocarburos en las aminas correspondientes, con rendimientos prácticamente cuantitativos. Los enlaces C-H ubicados en la posición $\alpha$- con respecto al anillo aromático se encuentran activados en un cierto grado, y no deben compararse con enlaces carbono-hidrógeno de alcanos regulares. Sin embargo, el empleo de otros derivados de alquil-benceno, con grupos etilo o isopropilo condujo a la formación de mezclas de productos en los que, además de la inserción en las posiciones bencílicas, se observó la modificación de los grupos metilo en las posiciones ß-, que ya pueden considerarse como no activadas. Así pues, esta metodología permite la formación de enlaces C-N a partir de enlaces C-H primarios no activados, con unos rendimientos aceptables y bajo condiciones de reacción suaves.




**Esquema 8.** *Arriba: inserción de nitreno en tolueno y mesitileno. Abajo: otros sustratos modificados mediante esta metodología. Las flechas indican los enlaces C-H que sufren la inserción del grupo NTs.*

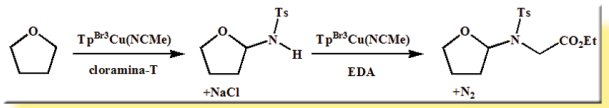
Con el objetivo de extender esta metodología a sustratos aún más inertes, se llevaron a cabo, de forma separada, las reacciones del PhI=NTs con ciclohexano y con benceno, en presencia del catalizador $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$.[18] En ambos casos se observó la inserción del fragmento nitreno en los enlaces C-H de los sustratos, con rendimientos moderados, en reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente. Sin embargo, el grado de conversión pudo ser incrementado hasta el 85%, en el caso del benceno, cuando la reacción se llevó a cabo a 80 ºC.




**Esquema 9.** *Inserción de nitreno en ciclohexano y benceno*

### (c) Inserción consecutiva de carbeno y nitreno: formación de derivados de la glicina mediante un proceso "verde".

Dadas las propiedades catalíticas del complejo $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$ para la transferencia de grupos carbeno y nitreno, se consideró el empleo consecutivo de cloramina-T y EDA con un mismo sustrato. Como se muestra en el **Esquema 10**, el empleo de este complejo como catalizador en la transferencia del grupo NTs desde la cloramina-T conduce a la formación cuantitativa de la amina correspondiente. La adición posterior de diazoacetato de etilo supone la inserción, también con altas conversiones, del grupo:$CHCO_2Et$ en el enlace N-H. De esta forma, se origina un derivado de la glicina, en una secuencia de reacciones con conversiones muy altas y que deja, como únicos subproductos, nitrógeno molecular y cloruro sódico.




**Esquema 10.** *Inserción consecutiva de nitreno y carbeno catalizada por $Tp^{Br3}Cu(NCMe)$*

## 3. TRABAJOS EN CURSO.

Los resultados anteriores constituyen un resumen de los trabajos realizados con complejos de cobre con ligandos $Tp^x$ (hidrotrispirazolilborato) en el área de la transferencia catalítica de grupos carbeno y nitreno. Estos trabajos han servido de base para el inicio y desarrollo de otros, algunos ya finalizados y otros en curso, en los que se han empleado otros metales y ligandos. El empleo de plata, en vez de cobre, con el mismo ligando $Tp^{Br3}$ ha permitido la inserción del EDA, por primera vez, en los enlaces C-H primarios de moléculas de alcanos.[19] Asimismo, en el caso de haloalcanos se ha observado una reacción de dehidrohalogenación de los mismos en presencia de dicho catalizador y diazoacetato de etilo.

Por otro lado, se está desarrollando una línea basada en catalizadores de fórmula general (NHC)MCl, donde NHC representa un ligando del tipo N-heterocíclico y M puede ser cualquiera de entre cobre, plata u oro. Estos complejos han mostrado una muy buena actividad catalítica para las reacciones de adición o inserción de EDA en sustratos orgánicos.[20] De particular interés es el caso del oro, ya que este es el primer ejemplo descrito de un catalizador basado en este metal capaz de transferir unidades carbeno desde diazocompuestos.[21] Además, presenta una extraordinaria tendencia a la inserción del EDA en los enlaces primarios de alcanos e incluso en los enlaces $sp^2$ del benceno.

## AGRADECIMIENTOS.

Queremos expresar nuestro agradecimiento por la financiación obtenida de Programas del Plan Nacional de I+D (PB98-0958, BQU2002-01114, INV97-0066, Programa Ramón y Cajal) así como del Plan Andaluz de Investigación (Código PAI FQM-275).

## REFERENCIAS

**1.** Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. Activation and Catalytic Reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. Kluwer, Dordrecht 2000

**2.** Doyle, M. P.; McKervey, M. A.; Ye, T. *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, John Wiley & Sons, New York 1998.

**3.** Trofimenko, S. *Scorpionates, The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate ligands*, Imperial College Press, 1999

**4.** (a) Díaz-Requejo, M. M.; Mairena, M. A.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *Chem Commun* **2001**, 1804. (b) Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 285. (c) Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Pérez, P. J. *Chem Commun* **2000**, 1853. (c) Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Prieto, F.; Pérez, P. J.; *Organometallics* **1999**, *18*, 2601-2609. (d) Díaz-Requejo, M. M.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J. *Organometallics* **1998**, *17*, 3051. (a) Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 4399.

**5.** Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 110.

**6.** Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3167.

**7.** Díaz-Requejo, M. M.; Caballero, A.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 978

**8.** Davies, H. M. L.; Beckwith, R. E. *J. Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861

**9.** Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 896

**10.** Caballero, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1446

**11.** Caballero, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4145

**12.** Díaz-Requejo, M. M.; Wehrmann, P.; Leatherman, M. D.; Trofimenko, S.; Mecking, S.; Brookhart, M.; Pérez. P. J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4966.

## REFERENCIAS


**13.** Leatherman, M. D.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2748.

**14.** Pérez, P. J.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *Organometallics* **1993**, *12*, 261

**15.** Mairena, M. A.; Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 253.

**16.** Véase, por ejemplo: Klapars, A.; Parris, S.; Anderson, K. W.; Buchwald, S. L *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3529 y referencias citadas en este trabajo.

**17.** Müller, P.; Fruit, C. *Chem Rev.* **2003**, *103*, 2905.

**18.** Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12078.

**19.** Urbano, J.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. *J. Organometallics* **2005**, *24*, 1528.

**20.** Fructos, M. R.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Nolan, S. P.; Kaur, H.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10846

**21.** Fructos, M. R.; de Frémont, P.; Scott, N. M.; Nolan, S. P.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* (en prensa).


# Congresos


**INFORMACIÓN:**

**Prof. Félix Jalón Sotés**

Dpto. de Química Inorgánica,
Orgánica y Bioquímica
Facultad de Química
Universidad de Castilla-La Mancha

28071-Ciudad Real (Spain)

Tfno: +34-926295300 Ext. 3473

**Prof. Julián Rodríguez López**

Dpto. de Química Inorgánica,
Orgánica y Bioquímica
Facultad de Química
Universidad de Castilla-La Mancha

28071-Ciudad Real (Spain)

Tfno: +34-926295300 Ext. 3462

invjov@uclm.es

Castilla La Mancha
Real Sociedad Española de Química

Real Sociedad Española de Química

SIGMA-ALDRICH

II SIMPOSIUM DE INVESTIGADORES JÓVENES

RSEQ-Sigma-Aldrich

Universidad de Castilla-La Mancha

**Ciudad Real**
**22-25 Noviembre, 2005**

www.uclm.es/actividades0405/conferencias/investigadores_jovenes

**INSCRIPCIONES**

**La inscripción al Simposium es gratuita para todos los participantes.**
**Se debe rellenar el formulario que se encuentra disponible en la página web del Simposium y enviarlo por correo electrónico a la siguiente dirección:**

invjov@uclm.es

**BECAS**

**El Comité organizador financiará el alojamiento de los 50 conferenciantes seleccionados durante un máximo de 3 noches (22-24 noviembre).**

**FECHAS IMPORTANTES**

**17 de septiembre 2005**
Inscripción.
Envío de Resumen.

**15 de octubre**
Decisión sobre la concesión de becas y tipo de comunicación.

**22 de noviembre**
Comienzo del Simposium.