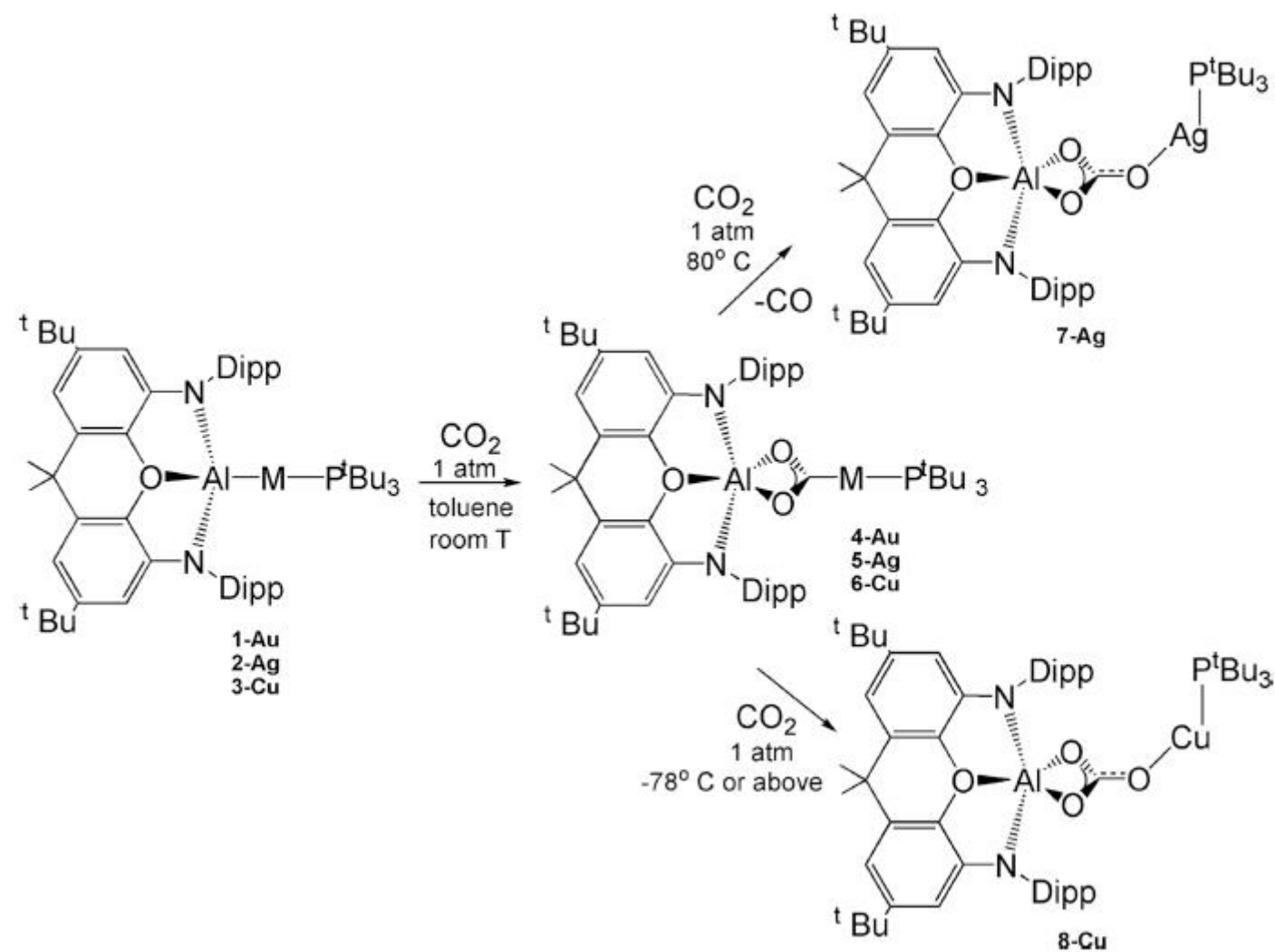


Mechanistic Study of Alkyne Insertion into Cu–Al and Au–Al Bonds: A Paradigm Shift for Coinage Metal Chemistry

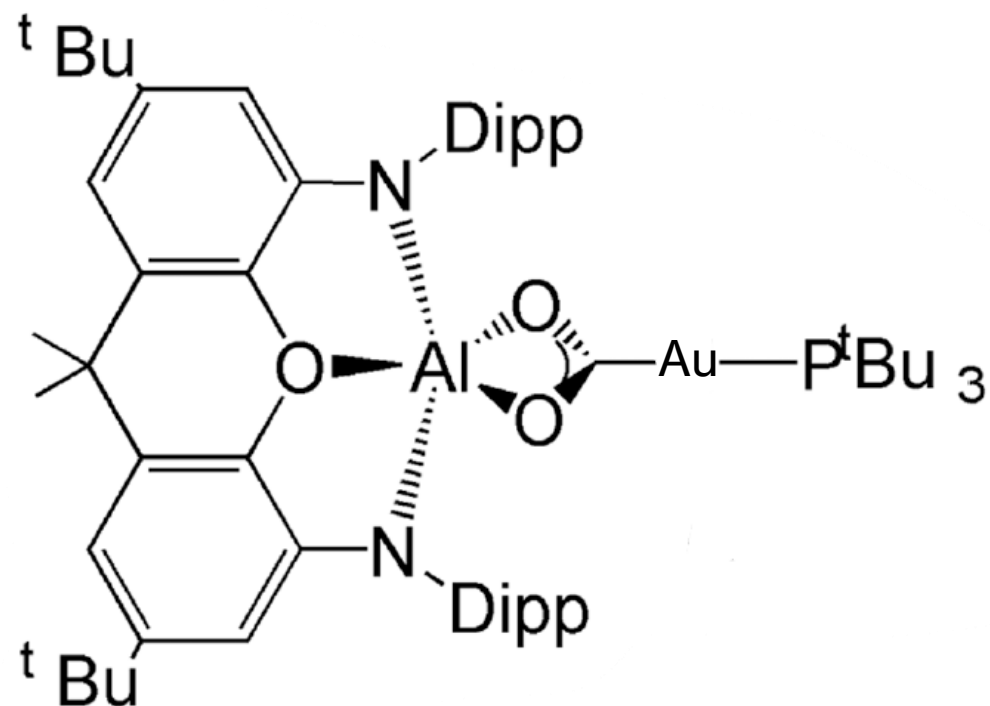
Diego Sorbelli,* Leonardo Belpassi,* and Paola Belanzoni*

- La inserción de CO₂ en los enlaces M–Al (M = Cu, Ag, Au) de complejos de aluminio depende de la naturaleza del metal del grupo 11.
- El producto de la inserción de dióxido de carbono es estable para reacciones posteriores en el complejo de oro
- Para el de plata el producto de inserción conduce al complejo de carbonato correspondiente
- Y con el cobre procede rápidamente a la formación de carbonato incluso a bajas temperaturas.



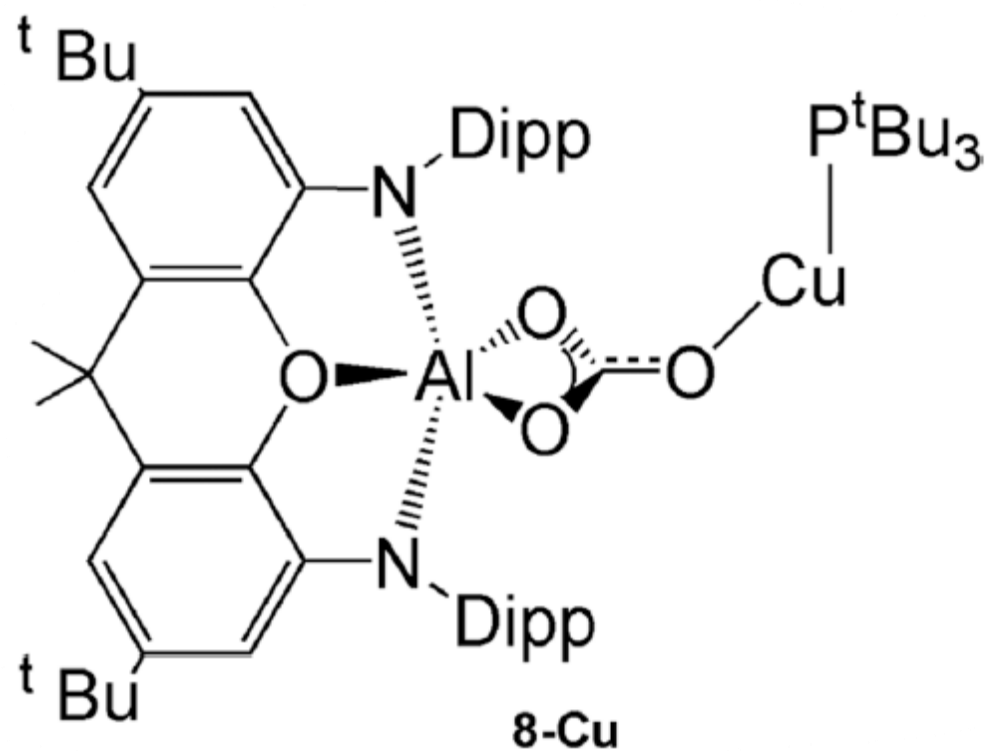
¿Por qué sucede esto?

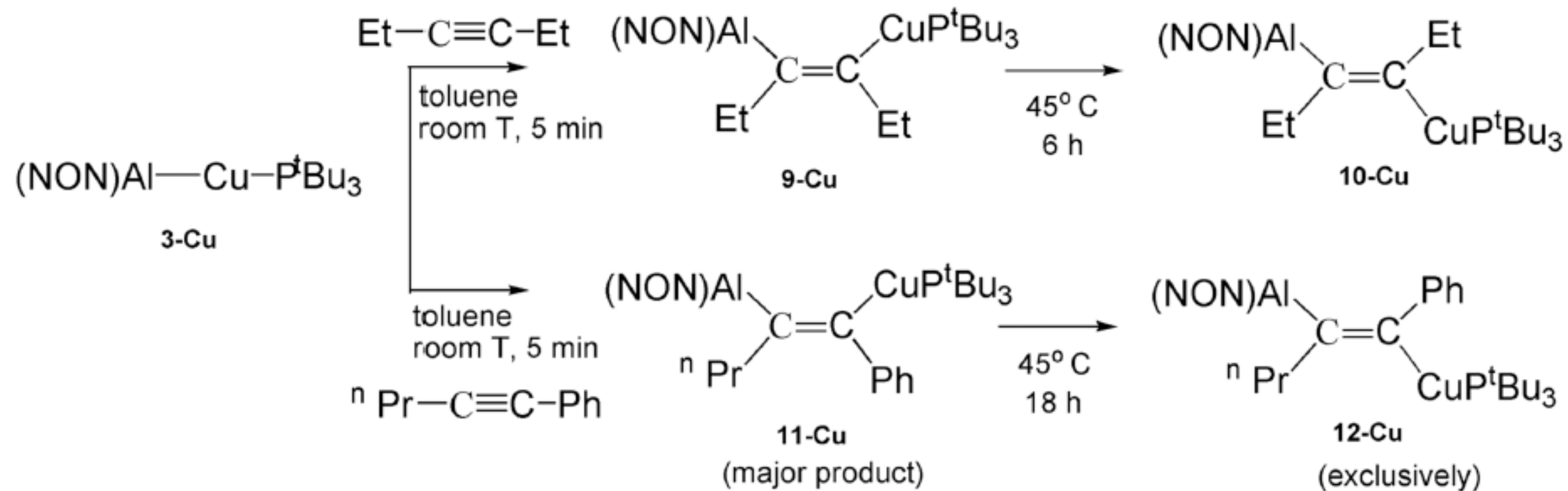
- Para el complejo de Au, hemos demostrado que el comportamiento nucleofílico del enlace Au–Al, que comparte electrones y está débilmente polarizado, combinado con Al actuando como electrófilo, es la fuerza impulsora para la reactividad de inserción de CO₂ que ocurre a través de un mecanismo radical cooperativo
- Se ha demostrado que la interacción principal en el proceso de inserción de CO₂ es la donación de electrones desde el enlace σ Au–Al hacia el LUMO del CO₂, asistida por una interacción secundaria donde ocurre la donación de electrones desde el HOMO del CO₂ hacia el centro de Al (principalmente un orbital 3pz vacío).



¿Por qué sucede esto?

- Analizando el enlace Cu–Al en el complejo, se ha encontrado que tiene una naturaleza de compartición de electrones análoga al complejo de oro, sin embargo, con una ligera polarización Cu(δ^+)–Al(δ^-) que puede conducir a diferencias sutiles en su reactividad.



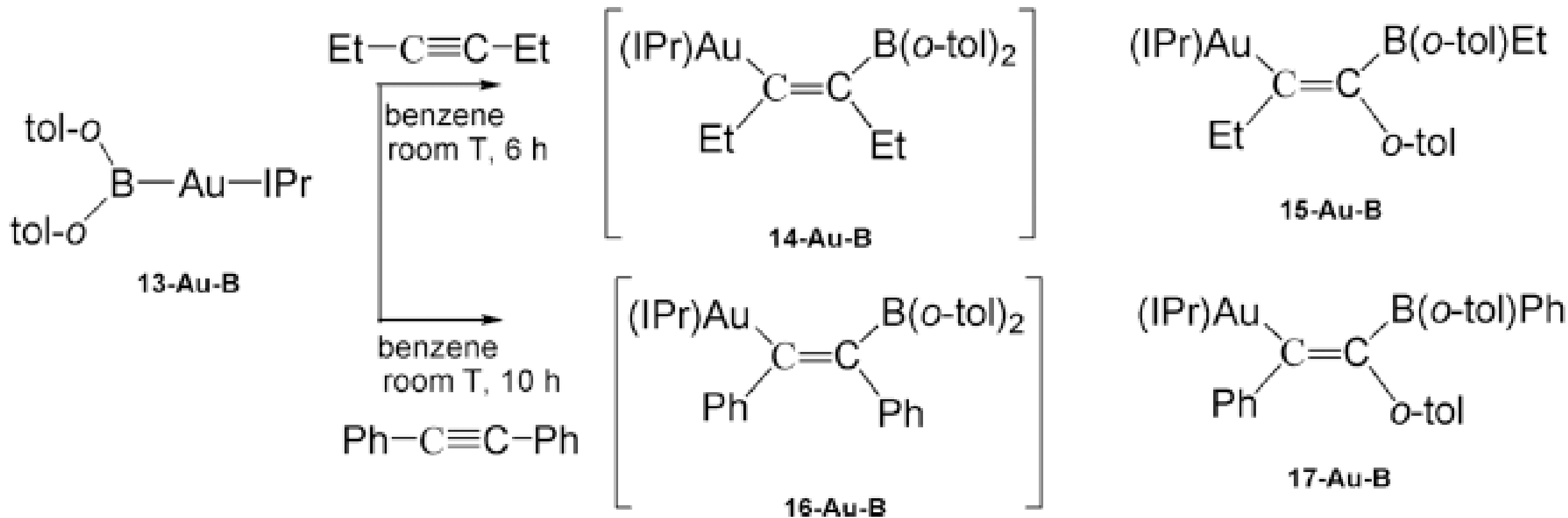


Análogo a esto

McManus, C.; Crumpton, A. E.; Aldridge, S. Alkyne Insertion into Cu–Al Bonds and Selective Functionalization to Form Copper

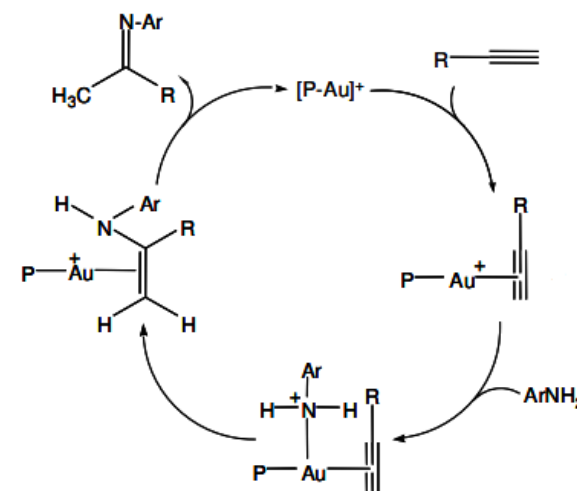
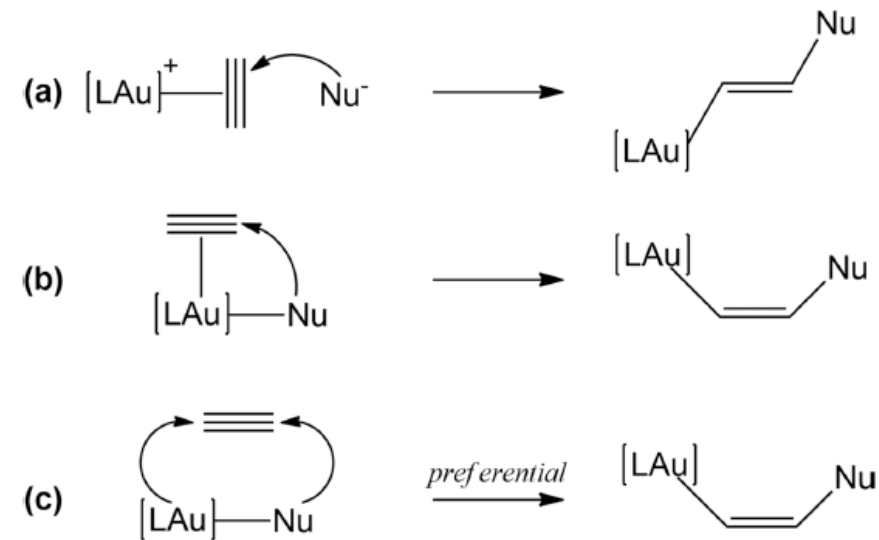
Acyl Compounds. *Chem. Commun.* 2022, 58, 8274–8277.

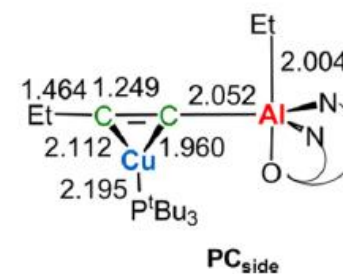
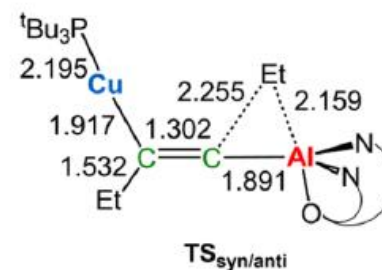
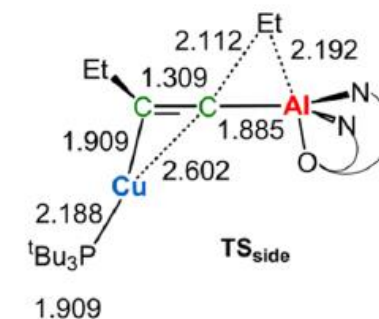
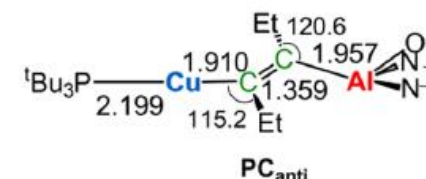
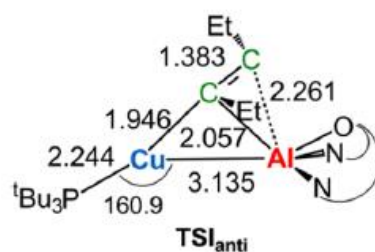
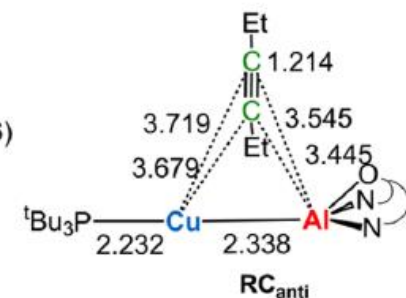
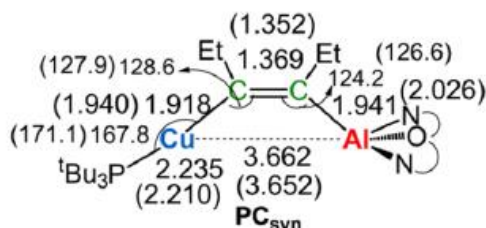
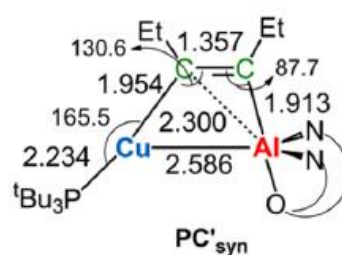
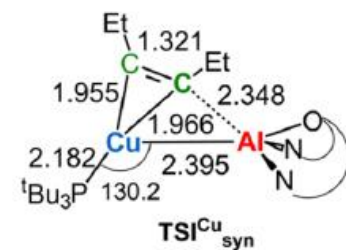
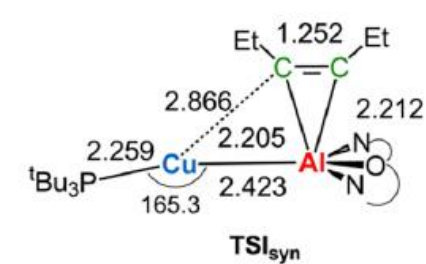
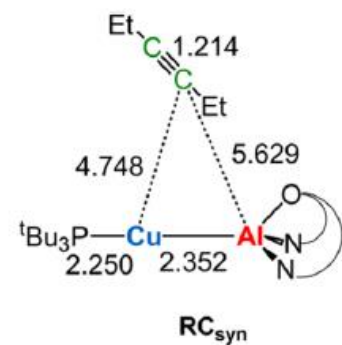
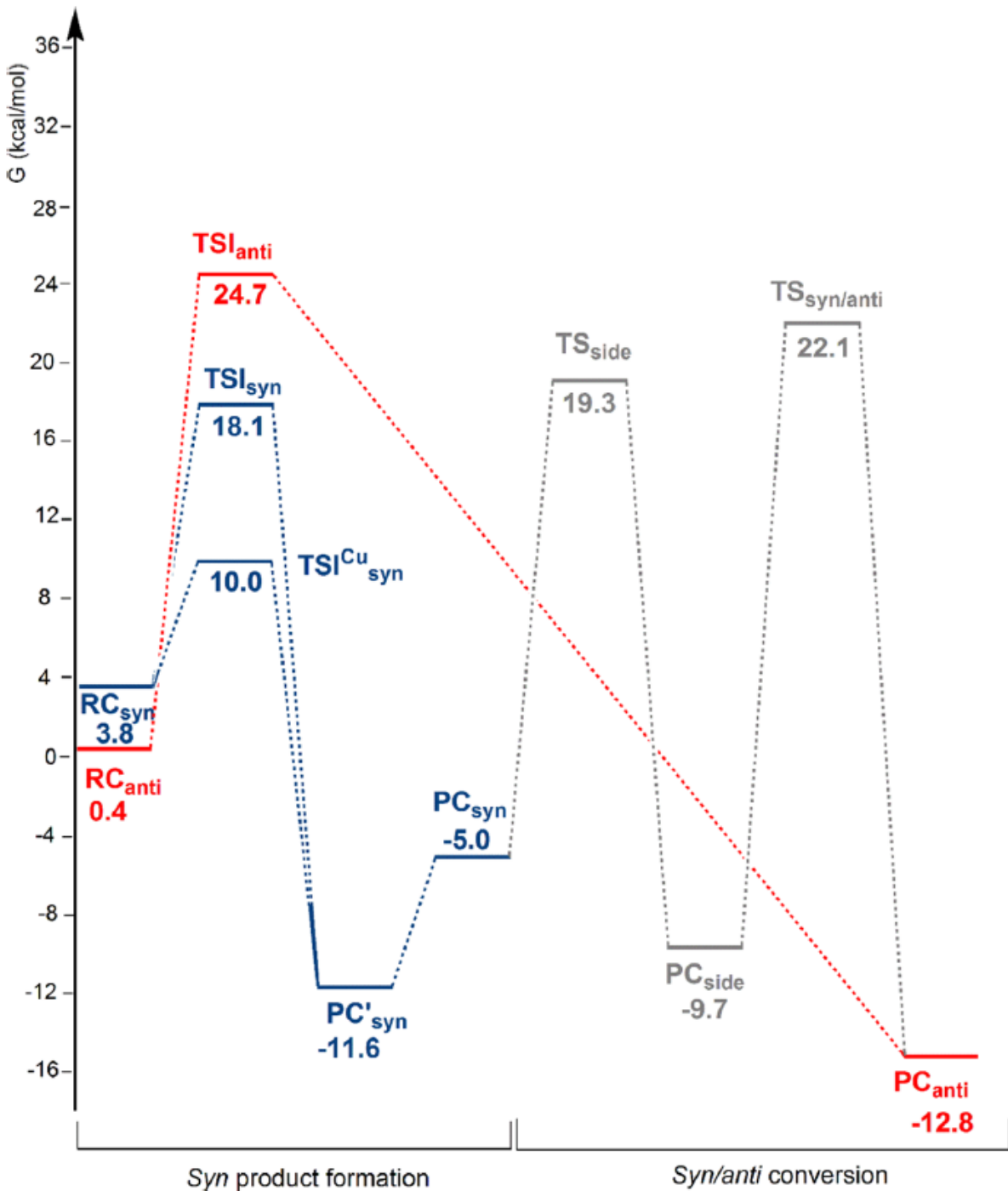
- Se ha informado experimentalmente sobre la inserción interna de alquinos en el enlace Cu–Al del complejo de cobre–aluminilo, produciendo compuestos de cobre(alquenil)aluminilo que poseen diferentes reactividades en las dos funciones M–C derivadas.
- El complejo 3-Cu es capaz de controlar la naturaleza de los alquenos dimetilados formados (sin o anti), con isómeros sin accesibles a través de un control cinético con alta selectividad y isómeros anti aislables a través de un control termodinámico.



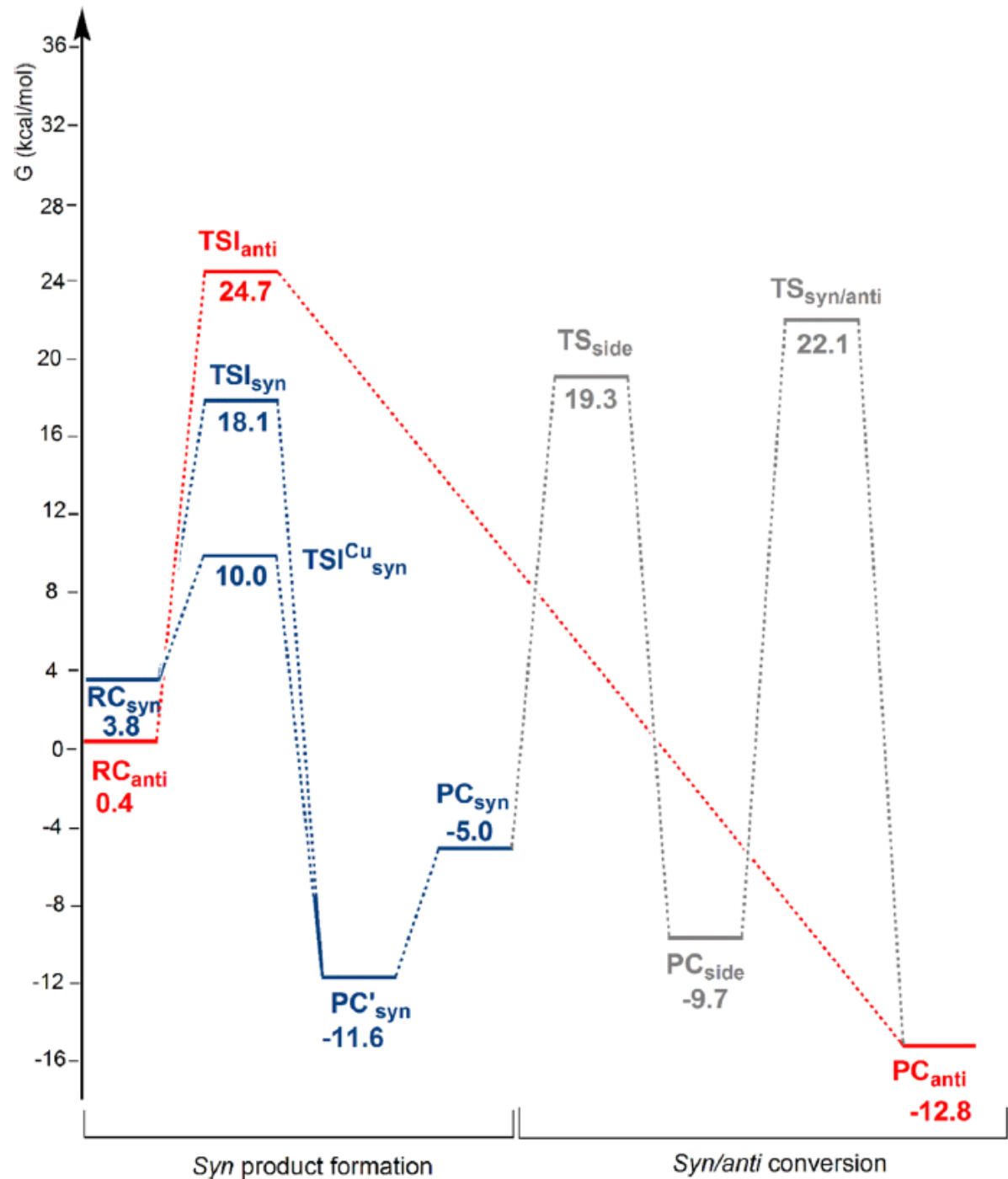
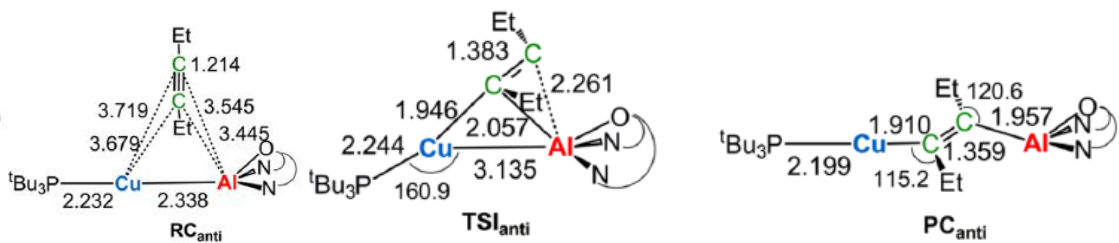
- Se han reportado experimentalmente complejos de oro-boryl estrictamente relacionados que insertan alquinos en enlaces Au-B.
- Yamashita et al. reportaron muy recientemente una isomerización de un complejo de oro cis-(2-borilalquenil) mediante un cambio retro-1,2-metalato, donde el primer paso es la inserción sin de un alquino interno en el enlace Au-B del complejo de oro boryl.

- La mayoría de las reacciones en las que están involucrados los catalizadores de oro pueden clasificarse como adiciones nucleofílicas a un enlace insaturado de carbono-carbono
- Es notable que el ataque nucleofílico ocurre comúnmente en el complejo π Au-CC anti al oro, dando como resultado un complejo organogold con disposición trans del nucleófilo y el centro de oro mecanismo de esfera externa (a)
- Se ha propuesto que el ataque nucleofílico involucra la coordinación del nucleófilo al oro y la inserción *syn* enlace del sustrato en el enlace Au-Nu, lo que conduce a intermediarios vinilo oro cis

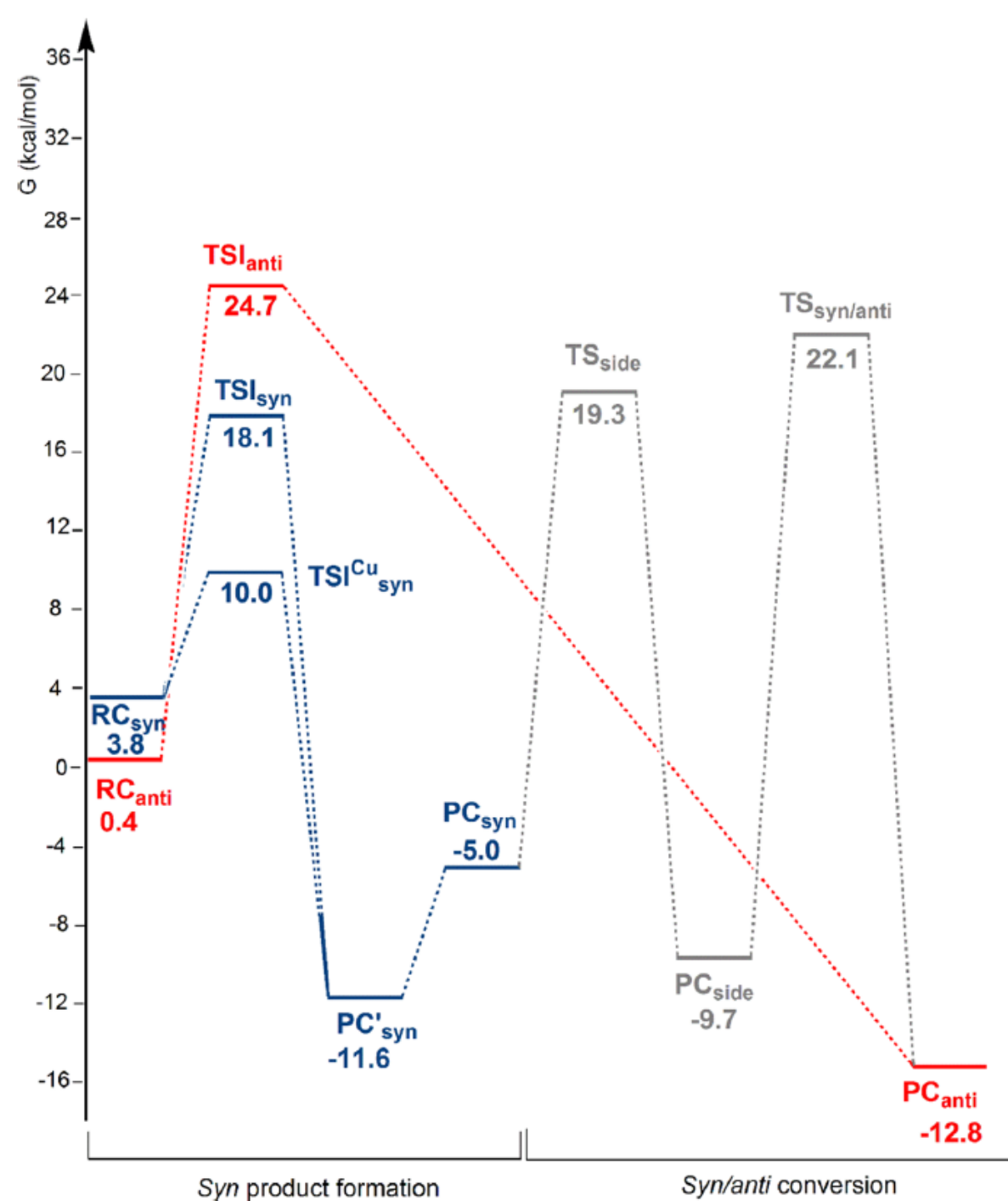
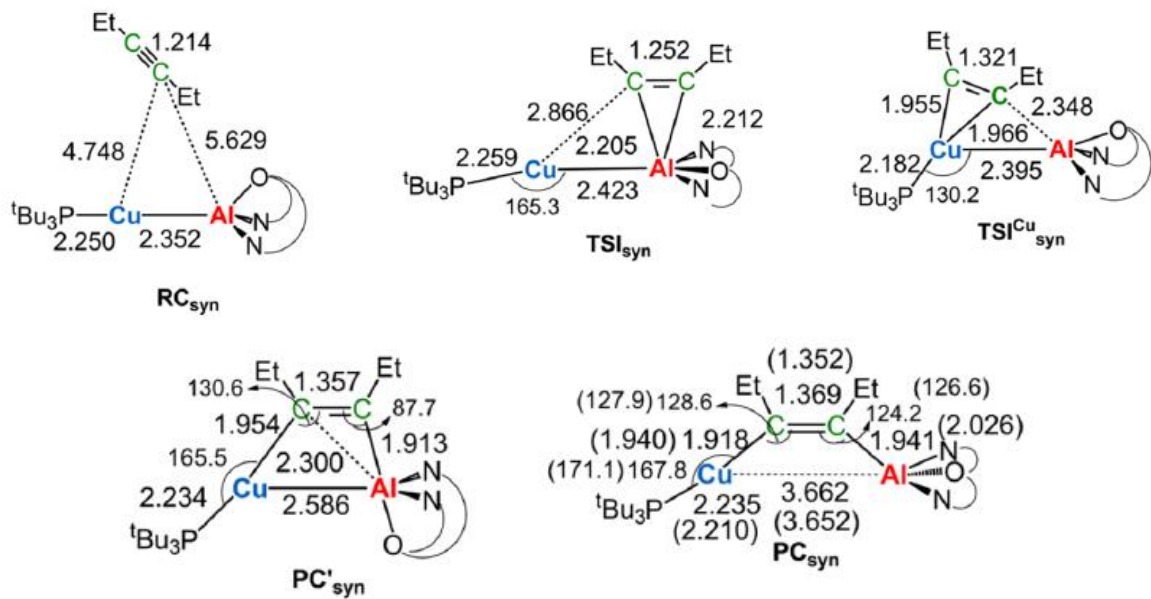




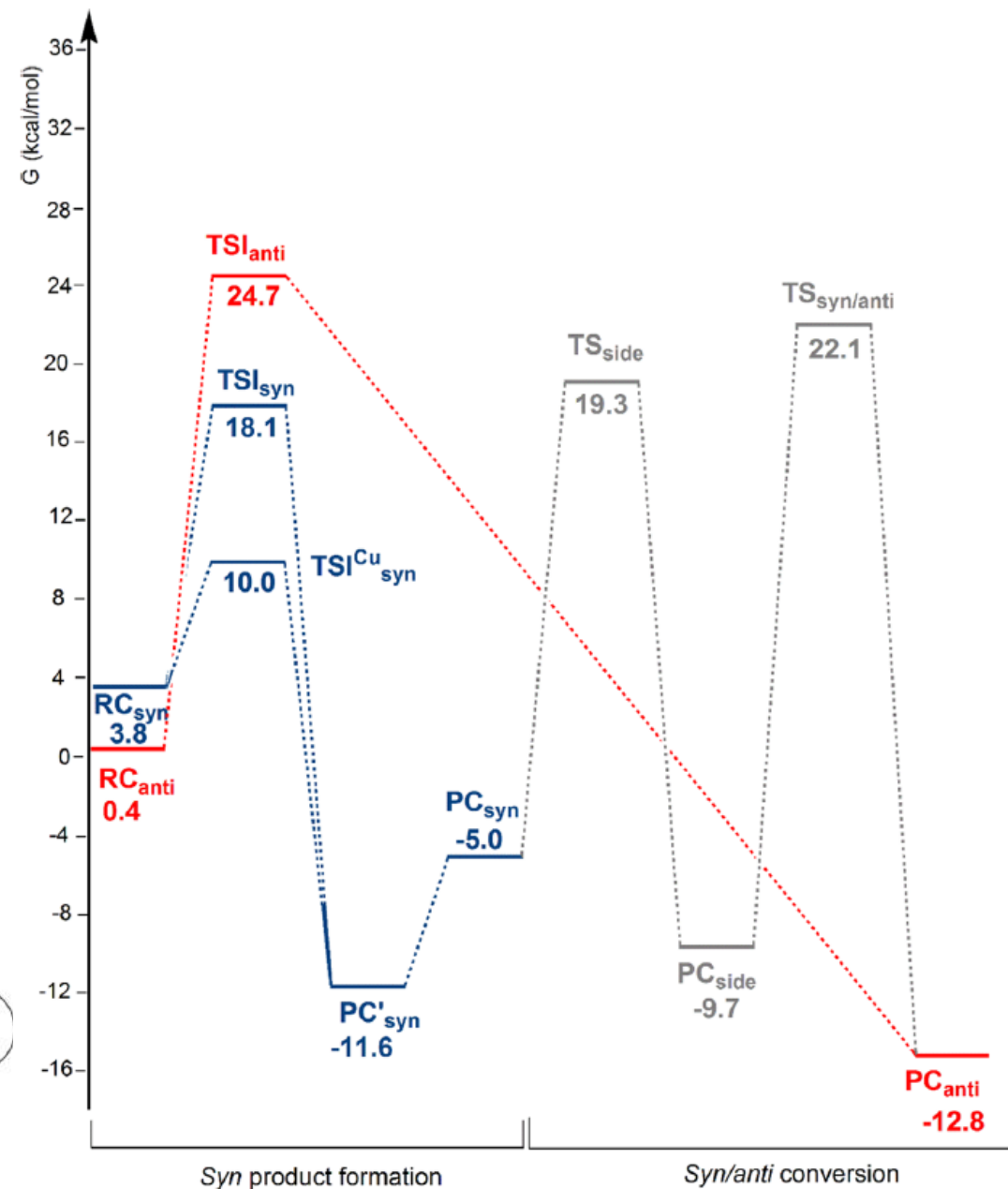
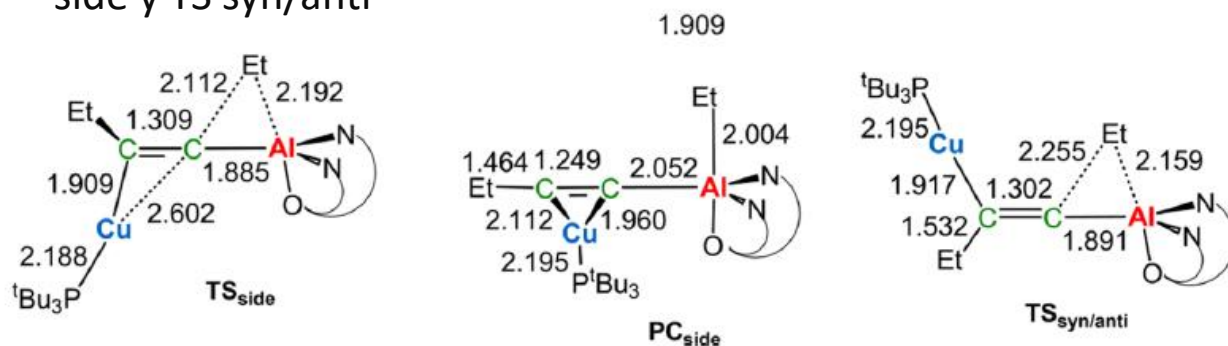
- A partir del complejo de reactivo RC anti, donde el sustrato triple enlace CC está orientado perpendicular al enlace Cu–Al, la inserción del alquino ocurre con una barrera de energía libre de activación $\Delta G^\ddagger = 24.3$ kcal/mol (a través de TSI anti) que conduce directamente a la formación del producto de inserción anti (PC anti) (perfil de línea roja).

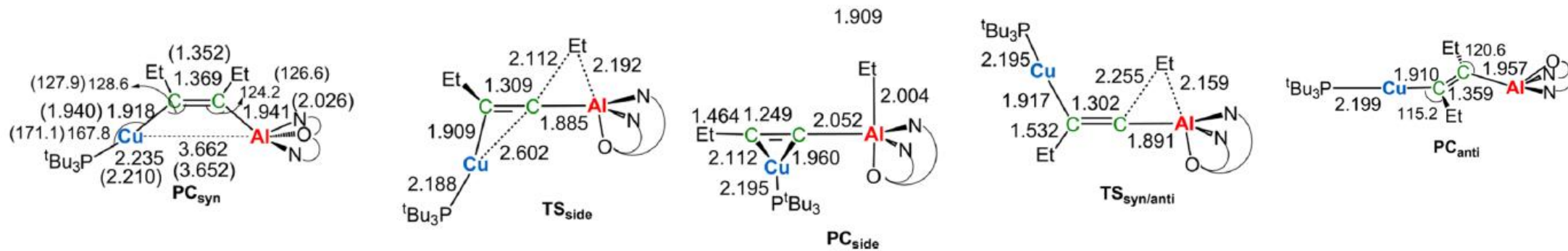


- El complejo de reactivo RC syn, con el triple enlace CC paralelo al enlace Cu–Al, permite la inserción del alquino (perfiles de línea azul), que ocurre tanto en el Al como en el Cu (a través de TSI syn Cu, $\Delta G^\ddagger = 6.2$ kcal/mol), y conduce a una especie intermedia estable PC' syn, que, al estirar el enlace Cu–Al, produce un producto de inserción sin menos estable (PC syn, $\Delta G = -5.0$ kcal/mol). Este mecanismo de reacción está en buen acuerdo con el hallazgo experimental de que la formación de los alquenos dimetalados sin es controlada cinéticamente



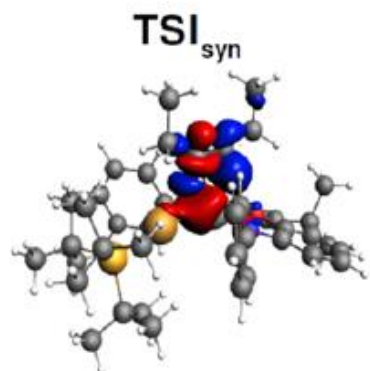
- Se ha propuesto que la interconversión de PC syn a PC anti ocurre a través de una migración de C a Al de un grupo Et basado en la especie (NON)AlEt aislada y caracterizada estructuralmente, y en analogía con la reactividad del compuesto de oro borilo reportado por Yamashita et al. El acceso al alqueno dimetilado anti ha sido investigado a través de un proceso de dos pasos mediante estados de transición TS side y TS syn/anti





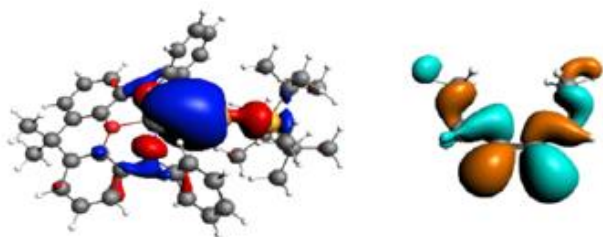
- Estos resultados indican que el paso que determina la velocidad es la isomerización de PC_{side} a PC_{anti}, lo cual es consistente con las condiciones experimentales más exigentes (calentamiento a 45 °C durante 6 horas) necesarias para acceder al producto de inserción anti.

(a)



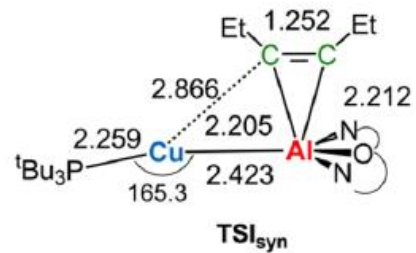
$$\Delta E_{oi}^1 = -55.3 \text{ kcal/mol}$$

(d)

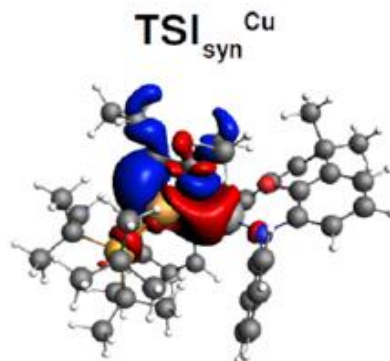


HOMO
^tBu₃PCuAl(NON)

LUMO
alkyne

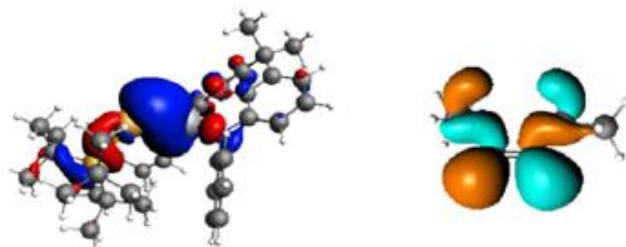


(b)



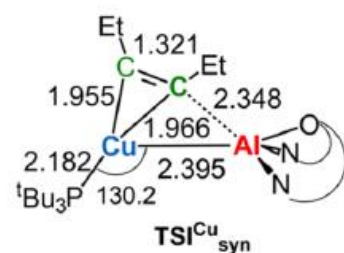
$$\Delta E_{oi}^1 = -140.4 \text{ kcal/mol}$$

(e)

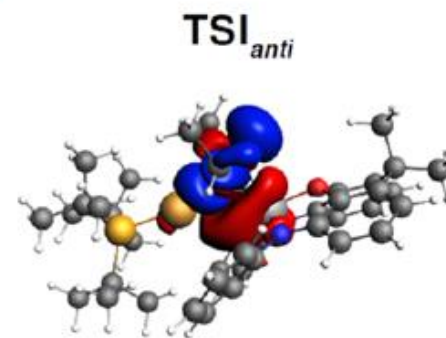


HOMO
^tBu₃PCuAl(NON)

LUMO
alkyne

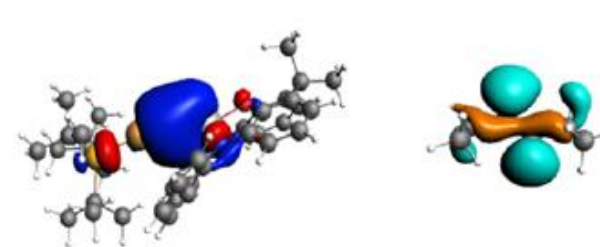


(c)



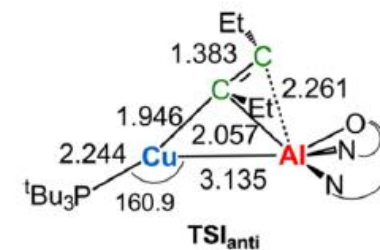
$$\Delta E_{oi}^1 = -180.7 \text{ kcal/mol}$$

(f)



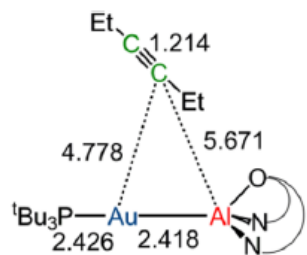
HOMO
^tBu₃PCuAl(NON)

LUMO
alkyne

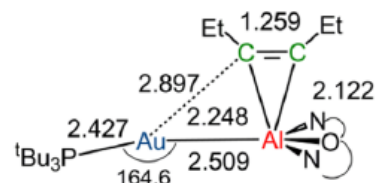


- La inserción del alquino no ocurre ni con un mecanismo de esfera externa ni de esfera interna, sino más adecuadamente a través de un mecanismo tipo radical que depende de un enlace Cu–Al nucleofílico como fuerza motriz y el modo de reactividad encontrado previamente para los complejos oro–aluminilo con CO₂ (es decir, una reactividad cooperativa tipo radical) emerge aquí como un paradigma más general

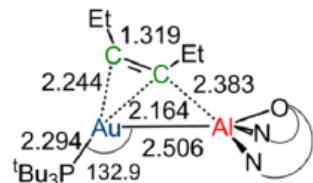
		PC_{syn}	PC_{syn}'	PC_{anti}
ΔE_{prep}	[^tBu₃PCu]·	0.7	0.8	0.5
	[Al(NON)]·	1.8	7.2	0.3
	[EtCCEt]	74.2	61.0	52.2
	Sum	76.7	69.0	53.0
ΔE_{int}		-178.9	-175.9	-159.9
ΔE		-102.2	-106.9	-106.9
<hr/>				
ΔE_{prep}	[^tBu₃PCu]⁺	3.6	2.8	2.0
	[Al(NON)]⁻	8.7	13.9	8.4
	[EtCCEt]	74.2	61.0	52.2
	Sum	86.5	77.8	62.6
ΔE_{int}		-218.1	-214.1	-198.9
ΔE		-131.6	-136.3	-136.3



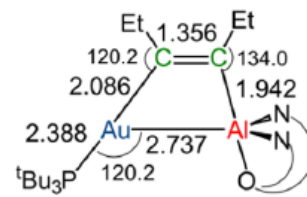
RC_{syn}



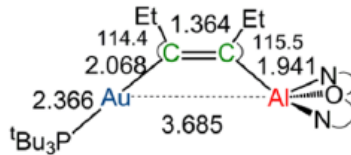
TSI_{syn}



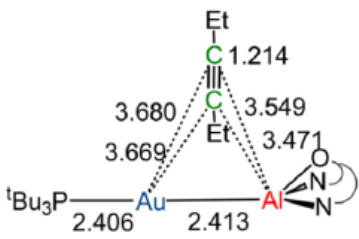
$TSI_{Au_{syn}}$



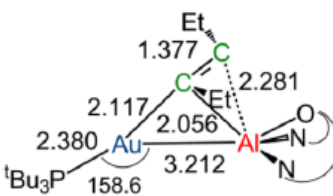
PC'_{syn}



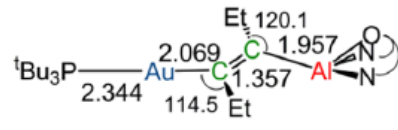
PC_{syn}



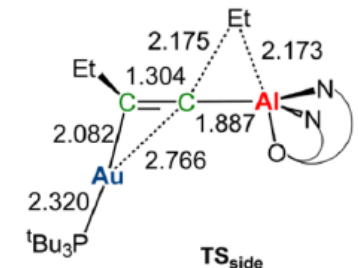
RC_{anti}



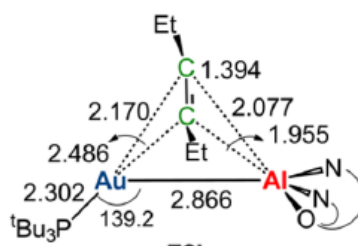
TSI_{anti}



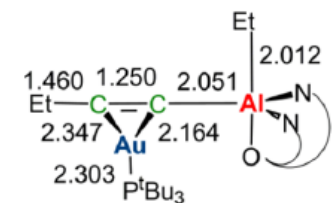
PC_{anti}



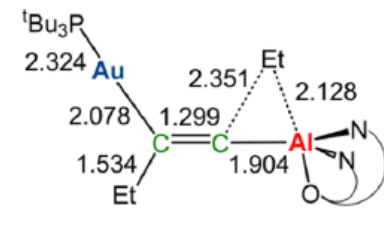
TS_{side}



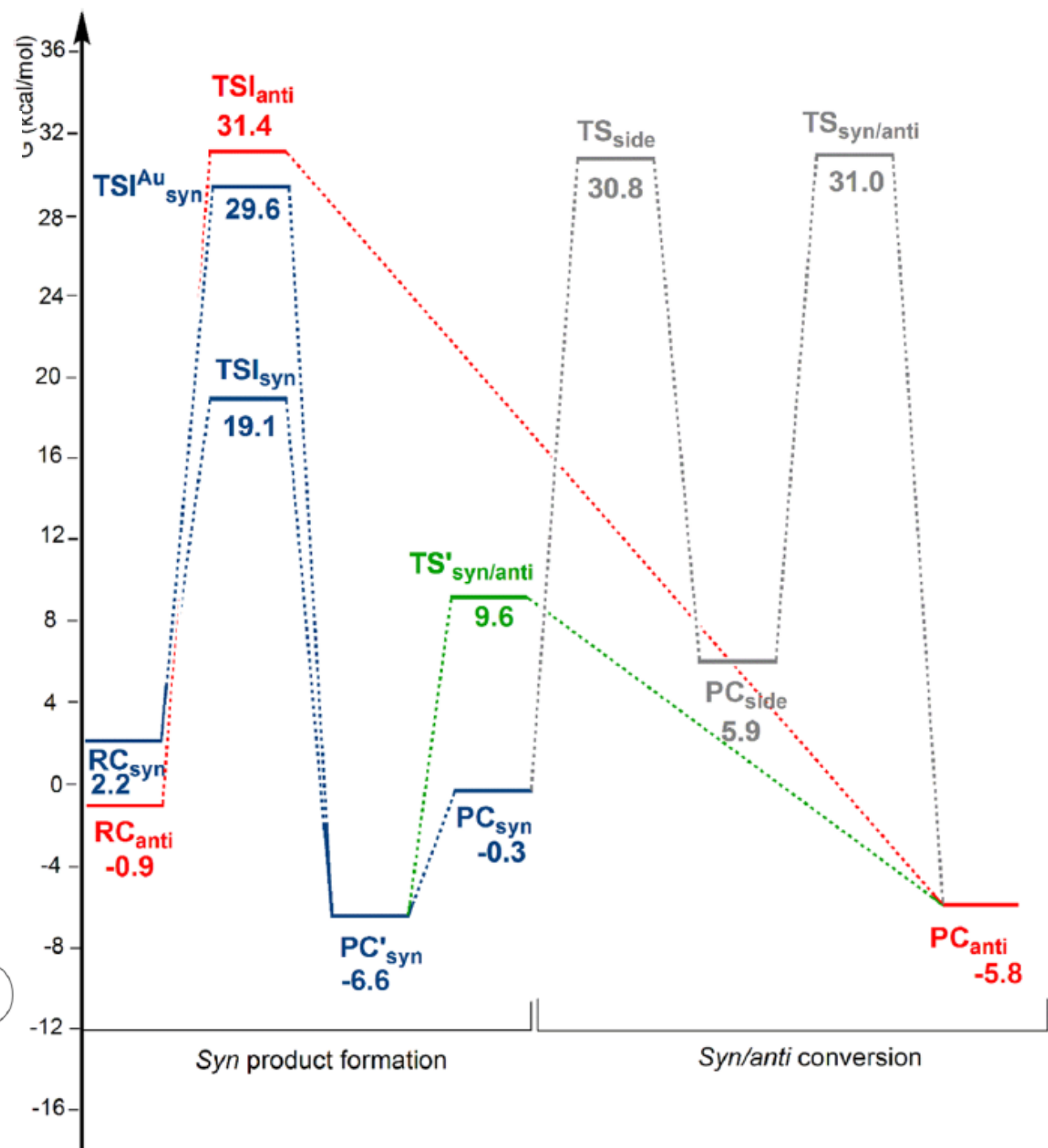
$TS'_{syn/anti}$

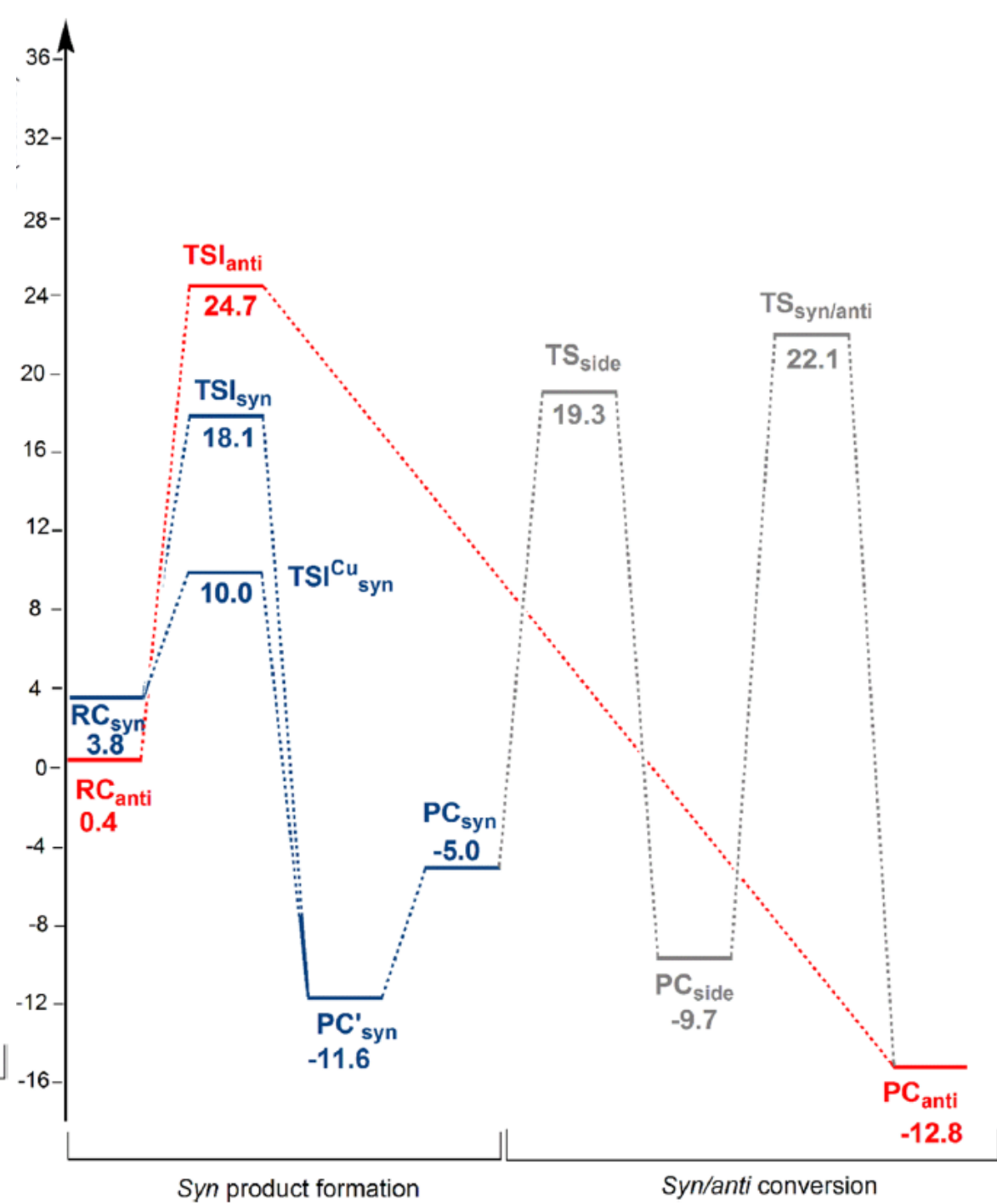
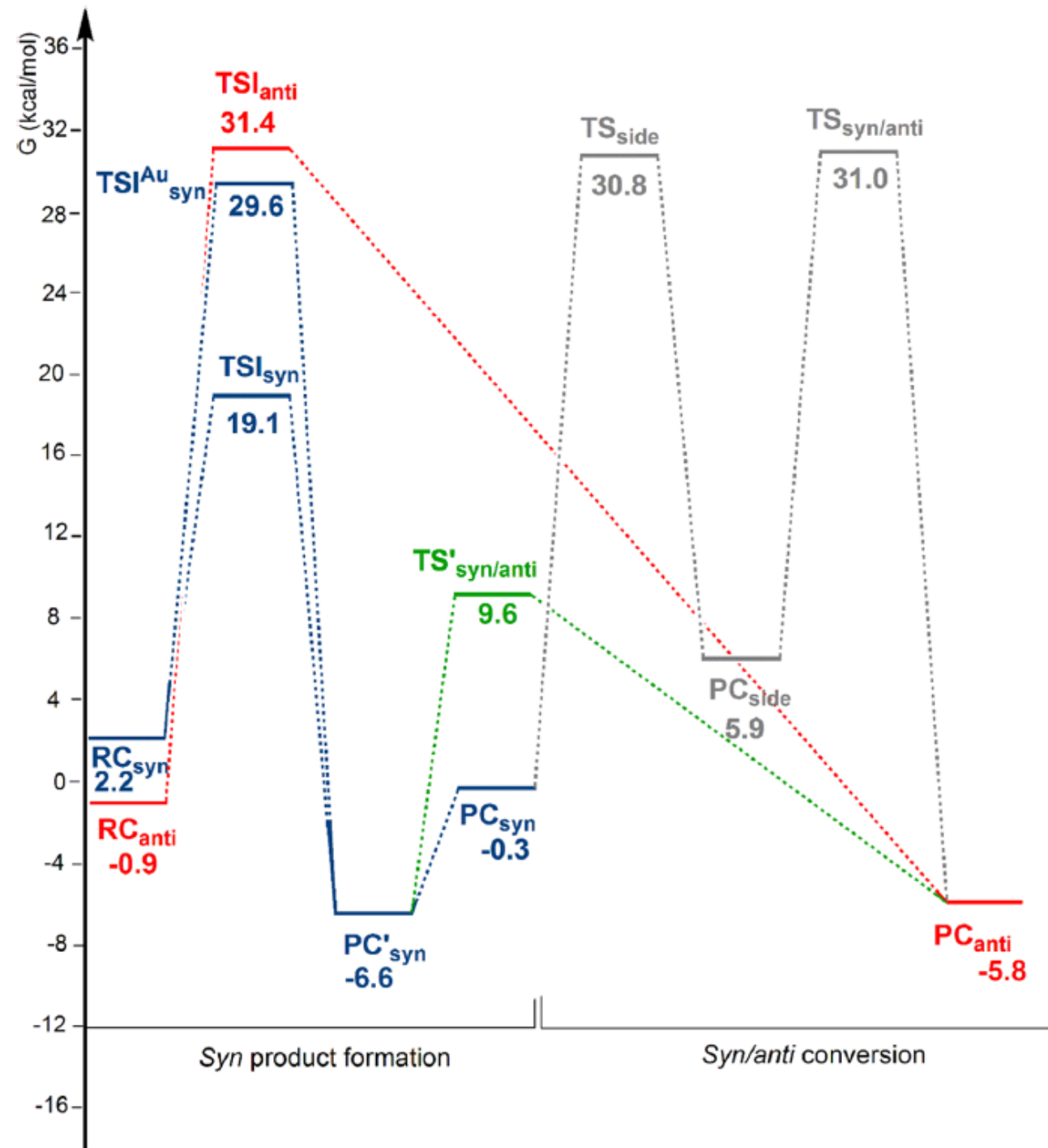


PC_{side}



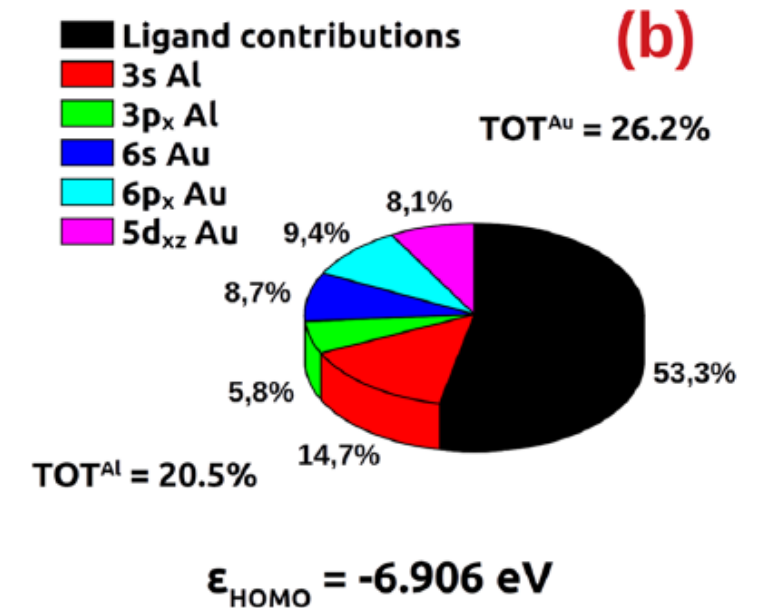
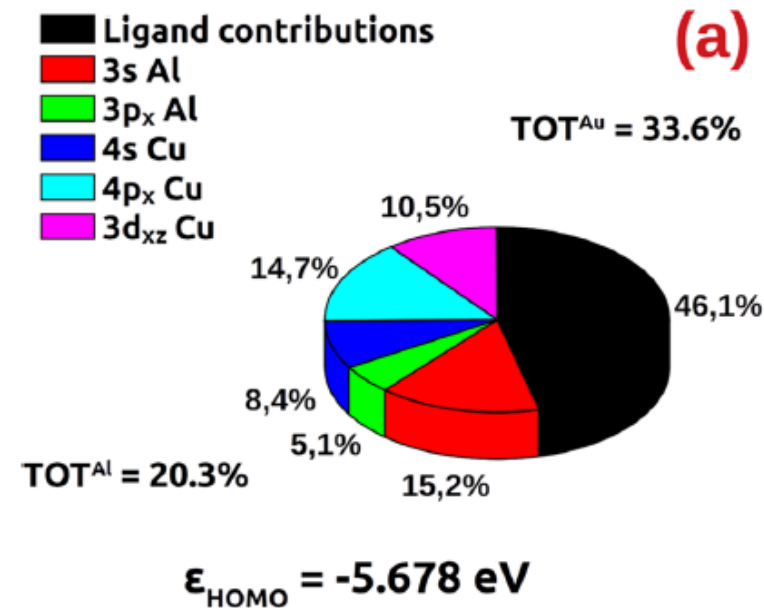
$TS_{syn/anti}$





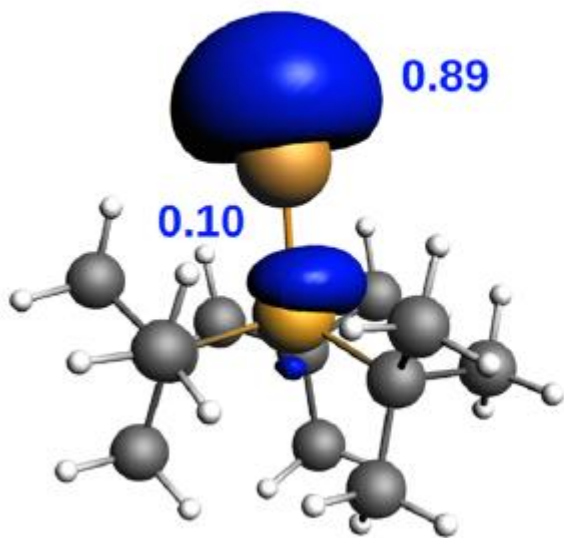
- La mayor contribución de repulsión de Pauli en TSI_{synAu} puede racionalizarse sobre la base de los orbitales 5d Au más espacialmente extendidos en comparación con los orbitales 3d Cu.

	TSI _{syn} ^{Cu}	TSI _{syn} ^{Au}
ASM decomposition of ΔE		
ΔE	-9.6	14.2
ΔE_{dist}	62.6	64.0
ΔE_{int}	-72.2	-49.8



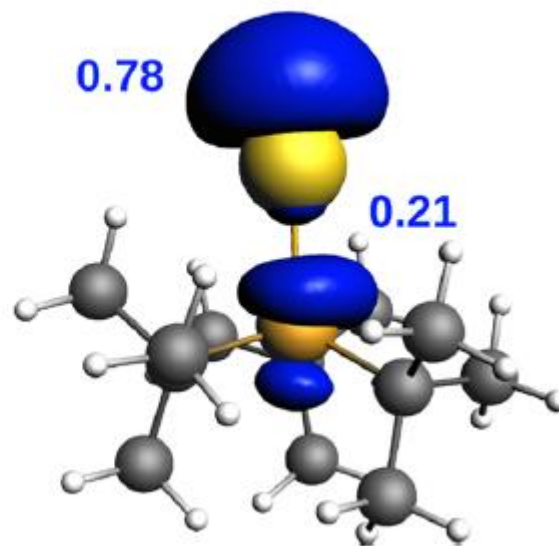
		PC _{syn}	PC _{syn'}	PC _{anti}
ΔE_{prep}	[⁺ Bu ₃ PCu]·	0.7	0.8	0.5
	[Al(NON)]·	1.8	7.2	0.3
	[EtCCet]	74.2	61.0	52.2
	Sum	76.7	69.0	53.0
ΔE_{int}		-178.9	-175.9	-159.9
ΔE		-102.2	-106.9	-106.9
ΔE_{prep}	[⁺ Bu ₃ PCu] ⁺	3.6	2.8	2.0
	[Al(NON)] ⁻	8.7	13.9	8.4
	[EtCCet]	74.2	61.0	52.2
	Sum	86.5	77.8	62.6
ΔE_{int}		-218.1	-214.1	-198.9
ΔE		-131.6	-136.3	-136.3

(c)

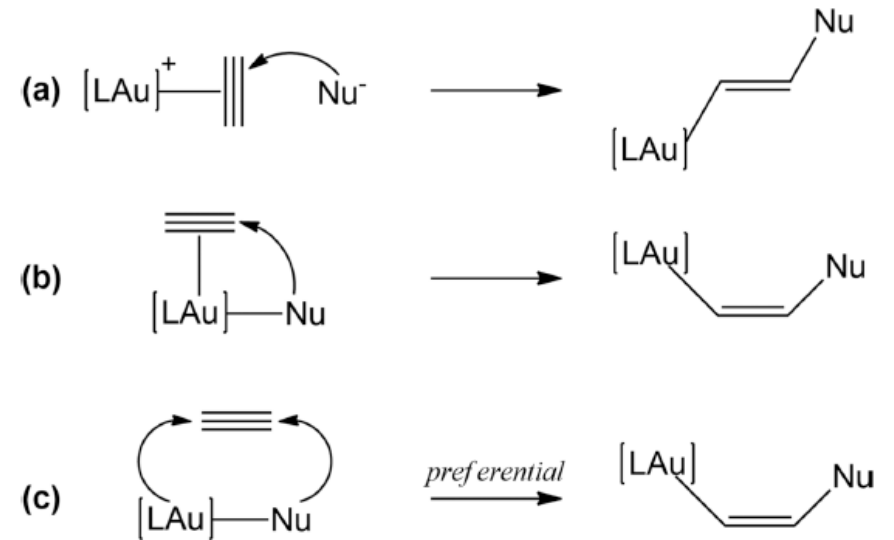


		PC _{syn}	PC _{syn'}	PC _{anti}
ΔE_{prep}	[⁺ Bu ₃ PAu]·	0.8	0.7	0.5
	[Al(NON)]·	1.5	7.4	0.4
	[EtCCet]	72.3	65.1	50.6
	Sum	74.7	73.2	51.5
ΔE_{int}		-175.7	-177.2	-155.1
ΔE		-101.0	-104.0	-103.6
ΔE_{prep}	[⁺ Bu ₃ PAu] ⁺	6.6	6.4	4.9
	[Al(NON)] ⁻	9.0	16.1	9.0
	[EtCCet]	72.3	65.1	50.6
	Sum	88.0	87.6	64.5
ΔE_{int}		-217.8	-229.4	-206.0
ΔE		-129.8	-141.8	-141.4

(d)

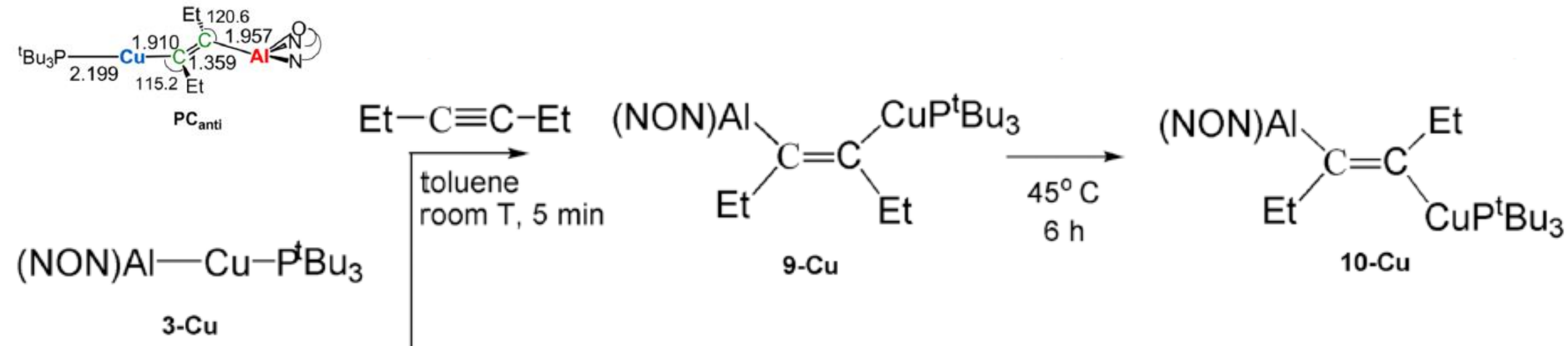


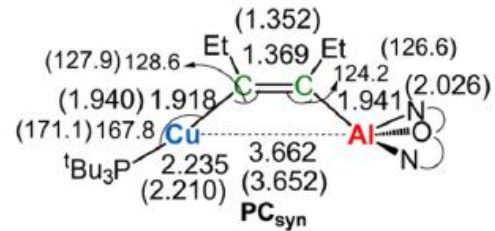
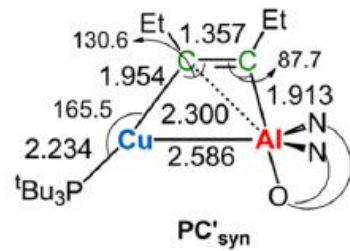
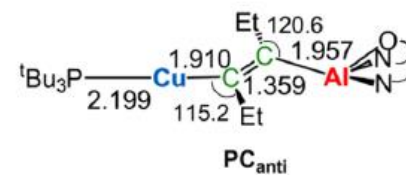
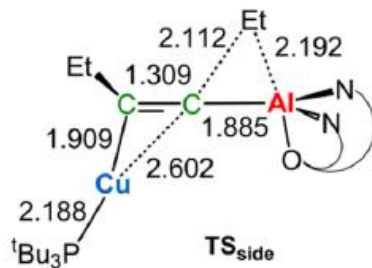
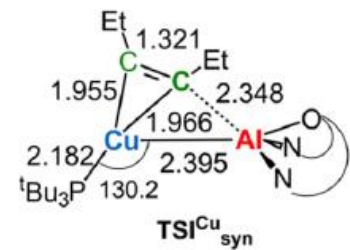
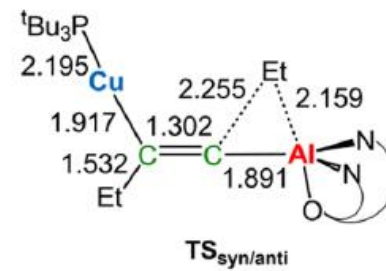
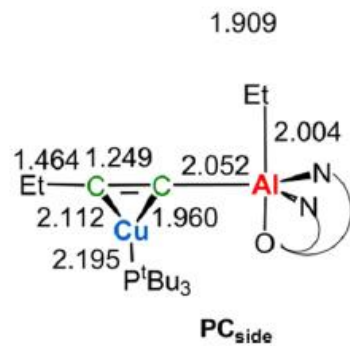
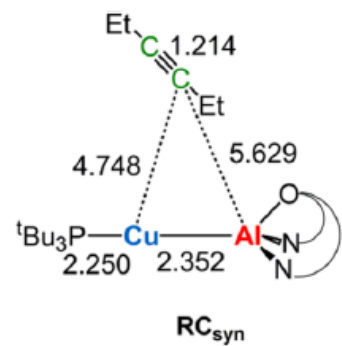
- Este cuadro mecanístico y orbital detallado proporciona evidencia de que la reactividad excepcional del oro como ácido de Lewis estándar (es decir, la capacidad del oro para promover la inserción de un sustrato π a través de un mecanismo de esfera interna o externa, se cambia en el escenario nucleofílico M-AI.



Conclusiones

- El mecanismo de reacción que encontramos aquí para el complejo Cu–Al concuerda bien con las observaciones experimentales. Los cálculos predicen que la barrera de activación que conduce al producto de inserción sin, donde el alquino se acerca al complejo cerca del sitio de cobre, es significativamente más baja que la que conduce al producto de inserción anti, en acuerdo con el control cinético observado experimentalmente sobre la formación del producto sin.





Conclusiones

- El mecanismo de reacción calculado para el complejo Au–Al es cualitativamente similar, prediciendo un control cinético análogo y formación preferencial del producto sin debido a la penalización energética asociada con la ruptura temprana del enlace Au–Al a lo largo del camino de reacción anti. Sin embargo, se espera que la inserción de alquino en el enlace Au–Al proporcione un producto sin menos estable.