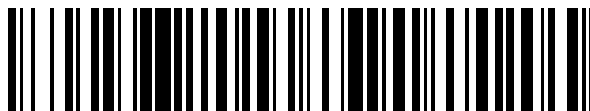


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 331**

21 Número de solicitud: 201430798

51 Int. Cl.:

**C07F 5/05** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**28.05.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**30.12.2015**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2015/070397**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT DE VALENCIA (50.0%)  
AVDA. BLASCO IBAÑEZ, 13  
46010 VALENCIA ES y  
UNIVERSIDAD DE HUELVA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**OLMOS VERGÉ, Andrea ;  
NOVERGES PEDRO, Bárbara ;  
GAVA, Riccardo ;  
CABALLERO BEVIA, Ana ;  
ASENSIO AGUILAR, Gregorio y  
PÉREZ ROMERO, Pedro José**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

54 Título: **SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE (I) Y PLATA (I) CON UN LIGANDO TRISPIRAZOLILBORATO FLUORADO Y SU USO EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE ALCANOS**

57 Resumen:

Síntesis de complejos de cobre (I) y plata (I) con un ligando trispirazolilborato fluorado y su uso en la funcionalización de alcanos.

La presente invención se refiere a catalizadores de fórmula general  $Tp^{(CF_3)_2,Br} M L$ , donde M es un metal en estado de oxidación +1 seleccionado de entre cobre o plata y L es un disolvente seleccionado de entre el acetonitrilo o el tetrahidrofurano. La presente invención se refiere también al uso de los mismos para la inserción de diazocompuestos en los enlaces carbono-hidrógeno de alcanos y al procedimiento de síntesis de dichos catalizadores.

ES 2 555 331 A1

**DESCRIPCIÓN****SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBRE (I) Y PLATA (I) CON UN LIGANDO TRISPIRAZOLILBORATO FLUORADO Y SU USO EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE ALCANOS****Campo de la invención**

- 5 La presente invención se encuadra en general, en el campo de la química organometálica y la catálisis, y en particular describe la síntesis de complejos de cobre (I) y plata (I) que contienen en su esfera de coordinación un nuevo ligando trispirazolilborato y su uso en la funcionalización catalítica de alcanos.

**Estado de la técnica**

- 10 La conversión de alcanos, moléculas simples y de bajo coste, en otras con un cierto valor añadido es de gran interés para la industria petroquímica. Una metodología descrita en la bibliografía especializada consiste en la inserción de diazocompuestos ( $N_2CR^1CR^2$ ) en los enlaces carbono-hidrógeno de los alcanos, lo que supone la adición de la unidad  $CR^1CR^2$  a la molécula de alcano. Este proceso requiere la presencia de un compuesto de algún metal de
- 15 transición que catalice la transformación. Los ejemplos de esta clase de reacciones de funcionalización de alcanos son escasos en la bibliografía, y en general, proporcionan rendimientos moderados. Además existen pocos sistemas conocidos para la funcionalización de enlaces primarios y ninguno de ellos (a excepción de uno) permite la funcionalización de los enlaces C-H del metano, el alcano menos reactivo debido a su mayor energía de disociación de
- 20 enlace.

- Los catalizadores más activos descritos hasta el momento contienen rodio (Davies, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3063), cobre (Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1446), plata (Pérez Romero, Patente ES2253088; Pérez y Díaz-Requejo *Organometallics* 2005, 24, 1528; Dias, *Organometallics* 2004, 24, 1528; Asensio, Etienne y Pérez, *Science* 2011, 332, 835; Caulton y
- 25 Mindiola *ACS Catal.* 2012, 2, 2066; Caballero, Etienne y Pérez, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 1327) y oro (Nolan, Díaz-Requejo y Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 5284, Pérez Romero, Patente ES270706). Los trabajos realizados con estos últimos tres metales han utilizado diazoacetato de etilo (en adelante EDA) como diazocompuesto, una sustancia que se usa en varios procesos comerciales. Sin embargo dichos compuestos no son válidos en reacciones
- 30 que utilicen alcanos gaseosos a temperatura ambiente.

Además, existe una reacción colateral que tiene lugar en este tipo de reacciones en las que se emplean diazocompuestos y metales de transición y es la descomposición catalítica de este último para formar olefinas derivadas del acoplamiento de dos moléculas de diazocompuesto. Así por ejemplo, el EDA se descompone con gran facilidad en presencia de catalizadores de los metales arriba mencionados para dar una mezcla de fumarato y maleato de dietilo. Esta reacción debe minimizarse para aumentar los rendimientos de los productos deseados, en este caso los derivados de la inserción en los enlaces C-H de los alcanos.

Es por tanto deseable contar con catalizadores que permitan aplicar la metodología anterior a los enlaces C-H del metano y a los enlaces C-H primarios de alcanos simples, de fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ , que presenten una alta quimioselectividad, entendida como una alta proporción de los productos deseados sobre aquellos derivados de la reacción de dimerización del diazocompuesto correspondiente, con alto rendimiento y con unos valores turnover number o vueltas de catalizador mejorados con respecto a los existentes.

La presente invención soluciona los problemas expuestos en el estado de la técnica ya que proporciona un compuesto que actúa como catalizador en las reacciones de inserción de diazocompuestos en los enlaces de carbono-hidrógeno de los alcanos, permitiendo su funcionalización con una alta quimioselectividad y altos rendimientos.

### **Descripción de la invención**

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula general (I),  $Tp^{(CF_3)_2, Br} M L$ , (de aquí en adelante compuesto de la presente invención),

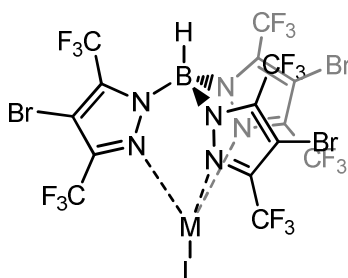
donde

Tp es un ligando tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato,

M es un metal en estado de oxidación +1 seleccionado de entre cobre o plata,

El ligando L es un disolvente aprótico seleccionado de entre acetonitrilo, tetrahidrofurano o acetona

El compuesto de la presente invención se representa también por la siguiente fórmula general:



En una realización preferente, el metal M del compuesto de la presente invención es plata y el disolvente L es tetrahidrofurano. En particular el compuesto es el  $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2, \text{Br}}\text{Ag}\cdot\text{THF}$ .

- 5 En otra realización preferente, el metal M del compuesto de la presente invención es cobre y el disolvente L es acetonitrilo. En particular el compuesto es el  $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2, \text{Br}}\text{Cu}\cdot\text{NCCH}_3$

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del compuesto de la presente invención como catalizador para la conversión de alcanos de fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  en alcanos  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{CR}^1\text{CR}^2$  mediante la inserción de diazocompuestos de fórmula general  $\text{N}_2\text{CR}^1\text{CR}^2$  en los  
10 enlaces carbono-hidrógeno de alcanos.

En una realización preferente de la presente invención, el diazocompuesto es el diazoacetato de etilo.

En una realización preferente, la inserción de diazoacetato de etilo en el enlace carbono-hidrógeno del alcano de fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , da lugar a un éster de formula general  
15  $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+3}\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

En una realización preferente  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan independientemente del grupo formado por alcanos, alquinos, fenilos.

En una realización en particular, la conversión de alcanos se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 20 y 40 °C.

- 20 En una realización en particular, la conversión de alcanos se lleva a cabo con una relación molar entre el catalizador y el diazocompuesto entre 1:50 y 1:100.

En una realización en particular, la conversión de alcanos se lleva a cabo utilizando el alcano puro como medio de reacción o una mezcla del alcano con dióxido de carbono.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento preparación del compuesto de la presente invención (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) reaccionar etanol con hidrazina y 1,1,1,5,5,5-hexafluoropenta-2,4-diona para dar lugar a una mezcla de diastereoisómeros del 3,5-bis(trifluorometil)pirazolidin-3,5-diol,
- b) el compuesto obtenido en la etapa a) se hace reaccionar con pentóxido de fósforo y diclorometano obteniendo 3, 5-bis(trifluorometil)pirazol,
- c) el compuesto obtenido en la etapa b) se hace reaccionar con bromo en medio básico obteniendo 4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol tras la acidificación del medio de reacción.
- 10 d) el compuesto de la etapa c) se hace reaccionar con borohidruro de talio obteniendo tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de talio,
- e) el compuesto obtenido en la etapa d) se hace reaccionar con un complejo metálico y un disolvente para dar lugar al compuesto de formula genera  $Tp^{(CF_3)_2,Br} M L$

15 En una realización preferente, en la etapa e) del procedimiento de la presente invención, se añade yoduro de cobre como metal y acetonitrilo como disolvente para obtener tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de cobre

En otra realización preferente, en la etapa e) del procedimiento de la presente invención, se añade AgOTf como complejo metálico y tetrahidrofurano como disolvente para obtener tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de plata.

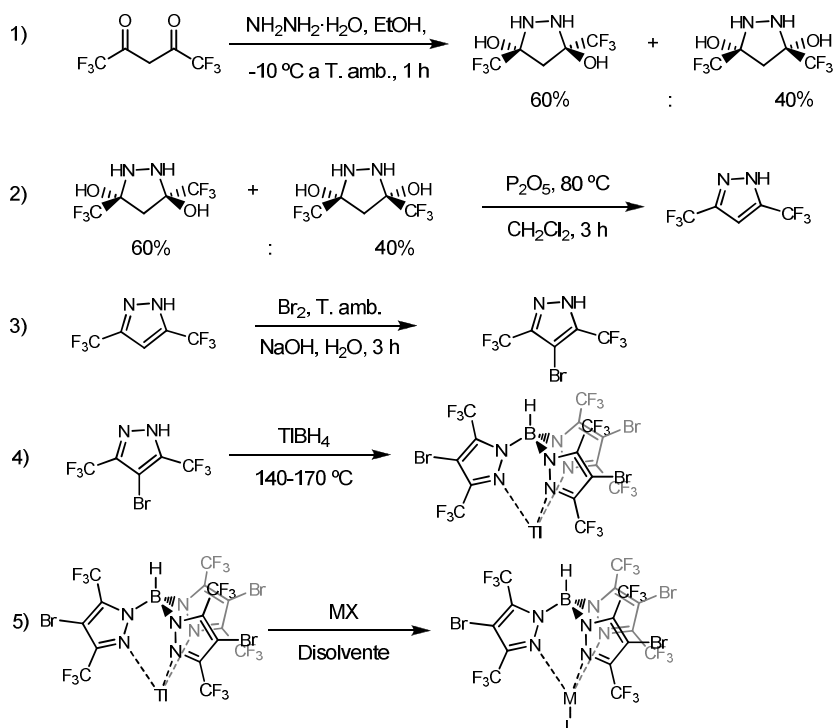
20

### Descripción detallada de la invención

Todas las reacciones y manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno, libre de oxígeno, mediante el uso de técnicas de Schlenk. Los disolventes se secaron y almacenaron bajo atmósfera inerte antes de su uso. Las reacciones en las que intervienen sales de plata se llevaron a cabo protegidas de la luz. Los pirazoles 3,5-bis(trifluorometil)pirazol (McCleverty, *J. Fluorine Chem.* **1991**, 51, 283; Threadgill, *J. Fluorine Chem.* **1993**, 65, 21; Gerus y Mykhailiuk, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 47) y 4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol (Maspero, *J. Fluorine Chem.* **2012**, 139, 53) fueron previamente preparados. Sin embargo, en la presente

invención se describen nuevos procedimientos de preparación que permiten obtenerlos con un mayor rendimiento. El borohidruro de talio (Kitamura, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 8, 1188) se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.

EJEMPLO 1: Síntesis de complejos con la fórmula general (I).



5

Esquema 1: Síntesis de compuestos de fórmula general (1).

### Síntesis de 3,5-bis(trifluorometil)pirazol

En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 mL se añadieron 90 mL de EtOH y se enfrió a  $-10^\circ\text{C}$ . Se añadieron 0.72 mL (15 mmol) de  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tras agitar 15 min a esa temperatura se añadió lentamente 2.10 mL de 1,1,1,5,5,5-hexafluoropenta-2,4-diona (15 mmol) durante un periodo de 30 minutos. Cuando finalizó la adición la mezcla se llevó a temperatura ambiente. Tras dos horas a temperatura ambiente la dicetona de partida se consumió completamente. Se evaporó el EtOH a vacío formándose un aceite transparente. Se diluyó el aceite en  $\text{Et}_2\text{O}$  y se lavó con salmuera en embudo de extracción. El extracto orgánico se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se filtró en placa filtrante. Se evaporó el  $\text{Et}_2\text{O}$  quedando un sólido blanco

correspondiente a la mezcla de diastereoisómeros del 3,5-bis(trifluorometil)pirazolidin-3,5-diol que fue secado posteriormente a vacío (Rendimiento del 100%).

En una ampolla se disolvieron a 70°C aproximadamente, 3.60 g de la mezcla de diastereoisómeros anterior (15 mmol) y se añadieron a 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A continuación se añadieron 2.16 g de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (15 mmol) y 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se cerró la ampolla. La mezcla se calentó a 80 °C durante 3 horas. Una vez a temperatura ambiente, la mezcla se trasvasó a un embudo de extracción disolviendo la fase viscosa, formada por el pentóxido de fósforo, con una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y se lavó la ampolla con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se añadió NaHCO<sub>3</sub> hasta que la mezcla se neutralizó y se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tres veces. Las fases de diclorometano se reunieron, se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtró en placa filtrante y se llevaron a sequedad en el rotavapor con un baño de H<sub>2</sub>O/hielo obteniendo un sólido blanco correspondiente al 3,5-bis(trifluorometil)-1H-pirazol (rendimiento= 94-98 %).

Los datos espectroscópicos para 3,5-bis(trifluorometil)pirazol fueron los siguientes: <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C), δ (ppm): 9.73 (bs), 6.94 (s); <sup>19</sup>F RMN (280 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C), δ (ppm): -62.48 (s); <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C), δ (ppm): 139.5 (q, J=40.8Hz), 119.67 (q, J=268.7Hz), 104.59.

#### Síntesis de 4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se disolvieron 6.00 g de 3,5-bis(trifluorometil)pirazol (30 mmol) en 80 mL de una disolución acuosa de NaOH 1.2 M en un baño de hielo. Se añadió entonces 1.7 mL de bromo (33 mmol) con ayuda de un embudo de adición compensada. Finalizada la adición se llevó a temperatura ambiente la mezcla de reacción. Tras tres horas de agitación a temperatura ambiente se acidificó cuidadosamente la mezcla de reacción con ácido clorhídrico concentrado hasta pH 4-5. El precipitado amarillento formado se filtró y se lavó con agua destilada 3 veces. El producto se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se lavó con H<sub>2</sub>O destilada y se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se filtró y se evaporó el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> quedando un sólido blanco que corresponde a 4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol. El producto pudo ser recristalizado de hexano y se secó en un desecador con pentóxido de fósforo. (Rendimiento 85-90 %).

Los datos espectroscópicos para 4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol fueron los siguientes: <sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C), δ (ppm): 12.75 (bs, 1H); <sup>19</sup>F RMN (470 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C), δ

(ppm): -62.12 (s);  $^{13}\text{C}$  RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): 138.4 (q,  $J=37.3\text{Hz}$ ), 119.3 (q,  $J=270\text{Hz}$ ), 93.3.

Síntesis de tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de talio ( $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2,\text{Br}}\text{TI}$ )

En un reactor de tipo Fisher-Porter se introdujeron 1.41 g de 4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol (5 mmol) y 275 mg de borohidruro de talio (1.25 mmol). La mezcla se calentó bajo agitación en atmósfera de nitrógeno lentamente hasta 140 °C. Tras una hora se subió la temperatura hasta 170 °C y se cerró el reactor. Tras tres horas se paró la calefacción y, una vez a temperatura ambiente, se disolvió el residuo sólido obtenido en cloroformo y se filtró. Si es necesario, se puede purificar el producto por recristalización de cloroformo. (Rendimiento 75-80 %).

Los datos espectroscópicos obtenidos para tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de talio fueron los siguientes:  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): 5.06 (d,  $J=122.7\text{Hz}$ , 1H);  $^{19}\text{F}$  RMN (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): -57.13 (d,  $J=3.5\text{Hz}$ ), -60.03 (d,  $J=972.0\text{Hz}$ );  $^{13}\text{C}$  RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): 143.0 (qd,  $J=36.1\text{Hz}$ ,  $J=18.1\text{Hz}$ ), 139.0 (q,  $J=39.5\text{Hz}$ ), 120.72 (qd,  $J=269.7\text{Hz}$ ,  $J=11.5\text{Hz}$ ), 119.1 (q,  $J=269.7\text{Hz}$ ), 95.0.  $^{11}\text{B}$  RMN (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): -4.48. Datos analíticos: Anal. Calcd. para  $\text{C}_{15}\text{HBB}_3\text{F}_{18}\text{N}_6\text{TI}$ : C 16.96, H 0.09, N 7.91. Experimental: C 16.66, H 0.04, N 9.21.

Síntesis de tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de cobre ( $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2,\text{Br}}\text{Cu}\cdot\text{NCCH}_3$ )

Sobre una disolución de 38 mg de  $\text{CuI}$  (0.2 mmol) en 5 mL de acetonitrilo se añadió una disolución de 212 mg de  $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2,\text{Br}}\text{TI}$  (0.2 mmol) en 5 mL de acetonitrilo. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 15 horas antes de llevar a sequedad a vacío. El sólido resultante se extrajo con *n*-hexano (3x7 mL). Los extractos se reunieron y se secaron a vacío para dar un sólido blanco. Si es necesario, el producto puede recristalizarse de acetonitrilo. (Rendimiento 75 %).

Los datos espectroscópicos para tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de cobre fueron los siguientes:  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): 5.07 (d,  $J=93.6\text{Hz}$ , 1H), 2.17 (s, 3H);  $^{19}\text{F}$  RMN (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): -56.41 (d,  $J=4.5\text{Hz}$ ), -61.26 (s);  $^{13}\text{C}$  RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): 142.1 (q,  $J=37.5\text{Hz}$ ), 137.8 (q,  $J=40.0\text{Hz}$ ), 119.8 (q,  $J=270.9\text{Hz}$ ), 119.1 (q,  $J=272.6\text{Hz}$ ), 114.1, 94.7, 2.47.  $^{11}\text{B}$  RMN (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C),  $\delta$



(ppm): -6.58. Datos analíticos: Anal. Calcd. para  $C_{17}H_4BBr_3CuF_{18}N_7$ : C 21.22, H 0.42, N 10.19. Experimental: C 20.92, H 0.32, N 11.56.

Síntesis de tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de plata ( $Tp^{(CF_3)_2,Br}$ Ag·THF)

5 Sobre una disolución de 51 mg de AgOTf (0.2 mmol) en 5 mL de tetrahidrofurano se añadió una disolución de 212 mg de  $Tp^{(CF_3)_2,Br}TI$  (0.2 mmol) en 5 mL de tetrahidrofurano. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas antes de llevar a sequedad a vacío. El sólido resultante se extrajo con *n*-hexano (3x7 mL). Los extractos se reunieron y se secaron a vacío para dar un sólido blanco. Si es necesario, el producto puede recristalizarse de tetrahidrofurano. (Rendimiento 70 %).

10 Los datos espectroscópicos para tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de plata fueron los siguientes:  $^1H$  RMN (500 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): 6.09 (d,  $J=87.6$ Hz, 1H), 3.93 (m, 4H), 1.99 (m, 4H);  $^{19}F$  RMN (470 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm): -56.81 (s), -62.22 (s);  $^{13}C$  RMN (125 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C),  $\delta$ (ppm): 143.0 (q,  $J=36.0$ Hz), 138.7 (q,  $J=39.7$ Hz), 119.9 (q,  $J=270.5$ Hz), 119.1 (q,  $J=273.2$ Hz), 94.4, 71.6, 25.8.  $^{11}B$  RMN (160 MHz,  $CDCl_3$ , 20 °C),  $\delta$  (ppm):  
15 -5.53. Datos analíticos: Anal. Calcd. para  $C_{19}H_9AgBBr_3F_{18}N_6$ : C 21.99, H 0.87, N 8.10. Experimental: C 21.64, H 0.42, N 8.51.

EJEMPLO 2: Reacción de diazoacetato de etilo con alcanos en presencia de los compuestos de fórmula general (1) como catalizadores.

20 Reacciones llevadas a cabo utilizando el alcano puro como medio de reacción

En un matraz schlenck se disolvieron bajo agitación 0.005 mmol de complejo en 5 mL del alcano correspondiente. Se añadieron entonces 57  $\mu$ L de EDA (0.5 mmol). La reacción se agitó 3 horas a temperatura ambiente. La conversión y rendimiento de las reacciones se determinó por análisis por cromatografía de gases. Estos datos se corroboraron mediante RMN de protón  
25 utilizando 1,4-dimetoxibenceno como patrón interno.

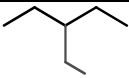
Reacciones llevadas a cabo utilizando como medio de reacción mezclas de alcanos gaseosos y  $CO_2$

En un reactor de alta presión de 33 mL de capacidad se introdujeron 0.005 mmoles de catalizador en un recipiente de polipropileno con ambos extremos permeables y 0.5 mmol de EDA en un segundo contenedor abierto. El reactor se enfrió a 0 °C en un baño de hielo y se conectó a una botella presurizada del gas deseado durante el tiempo necesario para introducir en él entre 3 y 5 g de alcano. El reactor se introdujo entonces en un baño de ultrasonidos termostataado a 40 °C y, tras estabilizar la temperatura, se bombeó CO<sub>2</sub> al interior del reactor hasta una presión total de 250 atm. La cantidad exacta de alcano utilizado se determinó pesando el reactor antes y después de la presurización. El reactor se sonicó en el baño de ultrasonidos durante 4 horas antes del análisis de la mezcla de reacción mediante un cromatógrafo de gases conectado en línea. El rendimiento de la reacción se determinó mediante curvas de calibrado construidas utilizando muestras de productos comerciales.

Como ejemplo, en la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos con el catalizador  $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2, \text{Br}}\text{Ag}\cdot\text{THF}$ .

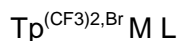
15 Tabla 1.

Reactivo	Productos	Conversión (%) de EDA	Rendimiento (%) (distribución de productos)
CH <sub>4</sub>		99 <sup>a</sup>	33
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		99 <sup>a</sup>	99
		99 <sup>a</sup>	75 (44:56)
		99 <sup>a</sup>	99 (44:56)
		99 <sup>b</sup>	99
		99 <sup>b</sup>	88 (75:25)
		99 <sup>b</sup>	99 (35:51:14)

			
<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo utilizando una mezcla de alcano y CO <sub>2</sub> como medio de reacción. <sup>b</sup> Reacciones llevadas a cabo en alcano puro.			

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula general (I)



donde  $\text{Tp}^{(\text{CF}_3)_2, \text{Br}}$  es un ligando tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato,

5 M es un metal en estado de oxidación +1 seleccionado de entre cobre o plata,

L es un ligando seleccionado de entre los disolventes apróticos acetonitrilo, tetrahidrofurano o acetona.

2. Compuesto de fórmula general (I) según la reivindicación 1, caracterizado por que el metal M es plata y el ligando L es tetrahidrofurano

10 3. Compuesto de fórmula general (I) según la reivindicación 1, caracterizado por que el metal M es cobre y el ligando L es acetonitrilo.

4. Uso del compuesto de fórmula general (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores como catalizador en reacciones de funcionalización de alcanos de fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  para su conversión en alcanos  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{CR}^1\text{CR}^2$  mediante la inserción de diazocompuestos de fórmula  
15 general  $\text{N}_2\text{CR}^1\text{CR}^2$  en los enlaces carbono-hidrógeno de los alcanos.

5. Uso según la reivindicación 4, caracterizado por que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan independientemente del grupo formado por alcanos, alquinos o fenilos.

6. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que el diazocompuesto es el diazoacetato de etilo.

20 7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 4-6, caracterizado por que el alcano es metano.

8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 4-7, caracterizado por que la reacción de funcionalización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20-40°C.

9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, caracterizado por que la relación molar  
25 entre el catalizador y el diazocompuesto se encuentra comprendida entre 1:50- 1:100.

10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 4-9, caracterizado por que el medio de reacción es seleccionado de entre alcano puro o alcano con dióxido de carbono.

11. Procedimiento de preparación del compuesto de fórmula general (I) según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) reaccionar etanol con hidrazina y 1,1,1,5,5,5-hexafluoropenta-2,4-diona para dar lugar a una mezcla de diastereoisómeros del 3,5-bis(trifluorometil)pirazolidin-3,5-diol,

5 b) el compuesto obtenido en la etapa a) se hace reaccionar con pentóxido de fósforo y diclorometano obteniendo 3, 5-bis(trifluorometil)pirazol,

c) el compuesto obtenido en la etapa b) se hace reaccionar con bromo en medio básico obteniendo 4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol.

10 d) el compuesto de la etapa c) se hace reaccionar con borohidruro de talio obteniendo tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de talio,

e) el compuesto obtenido en la etapa d) se hace reaccionar con un complejo metálico y un disolvente para dar lugar al compuesto de fórmula general  $Tp^{(CF_3)_2,Br} M L$

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que en la etapa e) se añade yoduro de cobre como complejo metálico y acetonitrilo como disolvente para obtener tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de cobre

13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que en la etapa e) se añade AgOTf como complejo metálico y tetrahidrofurano como disolvente para obtener tris(4-bromo-3,5-bis(trifluorometil)pirazol-1-il)borato de plata.

20

25