



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

| | | |
|---|----------------------------|--------------------------|
| Apellidos y nombre: Gava Riccardo | NIF/ Pasaporte: [REDACTED] | Nacionalidad: [REDACTED] |
| Dirección a efectos de notificaciones: [REDACTED] | | |
| Teléfono: [REDACTED] | EMAIL: [REDACTED] | |

DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

| | |
|--|---|
| Título: FUNCIONALIZACIÓN CATALÍTICA DE METANO Y ALCANOS LIGEROS CON COMPLEJOS METÁLICOS DEL GRUPO 11 | |
| Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental | |
| Departamento: Química | |
| Director/es: Dr./Dra.: Ana Caballero Bevia Dr./Dra.: Pedro J. Pérez Dr./Dra.: [REDACTED] | ORCID: orcid.org/0000-0001-7846-6183 ORCID: orcid.org/0000-0002-6899-4641 ORCID: [REDACTED] |
| Resumen en castellano que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres) Los trabajos desarrollados en esta Tesis Doctoral se centran en el desarrollo de sistemas catalíticos capaces de funcionalizar moléculas que presentan una gran inercia química, como es el caso de los alkanos gaseosos (C_nH_{2n+2} , $n = 1-4$). La reacción empleada para conseguir tal fin es la de transferencia catalítica del grupo $CHCO_2Et$ a partir de diazoacetato de etilo ($N_2=CHCO_2Et$, EDA): Los resultados se han agrupado en tres partes en las que se describen nuevos sistemas catalíticos para metano y otros alkanos gaseosos (secciones 1 y 3), así como un estudio de la reactividad relativa de un conjunto de alkanos (sección 2). Sección 1: Nuevos catalizadores para la funcionalización catalítica de alkanos ligeros Como punto de partida se ha sintetizado un nuevo ligando de la familia de los hidrotrispiazolilboratos (Tp^X), el hidrotris((3,5-bis(trifluorometil)-4-bromo)-pirazolil)borato ($Tp^{(CF_3)_2Br}$), del que se han obtenido sus complejos de talio, cobre y plata: $TlTp^{(CF_3)_2Br}$ (1) $Tp^{(CF_3)_2Br}Cu(NCMe)$ (2) y $Tp^{(CF_3)_2Br}Ag(thf)$ (3). Los complejos 2 y 3 presentan actividad catalítica para la reacción de funcionalización de metano y otros alkanos ligeros empleando diazoacetato de etilo como fuente de carbonos y dióxido de carbono supercrítico como medio de reacción. Este es el primer ejemplo basado en cobre capaz de funcionalizar metano e condiciones homogéneas. En las reacciones llevadas a cabo con el complejo 2 como catalizador se ha observado un efecto del medio de reacción que hace que en $scCO_2$ aumente la regioselectividad hacia los sitios primarios de los alkanos líquidos, comparada con la observada empleando el alcano puro como medio de reacción. Este <i>efecto supercrítico</i> parece deberse a una interacción entre el medio supercrítico y el catalizador a través de sus átomos de fluor, que disminuye la densidad electrónica en el centro metálico. | |



Sección 2: Estudio de la reactividad relativa de alkanos hacia metalocarbenos

Mediante reacciones de competición de pares de alkanos con EDA, tanto en medio *scCO₂* como en alcano puro como disolventes, se ha determinado la reactividad relativa (R_r) de un total de 29 enlaces C-H de catorce alkanos (C_nH_{2n+2} , $n = 1-8$) distintos, usando diversos complejos de plata como precursores de los intermedios metalacarbénicos, y tomando el metano como referencia.

Los datos experimentales obtenidos han sido analizados de manera estadística, lo que ha permitido generar un modelo que ajusta dichos datos a una serie de descriptores topológicos de los enlaces C-H. De esta manera, una serie muy simple de reglas ha permitido modelar la reactividad relativa de alkanos no solo frente a los catalizadores de plata sino también a otros de rodio y cobre.

Sección 3: Funcionalización catalítica de metano en agua a temperatura ambiente

Se ha desarrollado un sistema catalítico en el que la reacción de metano (o de otros alkanos gaseosos) con EDA en presencia del complejo 3 como catalizador se ha llevado a cabo en agua. Para ello se hace necesario el concurso de un surfactante, como es el SDS (dodecilsulfato sódico), que proporciona la generación de micelas en cuyo interior apolar se acumulan los reactivos y el catalizador.

Mediante esta estrategia se ha podido funcionalizar metano con un 8% de rendimiento respecto al EDA inicial empleado, habiéndose detectado que la mayoría del EDA restante se incorpora a las cadenas hidrofóbicas del surfactante.

Resumen en **inglés** que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)

The main objectives in this Ph. D. Thesis are focused in the development of catalytic systems toward the functionalization of highly inert molecules such as gaseous alkanes (C_nH_{2n+2} , $n = 1-4$). The reaction employed toward that end is the metal-catalyzed carbene ($CHCO_2Et$) transfer reaction from ethyl diazoacetate ($N_2=CHCO_2Et$, EDA):

The results have been classified in three Sections, describing novel catalytic systems for methane and light alkanes (ethane, propane, butane) catalytic functionalization.

Section 1: New catalysts for methane and light alkane functionalization

A new ligand of the hydrotris(pyrazolyl)borate (Tp^x) family has been synthetized, the hydrotris((3,5-bis(trifluoromethyl)-4-bromo)-pyrazolyl)borate ($Tp^{(CF_3)_2Br}$). Its thalium, copper and silver complexes $TlTp^{(CF_3)_2Br}$ (1) $Tp^{(CF_3)_2Br}Cu(NCMe)$ (2) and $Tp^{(CF_3)_2Br}Ag(thf)$ (3) have been prepared and fully characterized, including X-ray studies for their solid state structure.

Complexes 2 and 3 display catalytic activity for the reaction of EDA and methane or other gaseous alkanes in supercritical carbon dioxide as the reaction medium. This is the first example of a soluble copper-based methane functionalization reaction.

In the reactions carried out employing complex 2 as catalyst, an increase of the regioselectivity toward the primary sites has been observed when *scCO₂* is used as the reaction medium, comparing the results with those experiments performed in neat (liquid) alkanes. This “supercritical effect” seems to be related to an interaction of the supercritical medium with the catalyst through the fluorine atoms, which decrease the electron density at the metal center.

Section 2: Studies of the relative reactivity of alkanes toward metalcarbenes



The relative reactivity (R_r) of a series of fourteen alkanes (C_nH_{2n+2} , $n = 1-8$) and twenty-nine different carbon-hydrogen bonds has been determined upon performing competition experiments both in $scCO_2$ and/or neat alkanes as the reaction media. Several silver-based catalysts have been used as the electrophile (metallocarbene) precursor, and the relative reactivity has been referenced to that of the methane carbon-hydrogen bond.

Experimental data have been analyzed from a statistic point of view, from which a simple model has been built. Such model consists of an equation and a series of very simple rules that, based on topological descriptors of each C-H bond, leads to an estimated value of each relative reactivity that fits quite accurately with the experimental data. The model is not only applicable to the silver catalysts but also to others based on rhodium or copper.

Section 3: Methane catalytic functionalization in water at room temperature

A catalytic system for the reaction of methane (or other gaseous alkanes) with EDA in the presence of **3** as the catalysts that operates in water at room temperature has been developed. To achieve such outcome, a surfactant is required to generate micelles that concentrate catalyst and reactants in the inner hydrophobic cavity. Sodium docetyl sulphate has been found as the most appropriate surfactant for such purpose.

With this strategy, methane has been converted into ethyl propionate with a 8% yield (EDA-based), whereas the remaining diazo reagent seems to be incorporated to the hydrophobic chains of the surfactant.

Palabras claves en **castellano** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (**máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma**)
Funcionalización, Metano, Carbeno, Reactividad Relativa, Micela

Palabras claves en **inglés** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (**máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma**)
Functionalization, Methane, Carbene, Relative Reactivity, Micelle

¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES? **NO** (tachar lo que no proceda)

Algunas publicaciones, por respeto a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a su difusión, serán sustituidas por referencia, resumen y DOI o enlace al artículo.

En Huelva, 20 de septiembre 2017
Firma del interesado

Fdo. _____ Riccardo Gava