

Artículos reseñables

Copper-Catalyzed Dehydrogenative Amidation of Light Alkanes

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, *60*, 18467-18471

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202104737>

Conversión de alcanos gaseosos en derivados de amidas

M. A. Fuentes, R. Gava, N. I. Saper, E. A. Romero, A. Caballero, J. F. Hartwig y P. J. Pérez

En el contexto de la formación catalítica de enlaces carbono-hidrógeno, una de las áreas de mayor expansión en el siglo XXI, son escasos los sustratos que aún no han sido empleados hacia tal fin. Entre ellos destacan los alcanos gaseosos o ligeros, miembros de la serie C_nH_{2n+2} con valores de n entre 1 y 4, que presentan energías de enlace carbono-hidrógeno extraordinariamente altas (105 kcal/mol para el caso del metano).

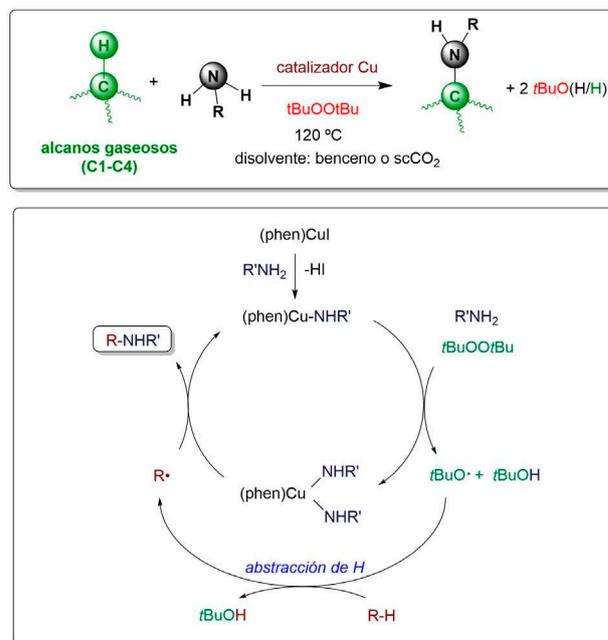
En este trabajo colaborativo entre las Universidades de Huelva y California-Berkeley se han aunado esfuerzos para desarrollar un sistema catalítico que permita la conversión de tales enlaces C-H en otros C-N mediante un proceso de amidación deshidrogenativa que tiene por reactivos al alcano gaseoso y a una amida, y que precisa del concurso de peróxido de di-*tert*-butilo como oxidante. Los catalizadores son complejos de cobre con ligandos de tipo fenantrolina (Esquema 1).

Este sistema proporciona buenos rendimientos a partir de etano, propano y butanos (iso- y *n*). En lo que se refiere al metano, el rendimiento es bajo, si bien conviene señalar que es el primer caso descrito de amidación directa del mismo mediante catálisis metálica.

Una de las variables estudiadas ha sido el medio de reacción. En una primera aproximación, los experimentos se realizaron en benceno, siguiendo protocolos establecidos en trabajos similares. Sin embargo, la solubilidad de estos alcanos gaseosos en benceno es muy baja, lo que afecta a la cinética del proceso. Ello condujo a un cambio en el medio de reacción hacia dióxido de carbono supercrítico, $scCO_2$. Por encima de las condiciones críticas (31 °C, 72.8 atm), el $scCO_2$ es un fluido que, mezclado con un gas, origina una disolución con una concentración del alcano muy superior a la existente en cualquier disolvente convencional. Ello ha permitido elevar considerablemente el grado de conversión desde 41% en benceno al 80% en $scCO_2$ para el etano. Como única modificación del sistema se empleó un catalizador de cobre con cadenas fluoradas para facilitar su disolución en $scCO_2$.

Este proceso tiene lugar mediante un mecanismo que acopla dos reacciones. Por un lado, el oxidante es responsable de la abstracción de hidrógeno del alcano y la formación de un radical R, que reacciona con un amido complejo de cobre generado a partir de una amida y el centro metálico (Esquema 1). En buen acuerdo con esta propuesta, estudios de competición entre distintos alcanos han permitido obtener

una escala de reactividad relativa que se correlaciona en alto grado con valores de la energía de disociación de los enlaces C-H de los alcanos empleados, demostrado la importancia del paso de la abstracción del hidrógeno por parte del oxidante en el proceso global.



Esquema 1. Arriba: Amidación deshidrogenativa de alcanos gaseosos. Abajo: Mecanismo propuesto.

El artículo ha sido clasificado como *Hot Paper* por la revista *Angew. Chem. Int. Ed.*, que además lo ha considerado para una difusión adicional en forma de nota de prensa titulada «At last: Separated and freshly bound», que ha sido publicada en diversos portales de divulgación científica, como es el caso de *ScienceDaily* o *Chemeurope*, entre otros.

Finalmente, es destacable la disponibilidad de este artículo como de Acceso Libre gracias a los acuerdos entre Wiley y la CRUE, y a la Biblioteca de la Universidad de Huelva/CBUA que lo consideró para ello.