

Hidrosilanos como Fuente de Hidrógeno en Procesos Catalíticos Homogéneos para la Reducción de CO₂

Francisco J. Fernández Álvarez

Departamento de Química Inorgánica – Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

Universidad de Zaragoza – CSIC. Facultad de Ciencias, 50009 Zaragoza, Spain

Premio a la Investigación de la Academia 2013. Sección de Químicas

Abstract

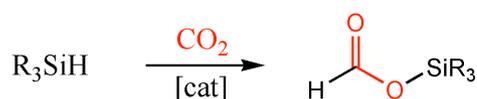
The Catalytic hydrosilylation of CO₂ is a thermodynamically favoured chemical process that could be potentially applied to large-scale transformations of this greenhouse gas. During the last decade, mainly during the last years, there has been an increasing number of experimental studies regarding metal-catalyzed CO₂ hydrosilylation processes. The first examples of catalytic systems effective for CO₂ hydrosilylation employed ruthenium and iridium complexes as catalyst precursors. Currently, there are known some examples of other catalytic systems, including transition metal species acting alone or together with B(C₆F₅)₃ as well as metal-free frustrated Lewis pairs (FLP)s and organocatalysts which are able to perform this reaction.

1. Introducción

El desarrollo de nuevos procesos químicos sostenibles que empleen dióxido de carbono (CO₂) como materia prima se ha convertido en una de las prioridades para la comunidad científica. El CO₂ presenta ciertas ventajas ya que se trata de una sustancia

presente en la atmósfera, es abundante y barata. Sin embargo, su alta estabilidad tanto cinética como térmica hace que su activación y posterior funcionalización suponga todo un desafío para los químicos.¹ En este sentido, el problema que representa su baja reactividad puede solucionarse mediante el empleo de catalizadores adecuados. Por ejemplo, se conocen varios complejos de metales de transición que catalizan la reacción de hidrogenación de CO₂ para dar ácido fórmico.^{1,2} Con todo, estos sistemas catalíticos aún no han sido empleados industrialmente.³ La razón principal es que la hidrogenación catalítica de CO₂ para dar ácido fórmico es termodinámicamente desfavorable ($\Delta G = +33 \text{ kJ/mol}$)⁴ y requiere elevadas temperaturas y altas presiones de H₂ y de CO₂ e incluso, bajo estas condiciones, la actividad catalítica resulta baja.⁵

En contrapartida la hidrosililación catalítica de CO₂ para dar silil formiatos (Esquema 1) es un proceso termodinámicamente favorable.⁶ Los silil formiatos pueden ser empleados como productos de partida para la preparación de productos orgánicos de alto valor añadido como son ácido fórmico, formamidas, metilaminas, metanol y metano.⁷ Por tanto, son reactivos con un gran potencial para su posible utilización a escala industrial. Además, cabe señalar que actualmente se dispone de una amplia gama de hidrosilanos baratos y medioambientalmente inocuos que podrían ser utilizados como agentes reductores en este tipo de procesos.⁸



Esquema 1

Los silil formiatos generados en la reacción de hidrosililación de CO₂ pueden ser reducidos, incluso con mayor facilidad que el CO₂, para dar lugar a bis(silil éteres)

¹ Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1384-1405.

² *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Ed.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

³ Zou, F.; Cole, J. M.; Jones, T. G. J.; Jiang, L. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *26*, 546-549.

⁴ Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425-2442.

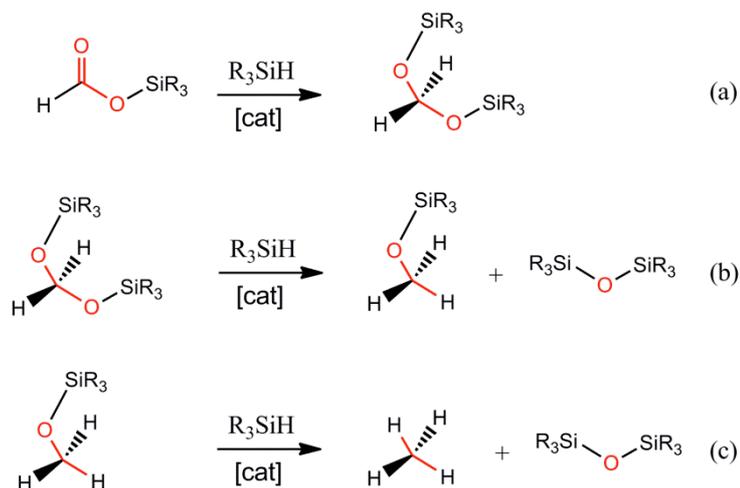
⁵ a) Hayashi, H.; Ogo, S.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2004**, 2714-2715. b) Zhang, Z.; Hu, S.; Song, J.; Li, W.; Yang, G.; Han, B. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 234-238. c) Petri, D.; Resta, C.; Squarcialupi, S.; Fachinetti, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12551-12554.

⁶ Lalrempuia, R.; Iglesias, M.; Polo, V.; Sanz Miguel, P. J.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824-12827.

⁷ a) Itagaki, S.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *366*, 347-352. b) Li, Y.; Fang, X.; Junge, K. Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9568-9571.

⁸ Lawrence, N. J.; Drew, M. D.; Bushell, S. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, *1*, 3381-3391.

(Esquema 2, ecuación a) y éstos a su vez pueden reaccionar con el exceso de silano presente en el medio de reacción, en presencia del catalizador, para generar metoxisilanos y siloxanos (Esquema 2, ecuación b),⁹ e incluso se conocen algunos ejemplos de sistemas catalíticos que son capaces de reducir el CO₂ hasta metano mediante el empleo de hidrosilanos como agentes reductores (Esquema 2, ecuación c).¹⁰



Esquema 2

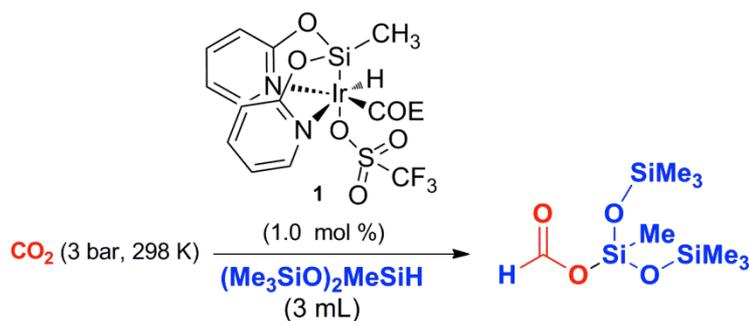
De hecho actualmente se conocen pocos ejemplos de sistemas catalíticos que permitan obtener de forma selectiva silil formiatos mediante hidrosililación de CO₂ (Esquema 1). Entre ellos se encuentran catalizadores homogéneos de rutenio,¹¹ de cobre¹² y de rodio.^{7a} En este contexto, nuestro grupo de investigación ha desarrollado recientemente el primer ejemplo de hidrosililación selectiva de CO₂ a silil formiatos empleando como precursor catalítico el complejo de iridio(III) (**1**) (Esquema 3).⁶ Esta reacción transcurre empleando el propio silano como disolvente y ha permitido la obtención en escala de gramos del correspondiente silil formiato, mediante la reducción de CO₂ con 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (HTMS). Se trata de una reacción selectiva, que transcurre eficazmente en condiciones suaves (temperatura ambiente y presión de 3 atm de CO₂) y que no genera residuos (Esquema 3).⁶

⁹ a) Eisenschmid, T. C.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1989**, *8*, 1822-1824. b) Riduan, S. N.; Zhang, Y.; Ying, J. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322-3325. c) Huang, F.; Lu, G.; Zhao, L.; Li, H.; Wang, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12388-12396.

¹⁰ a) Matsuo, T.; Kamaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362-12363. b) Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661. c) Park, S.; Bézier, D.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404-11407.

¹¹ a) Jansen, A.; Görls, H.; Pitter, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 135-138. b) Jansen, A.; Pitter, S. *J. Mol. Catal. A.* **2004**, *217*, 41-45. c) Delgmann, P.; Ember, E.; Hofmann, P.; Pitter, S.; Walter, O. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2864-2879.

¹² Zhang, L.; Cheng, J.; Hou, Z. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782-4784.



Esquema 3

2. Estado actual de la Materia

2.1. Procesos de hidrosililación de CO₂ catalizados por complejos de metales de transición.

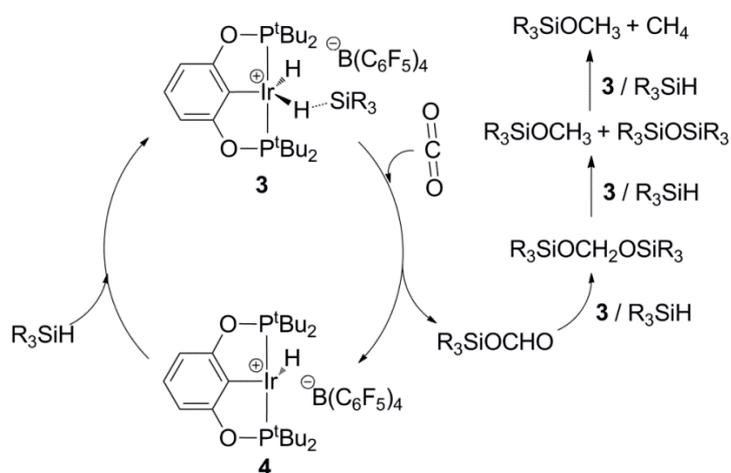
Los primeros ejemplos de procesos de hidrosililación de CO₂ catalizados por complejos de metales de transición fueron publicados de forma independiente por los grupos de investigación de Koinuma¹³ y Süß-Fink¹⁴ en 1981. Estos sistemas catalíticos empleaban catalizadores de rutenio y aunque permitían obtener selectivamente silil formiatos presentaban algunos inconvenientes como por ejemplo el hecho de que requerían trabajar con altas presiones de CO₂ y que los rendimientos de reacción eran bajos. Algunos años más tarde, en 1989, Eisenberg y Eisenschmid publicaron el primer ejemplo de hidrosililación de CO₂ catalizada por especies de iridio.^{9a} Es destacable el hecho de que esta reacción se llevó a cabo en condiciones suaves (1 atm y 298 K). Sin embargo, este proceso no es selectivo y se obtuvieron mezclas de silil formiatos junto con los correspondientes bis(silil éter), metoxi silano y siloxano. A pesar de estos interesantes resultados iniciales, llama la atención el reducido número de estudios publicados sobre procesos catalíticos de hidrosililación de CO₂.

En el año 2000, el grupo de investigación de Pitter demostró que disoluciones de complejos de rutenio(III) y HSiMe₂Ph en acetonitrilo son sistemas activos para la reducción de CO₂ al correspondiente silil formiato. En concreto el complejo *mer*-[RuCl₃(NCMe)₃] (**2**) demostró ser un precursor catalítico muy efectivo que permite la formación del correspondiente silil formiato en alto rendimiento. Sin embargo, este sistema requiere trabajar en condiciones de alta presión de CO₂ (70-88 bar).^{11c}

¹³ Koinuma, H.; Kawakami, F.; Kato, H.; Hirai, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 213-214.

¹⁴ Süß-Fink, G.; Reiner, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, C36-C38.

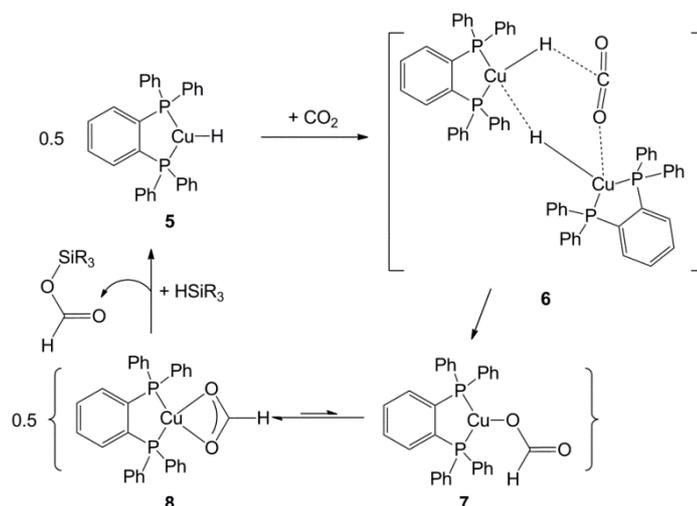
En el año 2012, el grupo de Brookhart demostró que especies de iridio(III) con el ligando POCOP (POCOP = 2,6-bis((di-*terc*-butilfosfano)oxi)fenil)) catalizaban eficazmente la reducción de CO₂ a metano empleando trialquilsilanos como agentes reductores (Esquema 4). Los productos de reacción obtenidos mediante el empleo de este tipo de catalizadores dependieron de la naturaleza del silano. Por ejemplo, el uso de silanos voluminosos produjo mezclas de CH₄, R₃SiOCH₂OSiR₃, CH₃OSiR₃ y R₃SiOSiR₃. Por el contrario, silanos menos impedidos estéricamente como HSiEt₃ o HSiPhMe₂ conducen a la formación selectiva de CH₄ junto al siloxano correspondiente.^{10c}



Esquema 4

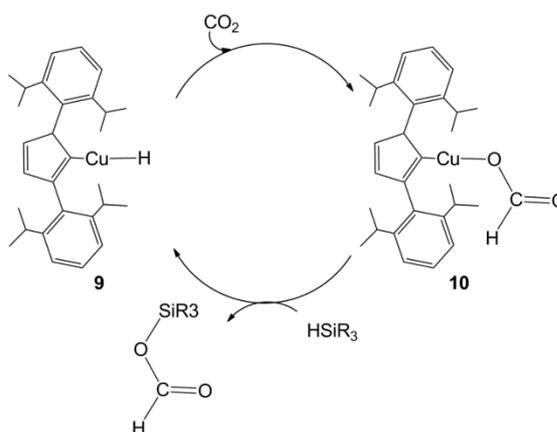
En ese mismo año, nuestro grupo de investigación demostró que especies de iridio(III) con el ligando bis(piridina-2-iloxi)metilsililo (NSiN) catalizaban eficazmente la reducción de CO₂ con hidrosilanos. Esta reacción transcurre en condiciones suaves como son 298 K y baja presión de CO₂ (1-3 bar) y en ausencia de disolvente.⁶ En este caso también se observa dependencia de los productos de reacción con la naturaleza del silano. El empleo de Et₃SiH o Me₂PhSiH como agentes reductores conduce a la formación de mezclas de productos de reacción. Sin embargo, mediante el empleo de silanos voluminosos como por ejemplo HTMS la reacción conduce selectivamente a la formación del correspondiente silil formiato (Esquema 3).⁶

También en el año 2012, el grupo de Baba publicó el que hasta la fecha es el sistema catalítico más eficaz para la hidrosililación de CO_2 .¹⁵ Se trata de un derivado hidruro de cobre(I), $[\text{CuH}(\text{dppp})]$ (**5**) (dppp = 1,2-bis(difenilfosfino)benceno) que en presencia de exceso de HSiMe_2Ph es capaz de reducir CO_2 hasta el correspondiente silil formiato en condiciones relativamente suaves (1 atm, 373 K) (Esquema 5).



Esquema 5

Estudios de cinéticos de la reacción sugieren un mecanismo de esfera externa a través del intermedio dinuclear **6** (Esquema 5).¹⁶ Es interesante señalar que complejos de cobre(I) con ligandos carbeno *N*-heterocíclicos de tipo $[\text{CuH}(\text{IPr})]$ (**9**) (IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno) también han demostrado ser catalizadores activos, aunque con una actividad menor a la manifestada por el complejo **5**, en procesos de hidrosililación de CO_2 (Esquema 6).¹²

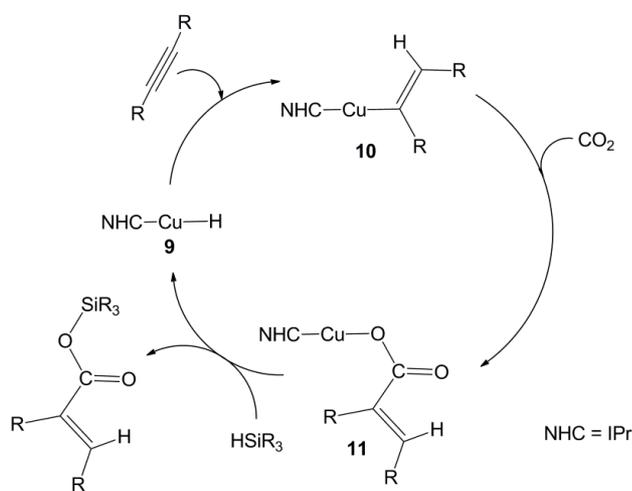


¹⁵ Motokura, K; Kashiwame, D.; Miyaji, A.; Baba, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2642-2645.

¹⁶ Motokura, K.; Kashiwame, D.; Takahashi, N.; Miyaji, A.; Baba, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10030-10037.

Esquema 6

El complejo **9** también ha demostrado ser un catalizador activo en procesos de hidrocarboxilación de alquinos utilizando CO_2 e hidrosilanos.¹⁷ El esquema 7 ilustra el mecanismo propuesto para este tipo de procesos. En dicho mecanismo, el primer paso es la inserción del alquino en el enlace Cu-H para generar la especie metal-alqueno **10** cuya reacción con CO_2 conduce a la formación del carboxilato de cobre **11** que por reacción con el silano da lugar a la formación del correspondiente silil alquenilformiato regenerándose la especie activa (Esquema 7).¹⁸



Esquema 7

2.2. Procesos de reducción de CO_2 con hidrosilanos en presencia de cantidades catalíticas de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

El ácido de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ es uno de los boranos más frecuentemente empleados en catálisis.¹⁹ Esto es debido a varias razones, como son su fuerte carácter ácido de Lewis y su demostrada actividad como catalizador ácido en varios procesos de síntesis orgánica.²⁰ Sin embargo, aunque se conocen varios ejemplos de reacciones de hidrosililación de grupos carboxílicos catalizadas por $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,²¹ este ácido de Lewis no es capaz de catalizar la hidrosililación de CO_2 por sí mismo. En este sentido, se han descrito algunos ejemplos de sistemas catalíticos eficaces en procesos de hidrosililación

¹⁷ Fujihara, T.; Xu, T.; Semba, K.; Terao, J.; Tsuji, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 523-527.

¹⁸ Fan, T.; Sheong, F. K.; Lin, Z. *Organometallics* **2013**, *32*, 5224-5230.

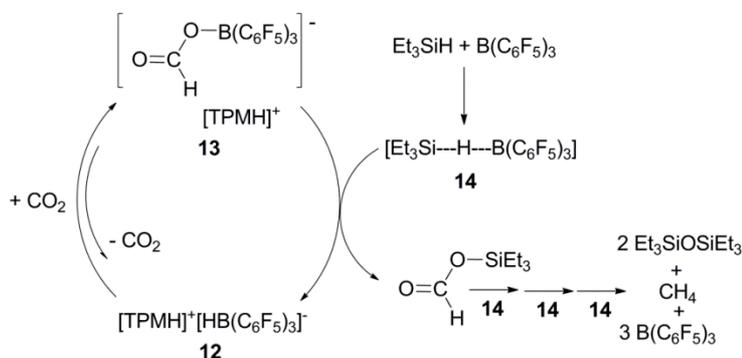
¹⁹ Erker, G. *Dalton Trans.*, **2005**, 1883-1890.

²⁰ Ishihara, K.; Yamamoto, H. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 527-538.

²¹ Ver por ejemplo Piers, W. E.; Marwitz, A. J. V.; Mercier, L. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252-12262 y referencias citadas en este trabajo.

de CO₂ en los que B(C₆F₅)₃ actúa como catalizador conjuntamente con pares frustrados de Lewis (FLP) o con complejos de metales de transición.

En este contexto, la reacción de B(C₆F₅)₃ con la cantidad estequiométrica de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP) conduce a la formación del par iónico **12** (Esquema 8), que reacciona reversiblemente con CO₂ para producir el anión formatoborato **13**. Cuando esta reacción se realiza en presencia de silano no se observa la hidrosililación de la molécula CO₂. Sin embargo, cuando se realiza la reacción en las mismas condiciones pero utilizando un equivalente adicional de B(C₆F₅)₃ se observa la conversión inmediata de **12** en **13**, junto con los correspondientes productos de reducción de CO₂ (Esquema 8).^{10b}

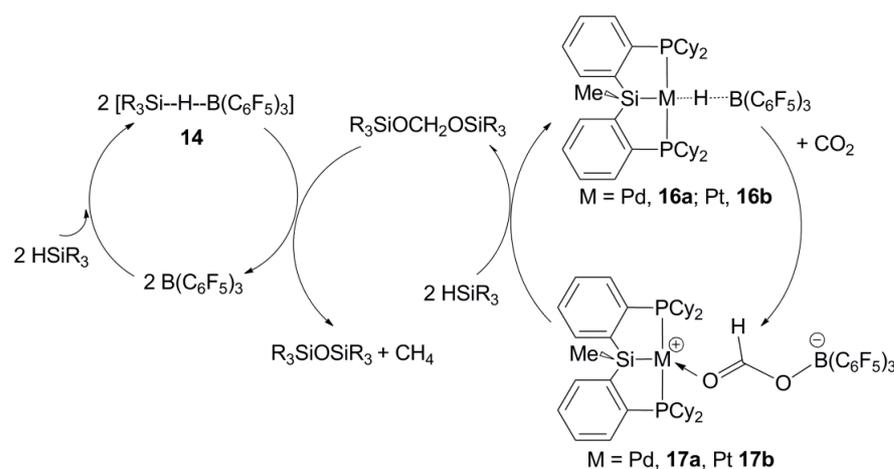


Esquema 8

Los estudios experimentales han demostrado que el paso limitante de la reacción consiste en el ataque nucleófilo del fragmento hidroborato del par iónico **12** a la molécula de CO₂ para generar el intermedio **13**. En un último paso, se produce la transferencia del catión Et₃Si⁺ de **14** al fragmento formiato de **13** lo que da lugar a la formación del correspondiente silil formiato y del par iónico **12**. Por otro lado, la reducción en tres pasos del silil formiato por reacciones sucesivas con **14** produce CH₄ y Et₃SiOSiEt₃ y regenera B(C₆F₅)₃ (Esquema 8).^{10b}

En analogía con la reacción anterior, se conocen algunos ejemplos de sistemas catalíticos en los que el borano B(C₆F₅)₃ actúa conjuntamente con complejos de metales de transición, como son: el sistema preparado por Matsuo y Kawaguchi que emplea un catión de circonio generado *in situ* que es capaz de catalizar la reducción de CO₂ con silanos para generar metano,^{10a} el par iónico [Sc(η⁵-C₅Me₅)₂][BH(C₆F₅)₃] (**15**) que cataliza la reducción de CO₂ a CH₄ mediante el empleo de silanos como agentes

reductores²² y las especies de paladio y platino [(Cy-PSIP)M--H-B(C₆F₅)₃] (M = Pd, **16a**; Pt, **16b**) que catalizan la reducción de CO₂ a metano empleando HSiMe₂Ph como agente reductor (Esquema 9).²³ La reacción de las especies **16** con CO₂ da lugar a la formación del correspondiente formatoborato **17** que reacciona con dos equivalentes de HSiR₃ para generar el correspondiente bis(silil éter) que, por reacciones sucesivas con **14**, da lugar a la formación de metano junto al correspondiente siloxano (Esquema 9). La actividad de estos sistemas catalíticos es comparable a la de los catalizadores de iridio con ligandos *pincer* publicados por Brookhart.^{10c}



Esquema 9

Recientemente, el grupo de Berke ha desarrollado un sistema catalítico formado por el complejo de renio [ReHBr(NO)(PⁱPr₃)₂] (**18**) y B(C₆F₅)₃ que ha demostrado ser activo en la hidrosililación catalítica de CO₂ con HSiEt₃ para generar Et₃SiOCH₂OSiEt₃ en un 89% de rendimiento junto a trazas de CH₃OSiEt₃ y Et₃SiOCH₂OSiEt₃. Los autores de este trabajo introducen la idea de que los hidruros de metales de transición pueden ser considerados como "isolobales" con el par de electrones libres de una base de Lewis (Figura 1). Sus resultados demuestran que los enlaces Re-H pueden actuar como una base de Lewis, en el sistema Re-H/B(C₆F₅)₃, para activar y reducir CO₂.²⁴

²² Berkerfeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Castro, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2152–2162.

²³ Mitton, S. J.; Turculet, L. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15258–15262.

²⁴ Jiang, Y.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7751–7760.

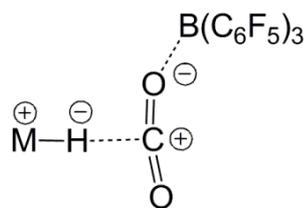


Figura 1. Representación de la interacción metal-hidruro con CO₂.

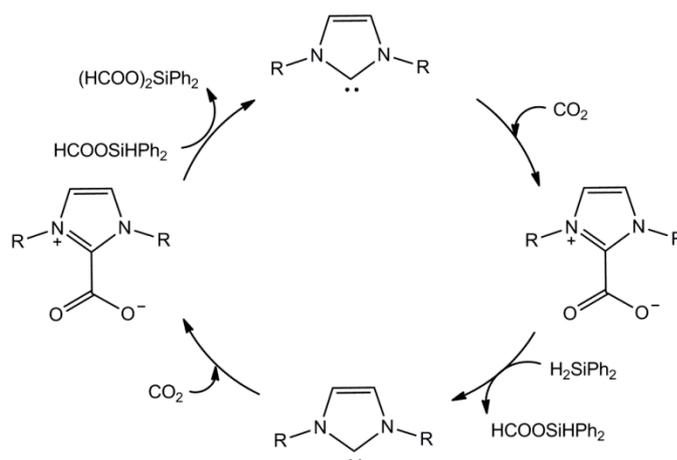
Los ejemplos anteriores incluyen reacciones que implican la participación del ácido de Lewis B(C₆F₅)₃. En relación con este tipo de reacciones, es interesante destacar que recientemente se ha publicado un ejemplo en el que un fuerte ácido de Lewis, como es [Et₂Al]⁺, cataliza la reducción del CO₂ con HSiEt₃ en C₆D₆ a 80 °C para generar CH₄ (70%) y C₆D₅CH₃ (26%).²⁵

2.3. Procesos de reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizados por compuestos orgánicos.

En la sección anterior se han descrito algunos ejemplos en los que los reactivos con un fuerte carácter electrofílico, tales como ácidos de Lewis, catalizan la hidrosililación de CO₂. En contraste, esta sección incluye ejemplos de procesos de hidrosililación de CO₂ en los que el papel de catalizador activo es jugado por una base de Lewis.

El primer ejemplo de reducción de CO₂ catalizado por una base de Lewis, tipo carbeno *N*-heterocíclico, fue publicado en 2009 por Riduan, Zhang y Ying (Esquema 10).^{9b} Los autores de este trabajo describen que el tratamiento de una disolución de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio carboxilato (IMes-CO₂) en *N,N*-dimetilformamida (DMF) con exceso de H₂SiPh₂ en atmósfera de CO₂ (1 bar, 298 K) conduce, al cabo de 24h, a la formación de (CH₃O)₂SiPh₂ y [(CH₃O)SiPh₂O]_n junto con trazas de Ph₂HSiOCH₂OSiHPh₂. La hidrólisis de los productos de reducción de CO₂ con NaOH (ac) permite la obtención de metanol con un 90% de rendimiento con respecto al silano de partida.^{10c}

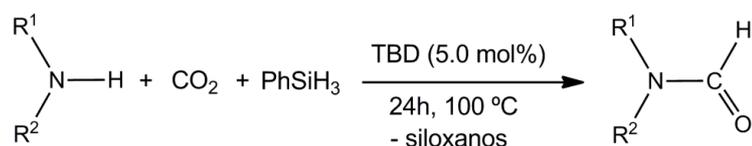
²⁵ Khandelwal, M.; Wehmschulte, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323–7326.



Esquema 10

Este tipo de organocatalizadores son relativamente activos, lo que queda reflejado en los valores obtenidos para los parámetros TON y TOF que son 1840 y 25 h^{-1} , respectivamente. Sin embargo, son considerablemente menos activos que los sistemas basados en especies de cobre con ligandos fosfina que alcanzan valores TON y TOF de 8.100 y 1.350 h^{-1} , respectivamente.²⁶

Otros nucleófilos fuertes como son bases nitrogenadas también han demostrado ser catalizadores eficaces en la hidrosililación de CO_2 . Por ejemplo, la base de Lewis 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno (TBD) cataliza la reducción de CO_2 a formamidas utilizando un amplio espectro de aminas y H_3SiPh (Esquema 11).²⁷



Esquema 11

²⁶ Riduan, S. N.; Ying, J. Y.; Zhang, Y. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1490-1496.

²⁷ a) Jacquet, O.; Das Neves Gomes, C.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 117-120. b) Das Neves Gomes, C.; Jacquet, O.; Villiers, C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187-190. c) Jacquet, O.; Das Neves Gomes, C.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934-2937.

3. Síntesis selectiva de silil formiatos mediante reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizada por complejos de iridio(III) con el ligando NSiN.

La hidrosililación catalítica de moléculas insaturadas catalizada por complejos de metales de transición es una de las aplicaciones más importantes de la Química Organometálica. Esta reacción, como su propio nombre nos adelanta, consiste en la ruptura del enlace Si-H presente en un hidrosilano y la adición del átomo de hidrógeno y del fragmento sililo resultantes a cada uno de los dos extremos de un enlace múltiple.²⁸ La hidrosililación de cetonas y aldehídos catalizada por especies de rodio e iridio es un proceso bien conocido, sin embargo aún quedan muchos puntos por aclarar en lo referente al mecanismo de este tipo de reacciones.²⁹ Un caso particular, que ya fue comentado en la introducción de este trabajo, es la reacción de hidrosililación de CO₂ para dar lugar a la formación de silil formiatos (Esquema 1). En este apartado resumimos brevemente los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación en este campo empleando el nuevo precursor catalítico **1** (Esquema 3).

3.1. Estudio mediante espectroscopia de RMN de la reacción de CO₂ con hidrosilanos en presencia de cantidades catalíticas del compuesto **1**.

El estudio de la reacción de CO₂ (1 bar) con Et₃SiH en presencia de **1** (10 mol %) en CD₂Cl₂ a 298 K indica que como primer producto de reacción se forma el derivado Et₃SiOCHO identificado fácilmente por la resonancia característica del protón del grupo formiato OCHO que aparece a δ 8.12 ppm. Al cabo de una hora de reacción se observa la aparición de una nueva resonancia a δ 5.05 ppm correspondiente a los protones OCH₂O del derivado Et₃SiOCH₂OSiEt₃. Entre las 15 y 20 horas de reacción observamos que la concentración de silil formiato permanece constante (\approx 15 %) mientras que se observa un aumento paulatino de la concentración de bis(silil éter) de 8.0 mol % a 13 mol %. Cuando todo el Et₃SiH se ha consumido (4 días) se observa que el bis(silil éter) es el producto mayoritario de la reacción junto con trazas (\approx 5 %) del correspondiente silil formiato.

²⁸ a) Roy, A. K. *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, *55*, 1 – 59. b) Marciniak, B.; Maciejewski, K. H.; Pietraszuk, C.; Pawluc, P. *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Ed: B. Marciniak), Springer, London, **2008**.

²⁹ a) Schneider, N.; Finger, M.; Haferkemper, C.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Hofmann, P.; Gade, L. H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11515-11529. b) Imao, D.; Hayama, M.; Ishikawa, K.; Ohta, T.; Ito, Y. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 366-367. c) Zheng, G. Z.; Chan, T. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 70-79. d) Ojima, I.; Kogure, T.; Kumagai, M.; Horiuchi, S.; Nakatsugawa, K. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 449-461.

La reacción de CO₂ (1 bar) con Me₂PhSiH en presencia de **1** (10 mol %) en CD₂Cl₂ a 298 K conduce en primer lugar a la formación del derivado Me₂PhSiOCHO, identificado por la resonancia característica del protón del grupo formiato OCHO, que esta vez aparece a δ 8.14 ppm. Al cabo de quince minutos, empieza a observarse la resonancia correspondiente a los protones del grupo OCH₂O del bis(silil éter) Me₂PhSiOCH₂OSiMe₂Ph (δ 5.09 ppm). Por último, alrededor de 45 minutos desde el comienzo de la reacción, se observa la aparición de un singlete correspondiente a δ 3.47 ppm correspondiente a los protones del grupo metoxi de CH₃OSiMe₂Ph. A las ocho horas del comienzo de la reacción se observa que todo el silano se ha consumido siendo los porcentajes en mol % de silil formiato, bis(silil éter) y metoxisilano 1.0 %, 22 % y 18 %, respectivamente.

La reacción de CO₂ (1 bar) con Ph₂MeSiH o Ph₃SiH en presencia de **1** (10 mol %) en CD₂Cl₂ es muy lenta. Al cabo de tres días apenas se observa la formación de trazas de silil formiato y bis(silil éter) en la reacción con Ph₂MeSiH y trazas del correspondiente silil formiato cuando se emplea Ph₃SiH como agente reductor.

Es interesante señalar que la reacción de (Me₃SiO)₂MeSiH con CO₂ (1 bar) en presencia de **1** (10 mol %) en CD₂Cl₂ a 298 K conduce de forma selectiva a la formación del correspondiente silil formiato, (Me₃SiO)₂MeSiOCHO, que al cabo de tres días es el producto mayoritario de la reacción (> 99 % de conversión).

3.2. Síntesis de (Me₃SiO)₂MeSiOCHO en escala de gramos mediante reducción catalítica de CO₂ con (Me₃SiO)₂MeSiH.

Los resultados de los estudios de la actividad catalítica de **1** en procesos de hidrosililación de CO₂ descritos en el apartado anterior indican que mediante el empleo del silano adecuado el complejo **1** puede catalizar la reducción selectiva de CO₂ a silil formiato en condiciones suaves. Los resultados de los experimentos realizados en tubo de RMN son reproducibles cuando se realiza esta reacción en escala de gramos en un reactor de presión tipo *Fisher Porter*.

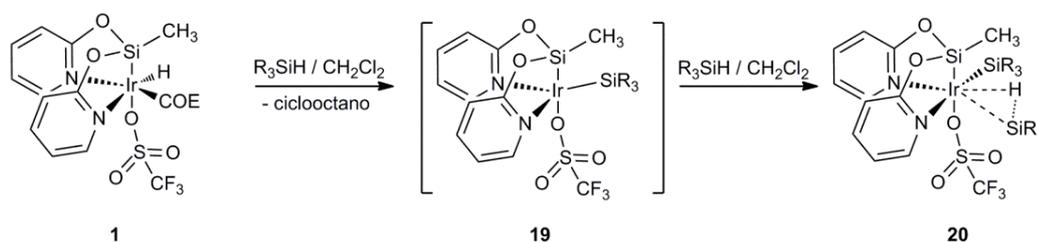
El tratamiento de HMTS con CO₂ (3-8 bar, 298 K) en presencia de una cantidad catalítica de **1** (1.0 mol %) permite obtener cuantitativamente al cabo de 6 días (3 días cuando se aumenta la concentración de **1** a 10 mol %) el silil formiato (Me₃SiO)₂MeSiOCHO que se aisló como un aceite amarillo con un rendimiento del

90% después de la purificación. El nuevo compuesto ha sido caracterizado mediante espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$.⁶

Asimismo, el tratamiento de Et_3SiH con CO_2 (3-8 bar, 298 K) en presencia de una cantidad catalítica de **1** (1.0 mol %) en las mismas condiciones conduce a la formación de un aceite amarillo que se caracterizó mediante espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ como una mezcla en proporción 40/60 de Et_3SiOCHO y $\text{Et}_3\text{SiOCH}_2\text{OSiEt}_3$.³⁰

3.3. Propuesta de mecanismo de reacción.

Con el objetivo de obtener información sobre el mecanismo de reacción se realizaron cálculos teóricos a nivel DFT. De acuerdo con los resultados experimentales^{6,31} es razonable proponer que el ciclo catalítico comienza por la coordinación de silano a la especie activa **19**, generada *in situ* por reacción del precursor **1** con un equivalente de silano (Esquema 12), dando lugar a la formación del intermedio **20**.³¹ La estructura optimizada del complejo **20** muestra que la distancia de enlace Si-H es 1.872 Å, que corresponde a lo que cabría esperar para una interacción de tipo $\text{Ir}-\eta^2\text{-(Si-H)}$.³²



Esquema 12

La Figura 2 representa el perfil energético de la ruta más favorable que hemos encontrado para explicar la reacción del complejo **20** con CO_2 . Un primer paso, implica la interacción del ligando triflato con una molécula de silano mediante el estado de transición **TS-1** (Figura 2). La transferencia del grupo sililo del fragmento $\text{Ir}-\eta^2\text{-(Si-H)}$ a uno de los oxígenos terminales del ligando triflato y la formación de un enlace Ir-H da lugar a la formación del intermedio **21**. La energía de activación observada para este

³⁰ Fernández-Alvarez F.J. manuscrito en preparación

³¹ Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; Polo, V.; Lalrempuia, R., Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem*, **2014** submitted.

³² Lin, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 239-245.

proceso es de $18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. En un siguiente paso, se produce la activación de la molécula de CO_2 mediante un mecanismo de esfera externa. Habiéndose encontrado para este paso un estado de transición, **TS-2**, que explica la transferencia del ligando hidruro coordinado al metal y del fragmento sililo enlazado al triflato a los átomos de carbono y oxígeno de la molécula de CO_2 de modo concertado a través de un ciclo de ocho miembros (véase la Figura 2). La energía de activación de este proceso es de $16.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este paso puede ser descrito como una doble transferencia a partir del fragmento H-Ir-triflato-SiMe₃ presente en el estado de transición **TS-2** al de dióxido de carbono resultando en la formación del complejo **22** a partir del cual, por reacción con una molécula de silano, se puede liberar el silil formiato regenerándose la especie activa **20**.

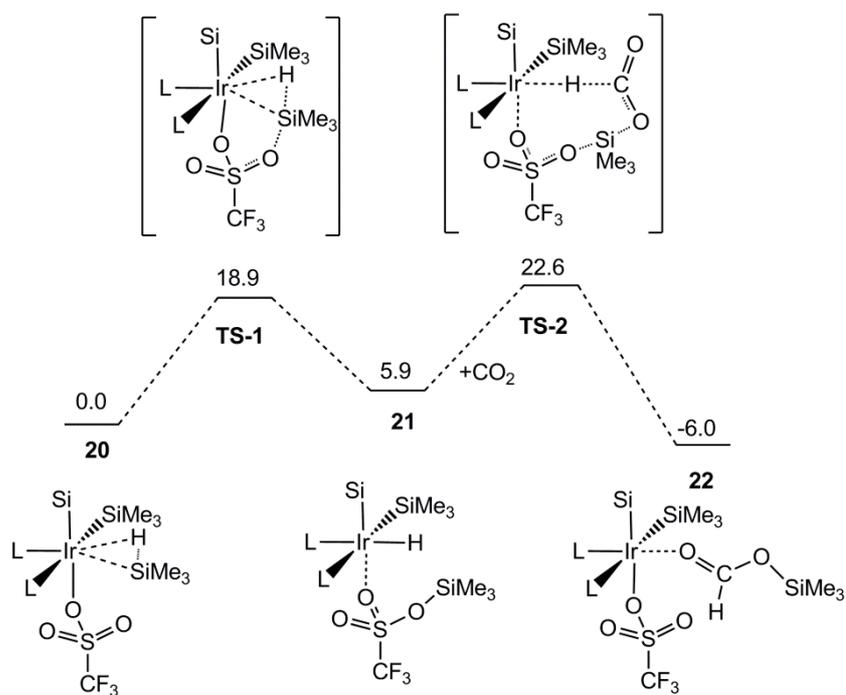


Figura 2. Perfil energético de la reacción de **20** con CO_2 . Energía relativa en kcal mol^{-1} .

4. Conclusiones

La hidrosililación catalítica de CO_2 es un proceso químico termodinámicamente favorecido que podría ser potencialmente aplicado en transformaciones a gran escala. Los primeros ejemplos de sistemas catalíticos estudiados empleaban como catalizadores

complejos rutenio e iridio, actualmente, se conocen ejemplos de otros catalizadores efectivos en procesos de hidrosililación de CO_2 , incluyendo especies de metales de transición que actúan solas o en colaboración con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, así como organocatalizadores. Hasta el momento, los sistemas catalíticos más eficaces son aquellos que emplean complejos de cobre(I) como catalizadores.

De acuerdo con los ejemplos ilustrados en esta revisión los diferentes tipos de sistemas catalíticos conocidos hasta la fecha se pueden clasificar en tres categorías generales i) complejos de metales de los últimos grupos de transición, ii) sistemas que implican el uso de ácidos de Lewis, comúnmente $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y iii) catalizadores orgánicos. La primera categoría ha sido la más estudiada siendo los catalizadores basados en complejos de cobre(I) con ligandos tipo fosfano los más activos hasta el momento. En cualquier caso, el reciente descubrimiento de organocatalizadores activos parece ser bastante prometedor.

Los sistemas catalíticos incluidos en la primera categoría se fundamentan en complejos de metales de los últimos grupos de transición con ligandos de gran carácter dador como son tipo fosfano, bases nitrogenadas o carbenos *N*-heterocíclicos. En este grupo de catalizadores, como regla general, la especie activa contiene un enlace metal-hidruro que actúa como base de Lewis interaccionando con el átomo de carbono de la molécula de CO_2 . Los mecanismos, propuestos para este tipo de procesos son bien de esfera externa o interna, aunque el primer caso, parece ser el predominante. Por ejemplo, en el caso de complejos de iridio los mecanismos son de esfera externa mientras que los catalizadores de cobre preferentemente siguen mecanismos de esfera interna. Vale la pena señalar que el uso de ligandos con fuerte carácter dador, incrementa el carácter nucleófilo del ligando hidruro, facilitando el proceso de activación de CO_2 .

La segunda categoría incluye ejemplos de reacciones en las que pares iónicos, o bien, complejos de Zr, Sc, Pd, Pt o Re actúan junto con un ácido de Lewis tal como $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, como catalizadores eficaces en procesos de hidrosililación CO_2 . Sorprendentemente, $[\text{AlEt}_2]^+$, un fuerte ácido de Lewis, cataliza por sí solo la hidrosililación de CO_2 con HSiEt_3 .

Curiosamente, no sólo ácidos de Lewis, sino también bases de Lewis tales como carbenos tiene un gran potencial como organocatalizadores para la reducción catalítica de CO₂ con hidrosilanos.

En resumen, podemos concluir que la hidrosililación CO₂ es una reacción prometedora y potencialmente aplicable para la reducción de CO₂ a escala industrial. En cualquier caso, el producto inicial de reacción, silil formiato, es interesante en sí mismo o como intermedio hacia la preparación de otras sustancias orgánicas de mayor valor económico como son el ácido fórmico, CH₄, CH₃OH y formamidas. Los resultados resumidos en este trabajo son alentadores y muestran que este tipo de reacciones catalíticas tienen un gran potencial. Los futuros avances en este campo de investigación permitirán una mejor comprensión de los mecanismos de hidrosililación de CO₂ y por tanto el desarrollo de sistemas catalíticos más eficientes.

5. Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a los Profesores Luis Oro y Jesús Pérez Torrente por su apoyo constante. Al doctor Víctor Polo por la realización de los estudios teóricos. A los doctores Ralte Lalrempuia y Karin Garcés por la realización de parte del trabajo experimental aquí presentado. Al doctor Manuel Iglesias por su colaboración en el diseño del ligando. Y finalmente a todos los miembros del grupo de investigación “*Catálisis Homogénea por Compuestos Organometálicos*” de la Universidad de Zaragoza-CSIC.

Asimismo agradezco el apoyo financiero recibido del MINECO/FEDER (proyectos CONSOLIDER INGENIO-2010 MULTICAT CSD2009-00050 y CTQ2011-27593) y de la DGA/FSE (grupo E07).

