



**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
FACULTAD DE QUÍMICA**

Departamento de Química Inorgánica

**“Activación de dióxido de carbono mediante
complejos binucleares de s-indaceno utilizando
metales de transición como Renio, Rodio, Iridio y
Rutenio”**

Claudia Urbina Ghinelli

**Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en Química.**

Profesor Tutor: Dra. Ivonne Chávez Madariaga

Santiago, Agosto 2018

“Hay, en verdad, dos cosas diferentes: saber y creer que se sabe. La ciencia consiste en saber; en creer que se sabe está la ignorancia”.

Hipócrates.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer al Dra. Ivonne Chávez Madariaga por permitirme realizar el trabajo de tesis en su laboratorio, por su constante disposición a ayudar y compartir su conocimiento de forma abierta y comprometida. Por ser un constante apoyo emocional y su protección y cuidado tanto dentro como fuera del laboratorio.

A mi comisión de tesis Dr. Fernando Godoy G, Dr. Mohamed Dahrouch C. y al Dr. René Rojas G. y a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

A los doctores Ximena Zarate y Eduardo Schott por su ayuda en la realización de los cálculos teóricos realizados en este trabajo, por su consejos, disposición y voluntad para ayudarme. Al Dr. Juan Manuel Manríquez y al Dr. Marcelo Preite por su ayuda en el ámbito académico.

A la beca CONICYT N° 21110092 y al proyecto FONDECYT N°1141138, que financiaron la mayor parte del trabajo de tesis.

Quisiera también agradecer al Licenciado Francisco Castillo Suzarte y Rodrigo Faúndez por su constante ayuda a lo largo de este período; por su incansable voluntad cuando necesité de su ayuda y por permitir valirme de su amistad. A la Sra. Carmen Araneda Briones y al grupo de Química Inorgánica por recibirme dentro de este maravilloso grupo, como una más.

Por último, agradecer a mi familia, quienes nunca dudaron de mis capacidades y por ser mi principal soporte incondicional en la vida, mi madre Norma Ghinelli Núñez y mi hermano Ulises Urbina Ghinelli a quienes admiro y respeto muchísimo y que fueron parte importante en el término de esta etapa.

Muchas gracias a todos.

Lista de abreviaciones

CO₂:	Dióxido de Carbono o Anhídrido de Carbono
CO₂^{•-}:	Radical aniónico de Dióxido de Carbono
CO:	Monóxido de Carbono
CO₃⁻²:	Ión Carbonato
CH₄:	Metano
CH₃OH:	Metanol
C₂O₄⁻²:	Ión Oxalato
HCOOH:	Ácido Fórmico
H₂O:	Agua
HCHO:	Formaldehído
H₂:	Hidrogeno
s-Ic:	1,5-dihidro-2,6-Dietil-4,8-dimitel-s-indaceno
n-BuLi:	n-Butillitio
FT-IR:	Espectroscopia Infrarroja
COSY	Espectroscopia de correlación
HMBC	Correlación Heteronuclear a través de Enlaces Múltiples
HSQC	Correlación Heteronuclear de cuanto simple
2D-RMN	Resonancia magnética nuclear bidimensional
RMN:	Resonancia Magnética Nuclear
¹H-RMN:	Resonancia Magnética Nuclear de Protones
¹³C-RMN:	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
³¹P:	Resonancia Magnética Nuclear de Fosforo
J	(Hz): Constante de acoplamiento
δ:	Delta; Desplazamiento Químico
UV-VIS:	Espectroscopia Ultra Violeta- Visible
λ_{max} :	Longitud de Onda Máxima

ppm:	Parte por Millón
°C:	Grado Centígrado
ΔG°:	Energía libre de Gibbs
ΔH_f:	Entalpía de formación
V:	Volt
NHE:	Electrodo Normal de Hidrogeno
SCE:	Electrodo de Calomelano
MT:	Metal de Transición
M-L:	Metal- Ligando
κ:	Kappa
ν_s:	Estiramiento Simétrico
ν_{as}:	Estiramiento Simétrico
η^1_c:	Modo de Coordinación η^1 al Carbono
$\eta^2_{(o,o)}$:	Modo de Coordinación η^2 a los Oxígenos
$\eta^2_{(c,o)}$:	Modo de Coordinación η^2 al Carbono y al Oxígenos
$M^+CO_2^-$:	Enlace Iónico Metal Carboxilato
π^*:	Orbital π^*
σ^*:	Orbital σ^*
TEOA:	Trietanolamina
DMF:	Dimetilformamida
DFT:	Teoría del Funcional de Densidad
Ag/AgCl:	Electrodo Plata/Cloruro de Plata
Cu(acac)₂:	Acetato de Cobre II
HBF₄:	Ácido Tetrafluorobórico
η^5:	Coordinación Pentahapto
η^3:	Coordinación Trihapto
Cp:	Ciclopentadieno
Cp*:	Pentametilciclopentadieno
COD:	Ciclooctadieno

THF:	Tetrahidrofurano
C₆D₆:	Benceno Deuterado
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO:	Orbital Lowest Occupied Molecular
MOs:	Orbitales moleculares activos
TCLM:	Transferencia de Carga Ligando Metal
TCML:	Transferencia de Carga Metal Ligando
eV:	Electron Volt
SOMO:	Single occupied molecular orbitals
m/z	Relación masa carga
MHz	Megahertz
M	Molar
MS	Espectrocometría de masa
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
min	Minutos
mg	Miligramos
g	Gramos
mL	Mililitros
L	Litros

Índice General

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	INTRODUCCIÓN	2
1.2	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	23
1.2.1	Hipótesis de trabajo	23
1.2.2	Objetivos Generales	23
1.2.3	Objetivos Específicos	23
2	SECCIÓN EXPERIMENTAL	24
2.1	TÉCNICAS GENERALES	25
2.2	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA	25
2.2.1	Resonancia Magnética Nuclear (NMR)	25
2.2.2	Espectroscopia Electrónica Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano (UV-Vis-NIR)	25
2.2.3	Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	26
2.2.4	Espectroscopía de masa	26
2.2.5	Voltamperometría Cíclica (CV)	26
2.2.6	Purificación de Solventes	27
2.2.7	Detalles Computacionales	27
2.2.8	Punto de Fusión	28
2.2.9	Estudio de complejos con CO ₂	28
2.3	SÍNTESIS LIGANDOS	29
2.3.1	Síntesis del ligando 1,5-Dihidro-2,6-Dietil-4,8-Dimetil-s-Indaceno	29
2.4	SÍNTESIS [10] PARACICLOFANO Y 1, 10-DIOXA [10] PARACICLOFANO	30
2.4.1	Acido γ -bensoilbutirico	30
2.4.2	Acido-5-fenilpentanoico	31
2.4.3	Metil 5-fenilpentanoato	32
2.4.4	Metil-5-cloro-oxopentanoico	33
2.4.5	Ácido 5-(4-(5-metoxi-5-oxopentanoil)pentanoico	34
2.4.6	Metil 5-(4-(5-metoxi-oxopentil)fenil)-5-oxopentanoato	35

2.4.7	Dimetil 5,5'-(1,4-fenilen)-dipentanoato	36
2.4.8	5,6.dihidrox[10]paraciclofano	37
2.4.9	[10] Paraciclofano	38
2.4.10	1,10-dioxa[10]paraciclofano	39
2.4.11	Síntesis de Br-(CH ₂) ₈ =CH ₂ a partir de aceite de oliva.....	40
2.4.12	Ácido oleico	40
2.4.13	Oleato de butilo	41
2.4.14	Alcohol oleico	42
2.4.15	Bromuro oleico	43
2.5	SÍNTESIS PRECURSORES	44
2.5.1	Dicloro(1,5-ciclooctadienil)rutenio(II), Bis-Cloruro de Ciclooctadienil Rhodio (I) y Dicloruro Bis(1,5-ciclooctadienil)diiridio(I) ^[104]	44
2.5.2	Tetrakis-Cloruro de Pentametilciclopentadienil Rutenio (II), [Cp* <i>Ru</i> Cl] ₄ ^[106]	46
2.6	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN COMPLEJOS.	47
2.6.1	Complejo [Ic-RhCOD] ^[86]	47
2.6.2	Complejos de [(COD)Rh-s-Ic-Rh(COD)] ^[86]	49
2.6.3	Complejo de [Cp* <i>Ru</i> -Ic-RhCOD] ^[86]	51
2.6.4	Complejo de [₃ (CO)Re-s-Ic(Re(CO) ₃)]	53
2.6.5	Complejo [Cl(COD) <i>Ru</i> -s-Ic- <i>Ru</i> (COD)Cl]	54
2.6.6	Complejo [(COD)Ir-s-Ic-Ir(COD)].....	56
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
3.1	ESTUDIO LIGANDOS.....	59
3.1.1	Síntesis y caracterización de [10]-paraciclofano, 1,10diox[10]paraciclofano y Br-(CH ₂) ₈ =CH ₂	59
3.1.2	Síntesis del [10]-paraciclofano	60
3.1.3	Caracterización del [10]paraciclofano.	67
3.1.4	Síntesis y Caracterización de 1,10-dioxa[10]paraciclofano	71
3.1.5	Caracterización del 1,10-dioxa[10]paraciclofano.	73

3.1.6	Síntesis y caracterización de Br-(CH ₂) ₈ =CH ₂	75
3.1.7	Síntesis y caracterización del ligando 1,5-Dihidro-2,6-Dietil-4,8-Dimetil- s-Indaceno (s-Ic).	77
3.2	SÍNTESIS DE COMPLEJOS HOMO-BINUCLEARES, UTILIZANDO EL S-IC COMO LIGANDO Y CARACTERIZACIÓN DE ELLOS.	79
3.2.1	Caracterización Propiedades de ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN	83
3.2.2	¹ H-RMN	84
3.2.3	¹³ C-RMN.....	89
3.2.4	UV-VIS	92
3.2.5	Espectroscopia Infrarroja FT-IR.	100
3.2.6	Propiedades electroquímicas	105
3.2.7	Voltametría cíclica de complejos binucleares	106
3.2.8	Espectrometría de masa	113
3.3	ESTUDIO DE COMPLEJOS CON S-INDACENO PARCIALMENTE SUSTITUIDO EN LA COORDINACIÓN DE CO ₂	115
3.3.1	Estudio de los complejos binucleares frente a una atmósfera de anhídrido carbónico y una fuente de protones	116
3.3.2	Caracterización mediante IR.....	117
3.3.3	Caracterización por ¹ H-RMN.....	118
3.3.4	Caracterización mediante ¹³ C-RMN.....	119
3.3.5	Caracterización mediante Cromatografía Gaseosa	122
3.3.6	Caracterización mediante electroquímica.	127
3.3.7	Caracterización mediante electroquímica.	127
3.3.8	Segundo estudio de los complejos binucleares frente a una atmósfera de anhídrido carbónico.....	129
3.3.9	Espectroscopía Infrarroja.	129
3.3.10	Resonancia Magnética Nuclear ¹ H-RMN	134
3.3.11	Caracterización mediante ¹³ C-RMN complejos binucleares en presencia de CO ₂	136
3.3.12	Espectroscopia Electrónica.....	146

3.3.13	Caracterización electroquímica	149
3.3.14	Estudio de espectroscopia de Masa de los isómeros anti de los complejos de Anti [Re-Re] y Anti [Ru-Rh] al reaccionar con CO ₂	155
4	CONCLUSIONES	159
4.1	CONCLUSIONES	160

Índice Tablas

Tabla 1 Niveles de Concentraciones de Dióxido de Carbono en la Atmósfera.....	3
Tabla 2 Posibles reducciones del CO ₂ a diferentes potenciales ^[8]	4
Tabla 3 señales IR para complejos CO ₂ -MT (cm-1)	8
Tabla 4 Datos ¹³ C RMN para complejos de CO ₂ -TM según el modo de enlace de CO ₂ .	10
Tabla 5. Rendimiento de los de las distintas reacciones utilizados en la síntesis de [10]paraciclofano.	66
Tabla 6 Resumen de las principales señales espectroscópicas del compuesto L14 en CDCl ₃ .	67
Tabla 7 Desplazamientos químicos para el compuesto L14 en espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 200 MHz y 400 MHz.	70
Tabla 8 Resumen de las principales señales espectroscópicas del compuesto 1,10-dioxa[10]paraciclofano en CDCl ₃	73
Tabla 9 Voltametría cíclica de los complejos [Rh-Rh] y [Ru-Rh]......	105

Índice Figuras

Figura 1 Rutas generales para la activación de CO ₂ inducida por metales.	5
Figura 2 Complejo [Ni(η ² -CO ₂)(PCy ₃) ₂] ^[27]	6
Figura 3 Modos de coordinación de los complejos de CO ₂ -MT.	7
Figura 4 Modo de enlace del CO ₂ al metal η ¹ C, η ² (O,O) y η ² (C,O).	7
Figura 5 Esquema de reacción de los complejos [Ni(CO ₃)(dcpe)] y [Ni(η ² -CO ₂)(dcp)].	9
Figura 6 Rango para los diferentes modos de coordinación en ¹³ C RMN.	11
Figura 7 complejo [Ni(η ² -CO ₂)(PPMeP)] ^[58]	12
Figura 8 Formación del Complejo trans-[Ru(dmpe) ₂ H{OC(O)H}].	13
Figura 9 Complejo Diastereomérico heterobimetálicos.	14
Figura 10 Ciclos catalíticos para el complejo [Ru(bpy) ₂ (CO)L] ⁿ⁺ en la reducción de CO ₂ a formiato y monóxido de carbono ^[66]	14
Figura 11 Mecanismo de Meyer para la conversión de CO y CO ₂ a metanol. Mediante CO ₂ vía formación de formiato y CO vía formación de formilo. ^{[64],[68]}	16
Figura 12 Complejos Octaetilporfirin de Pd(II)(a), Ir ₃ S ₂ de [Ir ₃ S ₂ CH ₂ CN] ⁺ (b), complejo cobre (I) dinuclear (c), [Cu ₂ (μ-xpt) ₂ (μ-C ₂ O ₄)](PF ₆) ₂ (d) y Ni ^I [LtBuNi ^I (N ₂)-Ni ^I LtBu] (e). 18	
Figura 13 Efecto indenilo.	21
Figura 14 Ligandos propuestos A) 1(4,8)-[2,6-dietil-1,5-dihidro-s-indaceno] cicloundecafano y B) 1(1,5)-(2,6-dietil-4,8dimetil-1,5-dihidro-1H-s-indaceno) cicloundecafano	22
Figura 15 Esquema de síntesis 1,5-dihidro-2,6-Dietil-4,8-dimitel-s-indaceno	29
Figura 16 Esquema síntesis del ácido γ-bensoilbutirico	30
Figura 17 Esquema síntesis del acido-5-fenilpentanoico.	31
Figura 18 Esquema síntesis del metil-5-fenilpentanoato.	32
Figura 19 Esquema síntesis de ácido 5-metoxi-5-oxopentanoico.	33
Figura 20 Esquema síntesis de metil-5-cloro-5-oxopentanona.	33

Figura 21 Esquema síntesis del ácido 5-(4-(5-metoxi-5-oxopentanoilil) pentanoico.

34

Figura 22 Esquema síntesis del metil 5-(4-(5-metoxi-5-oxopentil)fenil)-5-oxopentanoato..... 35

Figura 23 Esquema síntesis del dimetil 5,5'-(1,4-fenilen)-dipentanoato. 36

Figura 24 Esquema síntesis del 5,-6-dihidroxi[10]paraciclofano..... 37

Figura 25 Esquema síntesis del [10]paraciclofano..... 38

Figura 26 Esquema síntesis 1, 10-dioxa [10] paraciclofano..... 39

Figura 27 Síntesis de Ácido oleico. 40

Figura 28 Síntesis de Butil oleato..... 41

Figura 29 Síntesis de Alcohol oleico. 42

Figura 30 Síntesis de Bromuro oleico. 43

Figura 31 Esquemas de síntesis para el complejo $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ y $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 44

Figura 32 Esquema de síntesis para el complejo $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ 46

Figura 33 Esquema de síntesis para el complejo $[\text{Ic}(\text{RhCOD})]$ 47

Figura 34 Esquema de síntesis para el complejo $[(\text{COD})\text{Rh-s-Ic-Rh}(\text{COD})]$ $[\text{Rh-Rh}]$.

49

Figura 35 Esquema de síntesis para el complejo de $[\text{Cp}^*\text{Ru-Ic-RhCOD}]$ $[\text{Ru-Rh}]$. 51

Figura 36 Esquema de síntesis para el complejo $[(\text{CO})_3\text{Re-s-Ic}(\text{Re}(\text{CO})_3)]$ $[\text{Re-Re}]$.

53

Figura 37 Esquema de síntesis para el complejo $[\text{Cl}(\text{COD})\text{Ru-s-Ic-Ru}(\text{COD})\text{Cl}]$ $[\text{Ru-Ru}]$. 54

Figura 38 Esquema de síntesis para el complejo $[(\text{COD})\text{Ir-s-Ic-Ir}(\text{COD})]$ $[\text{Ir-Ir}]$ 56

Figura 39 Esquema de síntesis 1(4,8)-[2,6-diR-1,5-dihidro-s-indaceno]cicloundecafano a partir del 10-paraciclofano 59

Figura 40 Esquema general de la síntesis del 10-paraciclofano..... 60

Figura 41. [10]paraciclofano (L14) 67

Figura 42 $^1\text{HRMN}$ [10] Paraciclofano..... 68

Figura 43 Representación tridimensional de [10]paraciclofano con dos de los protones H1 y H2 de cara al anillo.	68
Figura 44 Clasificación de los distintos tipos de protones presentes en la cadena de [10]paraciclofano.	69
Figura 45 Espectro MS del compuesto L14.	71
Figura 46 Síntesis de 1,8-dibromooctano	72
Figura 47 Esquema de síntesis 1(4,8-dioxo)-[2,6-diR-1,5-dihidro-s-indaceno] cicloundecafano	72
Figura 48 1,10-dioxa[10]paraciclofano.	73
Figura 49 Espectro HMBC Y HSQC 5,6-dihidroxi[10]paraciclofano.	74
Figura 50 Esquema de síntesis para R: Br-(CH ₂) ₇ CH ₂ =CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃	75
Figura 51 ¹ H-RMN Aceite de oliva y Br-(CH ₂) ₇ CH ₂ =CH ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃ A 25°C.	76
Figura 52 Esquema de síntesis 1,5-dihidro-2,6-Dietil-4,8-dimitel-s-indaceno[84]..	78
Figura 53 Esquema síntesis complejos Homobinucleares de s-lc propuestos.	79
Figura 54 complejos [Ir-Ir], [Ru- Ru] y [Re- Re].	80
Figura 55 Esquema de Reacción complejo Heteronuclear [Ru-Rh] de s-lc.	81
Figura 56 Rayos X para el complejo syn [Rh-Rh].	82
Figura 57 Etiquetas para los complejos con ligando s-indaceno.	83
Figura 58 Espectro ¹ H-RMN para la mezcla del complejo [Ir-Ir] en C ₆ D ₆ a 25°C...	84
Figura 59 Espectros de ¹ H-RMN para el isómero syn del complejo [Ir-Ir] en C ₆ D ₆ a 25°C.	85
Figura 60 Espectro ¹ H-RMN para el la mezcla del complejo Homobinuclear [Ru-Ru] en C ₆ D ₆ a 25°C.	86
Figura 61 Espectros de ¹ H-RMN para el isómero syn del complejo [Ru-Ru] en C ₆ D ₆ a 25°C.	87
Figura 62 Espectros de ¹ H-RMN para el isomero anti del complejo [Re-Re] en C ₆ D ₆ a 25°C.	88
Figura 63 Espectro ¹³ C-NMR del complejo [Re-Re] en C ₆ D ₆ a 25°C.	89
Figura 64 Espectro ¹³ C-NMR del complejo sintetizado [Ir- Ir] en C ₆ D ₆ a 25°C.	90
Figura 65 Espectro ¹³ C-NMR del complejo sintetizado [Ru-Ru] en C ₆ D ₆ a 25°C...	91

Figura 66 Diagramas de niveles de energía de los MO para compuestos de cálculos de B3LYP.	93
Figura 67 Las iso-superficies de MO Activos de las transiciones calculadas para el compuesto [Re-Re].	94
Figura 68 Espectro UV-Vis [Re-Re] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.	95
Figura 69 Espectro Uv-Vis [Rh-Rh] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.	96
Figura 70 Espectro UV-Vis complejo [Ir-Ir] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.	97
Figura 71 Espectro Uv-Vis [Ru-Ru] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.	98
Figura 72 Espectro UV-Vis del complejo [Ru-Rh] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.	99
Figura 73 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Re-Re] en nujol.	100
Figura 74 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Rh-Rh] en nujol.	101
Figura 75 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Ir-Ir] en nujol.	102
Figura 76 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Ru-Ru] en nujol.	103
Figura 77 Espectro Infrarrojo del sistema heterobimetálico [Ru-Rh] en nujol.	104
Figura 78 Celda electroquímica utilizada.	106
Figura 79 Voltametría cíclica [Re-Re] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF ₆ /DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.	

107

Figura 80 Voltamperograma del complejo [Rh-Rh] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF ₆ /DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.	108
Figura 81 Voltamperograma del complejo [Ir-Ir] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF ₆ /DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.	109
Figura 82 Voltamperograma del complejo [Ru-Ru] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF ₆ /DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo	

de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia. 110

Figura 83 Voltametría cíclica [Ru-Rh] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF₆/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.

111

Figura 84 Espectro de masa de Electro-spray del complejo [Re-Re]. 113

Figura 85 Espectro de masa de Electro-spray del complejo [Re-Re]. 114

Figura 86 Equilibrio propuesto para la protonación del enlace M-CO₂ ^[20]. 115

Figura 87 Espectros Infrarrojos de la cinética para el sistema homobimetálico [Rh-Rh] en C₆D₆ a 25°C. 116

Figura 88 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Rh-Rh] en C₆D₆ a 25°C.

117

Figura 89 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protones para el complejo [Ru-Rh] en C₆D₆ a 25°C. 118

Figura 90 Espectros ¹³C-RMN. En negro en ausencia de CO₂ y en verde en presencia de CO₂ y HCl para el complejo [Ru-Rh] en C₆D₆ a 25°C. 119

Figura 91 Espectros ¹³C-RMN. En negro en ausencia de CO₂ y en verde en presencia de CO₂ y HCl para los complejo [Re-Re] y [Ru-Ru] en C₆D₆ a 25°C... 120

Figura 92 Espectros ¹³C-RMN. En negro en ausencia de CO₂ y en verde en presencia de CO₂ y HCl para el complejo [Ir-Ir] en C₆D₆ a 25°C. 121

Figura 93 Cromatogramas para los complejos [Ru-Rh], donde: (A) corresponde al tiempo 0 y (B) corresponde a 3 horas de reacción con CO₂ y HCl en C₆D₆ a 25°C.

123

Figura 94 Cromatogramas para los complejos [Re-Re], donde: (A) corresponde al tiempo 0 y (B) corresponde a 3 horas de reacción con CO₂ y HCl en C₆D₆ a 25°C.

124

Figura 95 Cromatograma de reacción del complejo [Re-Re] con CO₂ y protones: negro 15 min, verde una hora, amarillo 2 horas y rojo tres horas, mostrando el aumento de la concentración de MeOH con el tiempo en C₆D₆ a 25°C. 125

Figura 96 Ciclo propuesto por S. Wedner y A.M.Appel para la producción de MeOH desde un fragmento $[\text{Re}(\text{CO})]^+$ ^[140]	126
Figura 97 Voltametría cíclica de complejos $[\text{Re-Re}]$ (izquierda) y $[\text{Ru-Rh}]$ (derecha) soluciones de 0,1 M de $\text{TBAPF}_6/\text{DMF}$ bajo N_2 y CO_2 con y HCl 200 μL 10 mM, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de Ag/AgNO_3 como referencia	128
Figura 98 Espectros Infrarrojos de los complejos <i>syn</i> $[\text{Rh-Rh}]$ (A) y <i>syn</i> $[(\text{Ir-Ir})]$ (B). En presencia de CO_2 en color azul y en ausencia de CO_2 en color verde en C_6D_6 a 25°C.	130
Figura 99 Modo de enlace del CO_2 del tipo $\mu\text{-}\eta^2\text{C:k}^2\text{O,O}$ propuesto para la coordinación de Rh.	131
Figura 100 Espectros Infrarrojos de los complejos <i>syn</i> $[\text{Ru-Ru}]$ (C). En presencia de CO_2 en color azul y en ausencia de CO_2 en color verde en C_6D_6 a 25°C.....	132
Figura 101 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico <i>Anti</i> $[\text{Re-Re}]$ (A) en presencia de CO_2 en color azul y en ausencia de CO_2 en color celeste y <i>Anti</i> $[\text{Ru-Rh}]$ (B) en presencia de CO_2 en color verde y en ausencia de CO_2 en color azul en C_6D_6 a 25°C.....	133
Figura 102 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protones para el complejo $[\text{Re-Re}]$ en verde en ausencia de CO_2 y rojo en presencia de este gas en C_6D_6 a 25°C.....	135
Figura 103 Complejo $\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Re}(\text{CO})$ con modo de coordinación $\eta^2\text{-CO}_2$ ^[42]	136
Figura 104 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo anti $[\text{Re-Re}]$ en ausencia de CO_2 en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO_2 en la parte inferior de color rojo en C_6D_6 a 25°C.....	137
Figura 105 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo anti $[\text{Ru-Rh}]$ en ausencia de CO_2 en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO_2 en la parte inferior de color rojo en C_6D_6 a 25°C. `	138

Figura 106 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo <i>syn</i> [Rh-Rh] y complejo mononuclear [Ic-Rh(COD)]. CO ₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO ₂ en la parte inferior de color rojo en C ₆ D ₆ a 25°C.....	139
Figura 107 Esquema de la formación del complejo Re ₂ (μ ² -η ³ -CO ₂) por Stephen M y colaboradores: [Cp-(Ph ₃)(NO)ReCO ₂ Re(CO)(NO)(Ph ₃)(η ¹ Cp)]......	140
Figura 108 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo <i>syn</i> [Ir-Ir] se observa el espectro en ausencia de CO ₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO ₂ en la parte inferior de color rojo en C ₆ D ₆ a 25°C.....	141
Figura 109 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo anti [Ir-Ir]. se observa el espectro en ausencia de CO ₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO ₂ en la parte inferior de color rojo en C ₆ D ₆ a 25°C.....	142
Figura 110 Dimerización de complejo de Ir por la inserción del CO ₂ a un enlace Ir-X.	143
Figura 111 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo <i>syn</i> [Ru-Ru] en ausencia de CO ₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO ₂ en la parte inferior de color rojo en C ₆ D ₆ a 25°C.....	144
Figura 112 Complejo del tipo [Ru(bipy)μLn] con coordinación μ-ηC:ηO ^[142]	145
Figura 113 Espectro UV-Vis para el complejo [Re-Re], en presencia de CO ₂ en color rojo y en ausencia de CO ₂ en color negro a 1,5X10 ⁻⁵ M en THF a 25°C.....	146
Figura 114 Espectro UV-Vis para el complejo <i>syn</i> [Rh-Rh] (A) espectro en verde corresponde al complejo en ausencia de CO ₂ y el espectro en rojo corresponde al espectro en presencia de CO ₂ 1,5X10 ⁻⁵ M en THF a 25°C.....	147
Figura 115 Espectro UV-Vis para el complejo <i>syn</i> [Ir-Ir] (A) y <i>syn</i> [Ru-Ru] (B) espectro en negro corresponde al complejo en ausencia de CO ₂ y el espectro en celeste y rojo corresponde al espectro en presencia de CO ₂ 1,5X10 ⁻⁵ M en THF a 25°C.	148

Figura 116 Espectro UV-Vis para el complejo <i>Anti</i> [Ru-Rh], en negro corresponde al complejo en ausencia de CO ₂ y el espectro en verde corresponde al espectro en presencia de CO ₂ 1,5X10 ⁻⁵ M en THF a 25°C.....	149
Figura 117 Voltametría cíclica [Re-Re] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF ₆ /DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia, bajo N ₂ y CO ₂	150
Figura 118 Voltametría cíclica de los complejos <i>Syn</i> [Rh-Rh] (A) 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF ₆ /DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia, bajo N ₂ y CO ₂	151
Figura 119 Voltametría cíclica de los complejos <i>syn</i> [Ir-Ir] (B) y <i>syn</i> [Ru-Ru] (C) 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF ₆ /DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia, bajo N ₂ y CO ₂	152
Figura 120 Voltametría cíclica [Ru-Rh] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF ₆ /DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia, bajo N ₂ y CO ₂	154
Figura 121 Cromatogramas y espectro de masa de los productos formados al reaccionar el complejo <i>anti</i> [Re-Re] en C ₆ D ₆ a 25°C con CO ₂	156
Figura 122 Cromatogramas para los complejos [Ru-Rh] en C ₆ D ₆ a 25°C CO ₂	157
Figura 123 Espectro de masa de los productos formados al reaccionar el complejo en C ₆ D ₆ a 25°C CO ₂	158

Resumen

La activación del CO₂ a través de su coordinación a un complejo de un metal de transición, puede facilitar su reducción al radical CO₂^{·-} que por posterior reacción puede dar origen a variados productos tales CO, CO₂⁻², CO₃⁻², CH₄, CH₃OH y en algunos casos a C₂O₄⁻², dependiendo de las características del complejo respectivo.

De toda esta gama de productos, el máspreciado es el oxalato por la formación del enlace C-C. Ya que la obtención de este compuesto requiere de la dimerización del radical CO₂^{·-}, que implica un ordenamiento espacial que lleve a los metales a estar lo más cerca posible. En esta tesis se estudió por un lado, la reacción de CO₂ con complejos binucleares del tipo syn [LM-slc-ML], (L=ligando auxiliar; M= Rh, Ru ,Ir, Re; s-lc=1,5-dihidro-2,6-Dietil-4,8-dimetil-s-indaceno), y por el otro, la preparación de un nuevo ligando, 1(4,8)-[2,6-dietil-1,5-dihidro-s-indaceno]cicloundecafano a partir del [10]paraciclofano, con el propósito de obtener exclusivamente complejos syn.

No obstante que la síntesis del [10]paraciclofano fue exitosa, la síntesis del nuevo ligando no se pudo llevar a cabo debido a los bajos rendimientos del [10]paraciclofano.

Se sintetizaron y caracterizaron los complejos Cp^{*}Ru-s-lc-RhCOD ([Ru-Rh]) y [(CO)₃Re-s-lc-Re(CO)₃]([Re-Re]) de [(COD)Rh-s-lc-Rh(COD)] ([Rh-Rh]), [(COD)Ir-s-lc-Ir(COD)] ([Ir-Ir]) y [Cl(COD)Ru-s-lc-Ru(COD)Cl] ([Ru-Ru]). De estos complejos, los derivados Rh-Rh y Ru-Rh habían sido sintetizados anteriormente. Los derivados de ([Rh-Rh]), ([Ir-Ir]) y ([Ru-Ru]) se obtuvieron como mezcla de isómeros. Estos se separaron en base a la diferencia de solubilidad. Los complejos [Re-Re] y [Ru-Rh] se obtuvieron solo como el confórmero anti . Todos los compuestos fueron caracterizados por de FT-IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN, UV-Vis

Cuando se burbujeó CO_2 a los complejos sintetizados se observan nuevas señales tanto en IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN indicando la posible coordinación del CO_2 . En espectros de absorción electrónica UV-Vis desaparecen las bandas de transferencia de carga desde los ligandos ancilares hacia el fragmento M-slc, mostrando un posible mecanismo de reacción en el cual el COD pasa a ser un ligando saliente y el metal entonces coordina CO.

La caracterización de estos sistemas por cromatografía gaseosa a los que se dejó bajo atmósfera de CO_2 en presencia de un medio ácido detecta metanol como producto principal.

Los productos de reacción de los complejos Re-Re y Ru-Rh en ausencia de protones, fueron estudiados por cromatografía gaseosa asociado a espectros de masa. Por medio de inyección directa se pudieron detectar, señales que han sido identificadas como CO, metanol, formaldehído y formiato.

En ninguna de las reacciones estudiadas se pudo detectar oxalato.

Abstract

The activation of CO₂ through its coordination to a complex of a transition metal, can facilitate its reduction to the radical CO₂^{·-} which by subsequent reaction can give rise to various products such CO, CO₂⁻², CO₃⁻², CH₄, CH₃OH and in some cases to C₂O₄⁻², depending on the characteristics of the respective complex.

Of all this range of products, the most precious is oxalate by the formation of the C-C bond. Since the obtaining of this compound requires the dimerization of the radical CO₂^{·-}, which implies a spatial arrangement that leads the metals to be as close as possible. In this thesis, on the one hand, the reaction of CO₂ with binuclear complexes of the syn type [LM-slc-ML], (L = auxiliary ligand, M = Rh, Ru, Ir, Re; slc = 1,5-dihydro-2,6-Diethyl-4,8-dimethyl-s-indacene), and on the other, the preparation of a new ligand, 1(4.8)-[2,6-diethyl-1,5-dihydro-s-indacene] cycloundecafano from the [10]paracyclophane, with the purpose of obtaining exclusively syn complexes.

Although the synthesis of [10]paracyclophane was successful, the synthesis of the new ligand could not be carried out due to the low yields of the [10]paracyclophane.

The complexes Cp^{*}Ru-slc-RhCOD ([Ru-Rh]) and [(CO)₃Re-slc-Re(CO)₃] ([Re-Re]) were synthesized and characterized [(COD)Rh-slc-Rh(COD)] ([Rh-Rh]), [(COD) Ir-slc-Ir (COD)] ([Ir-Ir]) and [Cl (COD) Ru- slc-Ru (COD) Cl] ([Ru-Ru]). Of these complexes, the [Rh-Rh] and [Ru-Rh] derivatives had been synthesized previously. The derivatives of ([Rh-Rh]), ([Ir-Ir]) and ([Ru-Ru]) were obtained as a mixture of isomers. These were separated based on the difference in solubility. The [Re-Re] and [Ru-Rh] complexes were obtained only as the anti-conformer. All compounds were characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR, UV-Vis.

When CO₂ was bubbled to the synthesized complexes, new signals were observed both in IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR indicating the possible coordination of CO₂. In

UV-Vis electronic absorption spectra, the charge transfer bands from the ancillary ligands to the M-slc fragment disappear, showing a possible reaction mechanism in which, the COD becomes a leaving ligand and the metal then coordinates CO. The characterization of these systems by gaseous chromatography, which were left under a CO₂ atmosphere in the presence of an acidic medium, detects methanol as the main product.

The reaction products of the [Re-Re] and [Ru-Rh] complexes in the absence of protons were studied by gas chromatography associated with mass spectra. By means of direct injection, signals that have been identified as CO, methanol, formaldehyde and formate could be detected.

Oxalate could not be detected in any of the reactions studied

1 Introducción



1.1 Introducción

El control en los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera se ha convertido en una importante preocupación global, y las políticas ambientales son necesarias para enfrentar el problema. Un aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera afecta nuestro clima ya que es uno de los principales gases responsables de atrapar el calor en la atmósfera y los océanos (efecto invernadero). Hoy, no hay duda que la concentración atmosférica de dióxido de carbono ha aumentado significativamente a lo largo de los años debido a la persistente quema de combustibles fósiles (que produce dióxido de carbono como subproducto) y el aumento de la deforestación. En el 2015, la cantidad de CO₂ en la atmósfera alcanzó 400 ppm (un aumento del 43% sobre los niveles preindustriales) y aumentaron en 6 ppm, hasta 406 ppm, a principios de 2017 (Tabla 1). El aumento en la tasa de crecimiento de dióxido de carbono registrada (3 ppm) en los últimos 2 años indica que, a nuestra tasa actual, aumentará aproximadamente a la mitad en la década del 2030 donde el límite de 450 ppm sugerido por la comunidad internacional como de alto riesgo supondrá una estabilización del aumento en el clima a 2°C en la temperatura media global. La única forma de obtener un nivel seguro de CO₂ en la atmósfera, estimado en 350 ppm, es alejar la economía global de una dependencia excesiva de los combustibles fósiles y hacia un sistema basado en energía renovable, eficiencia energética y sostenibilidad práctica.^[1-3] Con respecto a esto, la utilización de CO₂ como fuente renovable de carbono para la síntesis de productos químicos, proporciona una de las estrategias más atractivas para producir un progreso, que se encuentra aun relativamente reducido en los niveles globales de CO₂.

Tabla 1 Niveles de Concentraciones de Dióxido de Carbono en la Atmósfera.

400 ppm	Hace 10-15 millones de años (Mioceno medio)
280 ppm	Hace aproximadamente 10.000 años y el tiempo preindustrial (1750-1850 período de tiempo)
350 ppm	Actualidad (año 2000) Nivel seguro de dióxido de carbono en la atmósfera
400 ppm	Hoy (aumento de 2-3 ppm / año)
450 ppm	Futuro próximo Alto riesgo

El CO₂ se utiliza actualmente como materia prima en la industria química para la producción de productos químicos, como la urea, el ácido salicílico y carbonatos cíclicos. Además, están surgiendo nuevas tecnologías para la producción de productos basados en CO₂, como el metanol y otros alcoholes inferiores, polímeros y carbonatos minerales basados en CO₂. Estos procesos se investigan actualmente a escala de laboratorio en múltiples lugares en todo el mundo. La mayoría de estos procesos se encuentran en escala piloto. La optimización del proceso y el uso de energía renovable, como la luz solar, deben ser factores clave en el desarrollo de estas tecnologías.

Sin embargo, más allá de estos procesos, la utilización de CO₂ como materia prima para la obtención de productos de mayor valor agregado sigue siendo limitada debido principalmente al hecho de que es una molécula altamente estable termodinámicamente y cinéticamente inerte en la mayoría de las transformaciones deseadas. Para transformar el CO₂ en CO, es necesario una gran energía ($\Delta G^\circ = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ = -137 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[4]. La fuerza del enlace de C-O en el monóxido de carbono es la más grande conocida ($1,076 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[5]. Es necesario un alto potencial de reducción para su activación electroquímica (-1,9 V vs NHE y -2.14 V vs SCE) propiciando a la formación de aniones radicales inestables CO₂^{•-}.

Para la primera reducción, hay un cambio en la geometría del CO₂ lineal a una doblada para el CO₂^{•-}. Este cambio estructural da lugar a un auto-intercambio muy lento para el par CO₂/CO₂^{•-} a un sobre potencial significativo en la reducción de CO₂. Como se indicó anteriormente la naturaleza de CO₂^{•-} puede ser importante al considerar los aspectos de la activación del CO₂^{[6],[7]}.

Tabla 2 Posibles reducciones del CO₂ a diferentes potenciales^[8].

Reacción	E° (V)
CO ₂ ^{•-} (g) + 2H ⁺ + 2e → HCOOH	-0,199
CO ₂ ^{•-} (g) + 2H ⁺ + 2e → CO(g) + H ₂ O	-0,103
CO ₂ ^{•-} (g) + 4H ⁺ + 4e → HCHO(g) + H ₂ O(l)	-0,480
CO ₂ ^{•-} (g) + 6H ⁺ + 6e → CH ₃ OH(g) + H ₂ O(l)	-0,380

Alternativamente, una entrada de energía externa (presión o temperatura) podría ser utilizado para aumentar la reactividad del CO₂, ya que uno de los principales problemas es lo estable desde el punto de vista termodinámico obteniéndose solo unos cuantos productos en procesos exotérmicos.

Una forma de activación es la reducción de CO₂ con H₂ y luego utilizarlo para obtener compuestos carbonados, pero esto aumenta el costo del proceso. Y, además, los métodos actuales de obtención de H₂ implican el consumo de carbón o de gas natural.

Hay una variedad de métodos sintéticos para activar la molécula de CO₂ incluidas las transformaciones biológicas^{[9],[10]}, los enfoques fotoquímicos^{[11],[12]}, la reducción electroquímica,^[13-15] a través de la adsorción en superficies sólidas inorgánicas^[16], mediante catalizadores orgánicos^[17] y especialmente la activación utilizando complejos metálicos^{[18],[19]}. La mayoría de estos métodos comparten una característica común y es que la activación de CO₂ es inducida por un metal de transición (MT), que puede estar en una superficie biológica o en un sólido

inorgánico en reacciones heterogénea, o como un complejo de metal de transición en reacciones homogéneas.

En particular, los complejos de metales de transición se han investigado intensamente como "Activadores" de dióxido de carbono. En esencia existen dos rutas generales para su activación inducida por metales figura 1: (a) su coordinación directa al centro metálico, y (b) mediante la reacción con un sustrato activado producido en el medio de la reacción por el catalizador metálico.

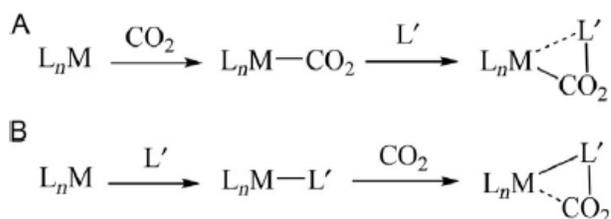


Figura 1 Rutas generales para la activación de CO₂ inducida por metales.

La distribución electrónica como la geometría molecular de la molécula de CO₂ puede verse significativamente afectada por la coordinación con el metal, lo que constituye la base de muchas reacciones de dióxido de carbono inducidas por metales.

La inserción de CO₂ a un enlace preformado Metal-Ligando (M-L) es de gran importancia en la industria. Estos pueden mostrar distintos modos de coordinación y su método de síntesis es dependiente del sistema a estudiar^[20].

Existen un gran número de reacciones importantes con inserción de CO₂ a un enlace M-L (donde L=C, H, N, O, P)^[20] lo que puede conducir a diferentes compuestos como formiato, metanol, metano, formaldehído etc.

La caracterización de complejos metálicos con CO₂ ha sido ampliamente estudiada y se encuentra dedicadas específicamente a la caracterización general de estos complejos y/o a los aspectos generales de las transformaciones de CO₂, los que incluyen una serie de estudios sobre transformaciones específicas, como son el acoplamiento de CO₂ a alquenos/alquinos^{[21],[22]}, la síntesis de derivados carboxílicos^[23] y la hidrogenación de CO₂^[24].

Desde los primeros estudios sobre la reactividad del dióxido de carbono en presencia de complejos metálicos reportados a principios de la década de 1970^{[25],[26]}, muchas investigaciones se han informado con el objetivo de descubrir nuevos posibles catalizadores para la utilización de este gas ya que en muchos casos un complejo coordinado con CO₂ es una especie intermediaria estable, la cual es adecuada para ser estructuralmente caracterizada por difracción de rayos X. Con respecto a esto último, el primer dato cristalográfico conocido de un complejo de dióxido de carbono con un metal de transición (CO₂-TM) apareció en 1975 y fue para el cristal de [Ni(η²-CO₂)(PCy₃)₂]^[27] figura 2.

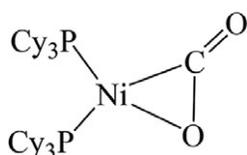


Figura 2 Complejo [Ni(η²-CO₂)(PCy₃)₂]^[27].

Antes del desarrollo de la espectroscopía moderna, la caracterización de un complejo CO₂-MT se basó en sus propiedades químicas, además del empleo de técnicas analíticas y en la determinación de su masa molecular. Por lo tanto, la producción de CO₂ por reacción de un complejo con ácidos, agentes oxidantes u otros ligandos se utilizó como una forma de reconocimiento de un compuesto CO₂-MT.

Actualmente las técnicas espectroscópicas estándares para caracterización de complejos CO₂-MT son: la espectroscopía vibracional y la resonancia magnética nuclear RMN. Dentro de la espectroscopía vibracional, la espectroscopía infrarroja, FT-IR tiene una importancia relevante porque indica el modo de coordinación o como se introdujo el CO₂ figura 3.

Las diversas geometrías de coordinación conocidas en complejos de CO₂-MT, se representan en la figura 3 las que denotan la conectividad covalente, pero no así el orden de enlace.

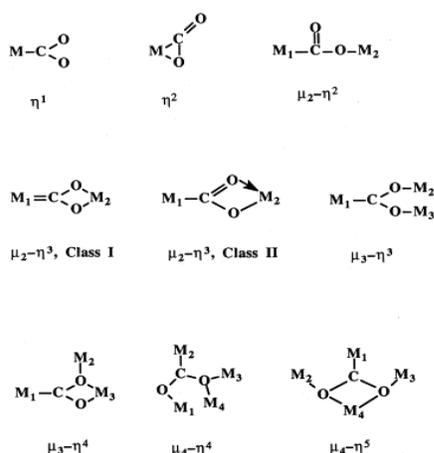


Figura 3 Modos de coordinación de los complejos de CO₂-MT.

De acuerdo a la caracterización del CO₂ los modos vibracionales normales de esta molécula son los modos de estiramiento simétricos y asimétricos, ν_s (OCO) y ν_{as} (OCO), respectivamente. En el espectro IR del dióxido de carbono gaseoso, aparecen bandas en 2349 cm⁻¹ correspondiente al ν_s (OCO) y bandas en 667 cm⁻¹ correspondiente al ν_{as} (OCO) en el IR inactivo.^[28]

En el modo de coordinación η^1_C , las bandas asignadas en el espectro IR para compuestos que tienen el CO₂ enlazado a este tipo de sistemas son 1610 y 1210 cm⁻¹^{[29],[30]}.

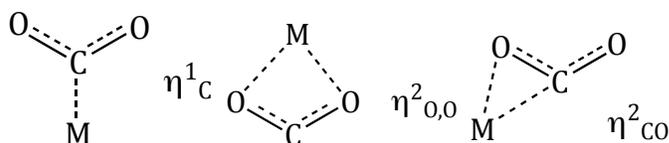


Figura 4 Modo de enlace del CO₂ al metal η^1_C , $\eta^2_{(O,O)}$ y $\eta^2_{(C,O)}$.

El modo de coordinación $\eta^2_{(O,O)}$ pueden ser descritos como un enlace iónico metal carboxilato M⁺CO₂⁻ y se encuentra principalmente al coordinar el CO₂ con metales alcalinos o alcalinos térreos la cual ocurre en la superficie del metal figura 4.

Según literatura las bandas asignadas al espectro IR son ν_{asym} 2349, ν_{sym} 1388 o 1285, 607 cm⁻¹ ^{[31][32]}.

Otro tipo de enlace $\eta^2_{(C,O)}$ es el presentado en la figura 4 según literatura las bandas asignadas al espectro IR para compuestos que tienen el CO₂ enlazado a este tipo de sistemas son 1623 cm⁻¹ y 1096 cm⁻¹,^[33].

En la tabla 3 se presentan ejemplos de complejos donde han sido estudiadas las bandas asimétricas y simétricas en el espectro IR para los diferentes modos de coordinación descritos anteriormente.

Tabla 3 señales IR para complejos CO₂-MT (cm⁻¹)

Complejo	$\nu_{as}(OCO)$	$\nu_s(OCO)$
η^1_c		
[Re(CO) ₅ (μ -CO ₂)Re(CO) ₄] ₂ ^[34]	1380	1295, 1260
[{Cp*Re(CO)(NO)} ₂ (μ -CO ₂){Rh(cod)} ₂] ^[35]	1459	1304, 1260
[{RhIr(cod)(CO)(μ -O ₂ napy)} ₂ (μ -CO ₂)] ^[36]	1610/1574	---
$\eta^2_{(O,O)}$		
trans-[Mo(η^2 -CO ₂) ₂ (NP ₂)(PMe ₃)] ^[37]	1660	1155, 1100
[Ir(η^2 -CO ₂){C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₂ PtBu ₂) ₂ }] ^[38]	1757	1149
[Pd{C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₂ PiPr ₂) ₂ }] ₂ (μ -CO ₂) ^[39]	1461	1217
[Ni{C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₂ PiPr ₂) ₂ }] ₂ (μ -CO ₂) ^[40]	1479	1159
[TpMo(η^2 -CO ₂)(Melm)(NO)] ^[41]	1755	---
$\eta^2_{(C,O)}$		
[(η^5 : κ N -Cp`-NMe)Re(η^2 -CO ₂)(CO)] ^[42]	1725	1120
[(η^5 : κ N -Cp`-NBz)Re(η^2 -CO ₂)(CO)] ^[42]	1727	1120

La resonancia magnética nuclear RMN ¹H y ¹³C es una herramienta espectroscópica empleada regularmente en la caracterización de nuevos compuestos. En particular ¹³C-RMN ha sido una técnica muy útil en la caracterización estructural de complejos de CO₂-MT, como de los posibles productos de reducción del anhídrido carbónico.

Además del núcleo de ^{13}C y en función de la naturaleza del coligando, los espectros de ^1H y ^{31}P -RMN también se utilizan con frecuencia.

Se puede encontrar señales de ^{13}C dentro del rango de 126-124 ppm para el CO_2 disuelto en varios disolventes no polares y polares^[43]. Estas señales se desplazan a un campo inferior al coordinarse con un metal de transición, y los valores informados cubren un rango relativamente amplio el cual va entre 150- 270 ppm. De hecho, los complejos con un mismo tipo de coordinación pueden mostrar cambios químicos muy diferentes como ocurrió con los complejos, $\text{trans-}[\text{Mo}(\eta^2\text{-CO}_2)_2(\text{PMe}_3)_3(\text{CN}^i\text{Pr})]$ ^[44] que originó una señal a 214 ppm, mientras que la resonancia del compuesto análogo $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ ^[45] apareció en 158 ppm, siendo que ambos poseen una coordinación $\eta^2\text{-CO}_2$, esto se debe al entorno electrónico en el que se encuentra cada complejo.

La constante de acoplamiento entre ^{13}C y otros núcleos RMN activos a menudo es una información muy útil para la correcta caracterización. Además, este parámetro puede incluso diferenciar un carbonato de otro derivado proveniente del CO_2 en ciertos complejos. Por ejemplo, los complejos $[\text{Ni}(\text{CO}_3)(\text{dcpe})]$ y $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{dcp})]$ figura 5 mostraron cambios químicos ^{13}C -RMN muy cercanos (166 y 167 ppm), pero la resonancia del carbonato aparece como un singlete, mientras que para el CO_2 aparece un doblete con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{CP}}$ de 45 Hz^[46].

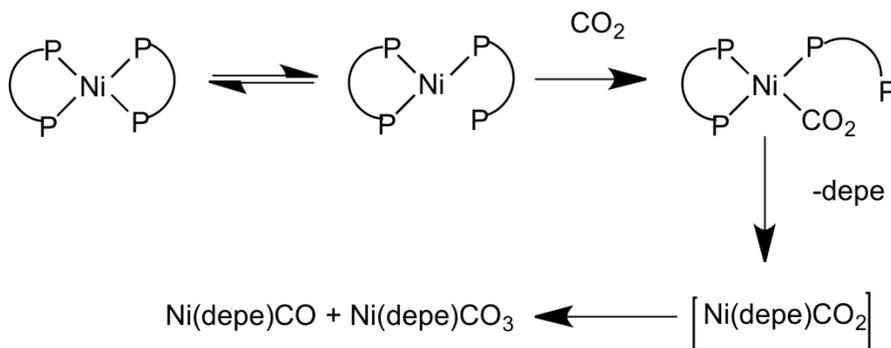


Figura 5 Esquema de reacción de los complejos $[\text{Ni}(\text{CO}_3)(\text{dcpe})]$ y $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{dcp})]$.

En la tabla 4 se presentan ejemplos con las señales en ^{13}C -RMN para los diferentes modos de coordinación del CO_2 a diferentes complejos.

Tabla 4 Datos ^{13}C RMN para complejos de CO_2 -TM según el modo de enlace de CO_2 .

Complejo	δ (ppm)	Multiplicidad, J(Hz)
$\eta^1\text{C}$		
$[\text{Na}(\text{THF})_2][\text{Ni}(\kappa\text{C-CO}_2)(\text{PNP})]^{[47,48]}$	199	t, $^2J_{\text{PC}} = 31.9$
$[\text{Ru}(\kappa\text{C-CO}_2)(\text{CO})(\text{bipy})_2]^{[49]}$	210	s
$\eta^2\text{-CO}_2$		
$[\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{dcpp})]^{[50]}$	164	d, $^2J_{\text{PC}} = 45$
$[\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{dtbpe})]^{[51]}$	164	d, $^2J_{\text{PC}} = 53$
$\mu\text{-1}\kappa\text{C,2}\kappa\text{O-CO}_2$		
$[\{\text{RhIr}(\text{cod})(\text{CO})(\mu\text{-O}_2\text{napy})\}_2(\mu\text{-CO}_2)]^{[36]}$	173	dm, $^1J_{\text{CRh}} = 25$
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\{\text{PMes}_2\text{C}(\text{=CHPh})\text{Al}^t\text{Bu}_2\}(\mu\text{-CO}_2)]^{[52]}$	136	dd, $2J_{\text{PC}} = 4.4$, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ $^1J_{\text{PtC}} = 1258$
$\mu\text{-1}\kappa\text{C,2}\kappa\text{O,O}^-\text{-CO}_2$		
$[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{C}_3\text{Ph}_2)(\mu\text{-CO}_2)$ $\text{Zr}\{\text{HC}\{\text{SiMe}_2\text{N}(2,3,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2)\}_3\}]^{[53]}$	224	s
$\mu\text{-1}\kappa\text{2C,O:2}\kappa\text{O}^-$		
$[(\mu\text{-}\eta^5, \eta^5\text{-Pn}^)\text{Ti}]_2(\mu\text{-CO}_2)^{[54]}$	219	s
$[\text{Ti}\{\text{N}(^t\text{Bu})(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_3]_2(\mu\text{-CO}_2)^{[55]}$	252	s

Los datos observados de ^{13}C RMN para complejos de CO_2 -TM fueron agrupados según el modo de enlace del CO_2 . Con respecto a los derivados de $\kappa\text{C-CO}_2$, solo se conocen unos pocos valores de ^{13}C RMN a excepción del complejo $[\text{Ru}(\kappa\text{C-CO}_2)(\text{CO})(\text{bipy})_2]^{[56]}$ (210 ppm) ya que otros datos corresponden a complejos de metal-carboxilato y que solo son estables a baja temperatura^[57]. El valor medio para la resonancia ^{13}C RMN de los complejos $\kappa\text{C-CO}_2$ -TM es de aproximadamente 217 ppm y fluctúa entre 223-199 ppm.

Como se indicó anteriormente, el rango observado de ^{13}C de los complejos $\eta^2\text{-CO}_2$ es muy grande 214-156 ppm. Sin embargo, un análisis permitió distinguir zonas para estos complejos de $\text{CO}_2\text{-TM}$ como se observa en la figura 6.

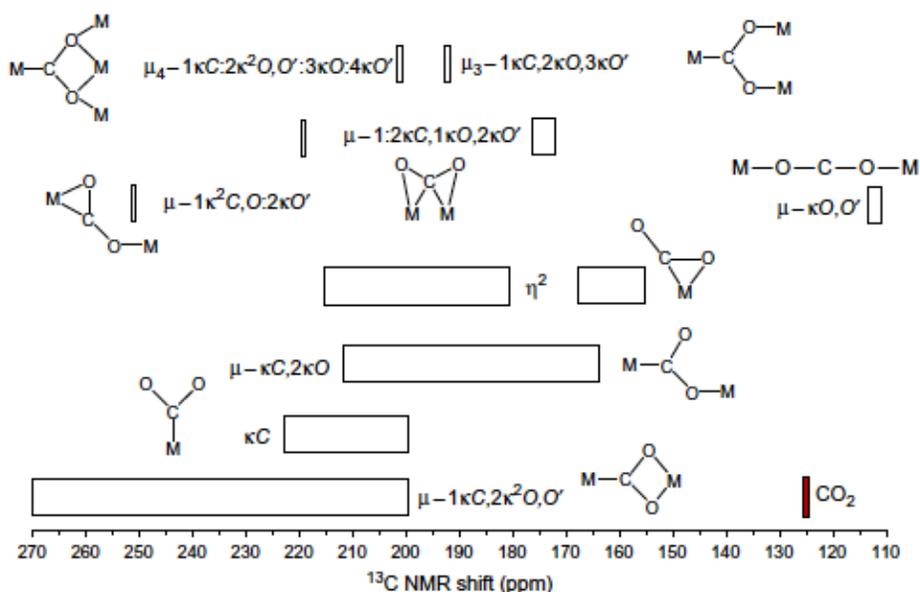


Figura 6 Rango para los diferentes modos de coordinación en ^{13}C RMN.

Por lo tanto, compuestos pseudo octaédricos muestran la señal ^{13}C RMN de CO_2 dentro del rango 215-181 ppm. Por el contrario, para complejos planos con fórmula general $[\text{M}(\eta^2\text{-CO}_2)\text{L}_2]$, este rango se mueve a un campo más alto entre 167-156 ppm. Para el primer caso, el centro metálico es una transición metálica (TM) temprana o media, mientras que para los complejos planos el centro metálico es un TM tardía. La razón de esta diferencia puede atribuirse a la estructura del complejo o, alternativamente, a la naturaleza TM. La reciente síntesis y caracterización de rayos X del complejo $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{PP}^{\text{Me}}\text{P})]^{[58]}$ figura 7 con la señal ^{13}C -RMN a 164 ppm y una fórmula no plana $[\text{M}(\eta^2\text{-CO}_2)\text{L}_3]$ sugiere que la naturaleza TM juega un papel importante en el cambio químico de los complejos con estructura $\eta^2\text{-CO}_2$.

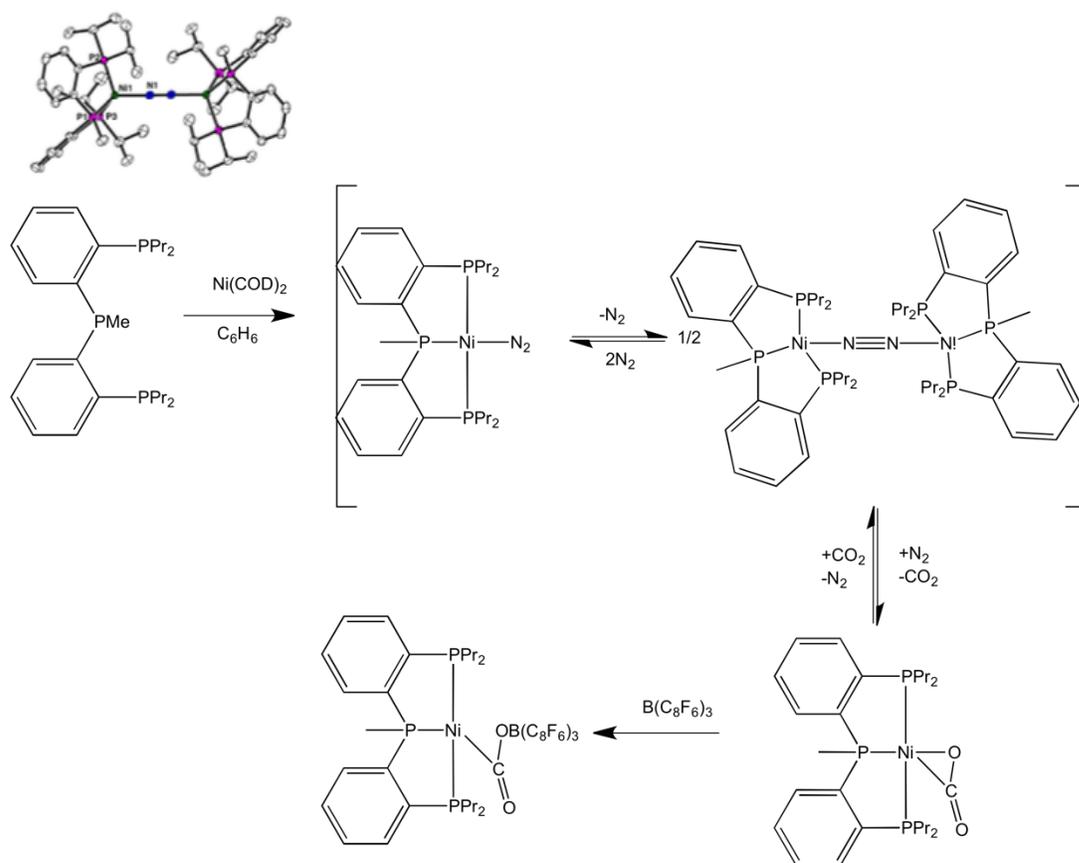


Figura 7 complejo $[\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)(\text{PP}^{\text{Me}}\text{P})]^{[58]}$.

En consecuencia, un valor medio de 200 ppm es indicativo de un complejo $\eta^2\text{-CO}_2$ con una TM generalmente en un entorno pseudo-octaédrico, mientras que el valor medio en 160 ppm es indicativo de un complejo $\eta^2\text{-CO}_2$ con una TM generalmente en una estructura plana.

De los numerosos estudios dados en literatura, se observa que uno de los productos más comunes es la formación de formiato.

La síntesis de ácido fórmico/formiato por hidrogenación de CO₂ fue descubierta por Farlow y Adkins en 1935^[59] usando Ni Rayney como catalizador y la primera catálisis homogénea fue reportada por Inoue y col en 1976^[60]. Desde estas fechas la posible aplicación industrial de la conversión de CO₂ en ácido fórmico/formiato, metanol, metano y carbonatos ha sido ampliamente investigada.

A continuación, se dan algunos ejemplos de estas transformaciones:

La adición de CO_2 al complejo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dmpe})_2\text{H}_2]^{[61]}$ y $[\{\text{CpTi}(\mu\text{-H})\}_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)]^{[62]}$ se realiza a temperatura ambiente en tolueno como solvente obteniéndose como producto principal el *trans*-hidruro de formiato, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{dmpe})_2\text{H}\{\text{OC}(\text{O})\text{H}\}]$ y el bis (Formiato)- $[\{\text{CpTi}(\mu\text{-}\eta^1\text{-OC}(\text{O})\text{H})\}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$ respectivamente los cuales se han caracterizado por cristalografía demostrando en su análisis estructural que contiene dos puentes de formiatos mono dentados, ambos complejos son selectivos hacia la formación de formiato ver figura 8.

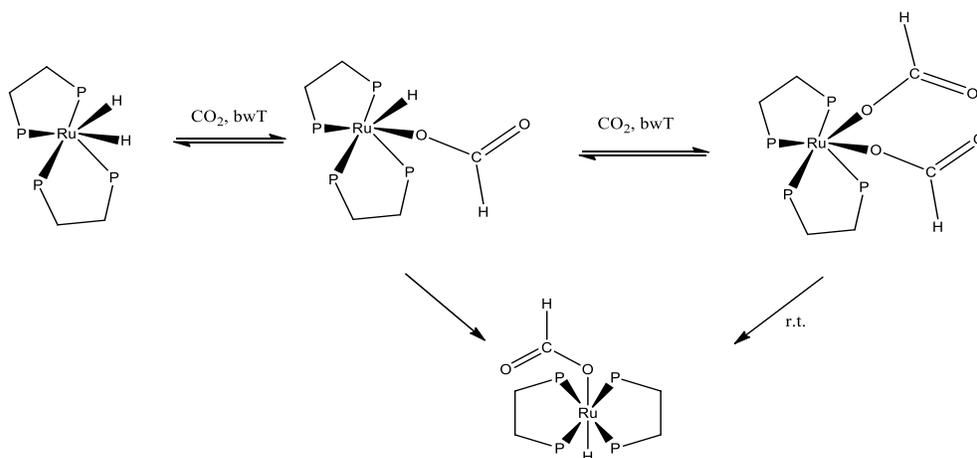


Figura 8 Formación del Complejo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{dmpe})_2\text{H}\{\text{OC}(\text{O})\text{H}\}]$.

El complejo heterobinuclear $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\mu\text{H})(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{IrCp}^*]$ que se observa en la figura 9 reacciona rápidamente con el CO_2 formando dos complejos diastereoméricos heterobimetalicos, encontrándose que la inserción de CO_2 ocurre selectivamente en el terminal de enlace Zr-H proporcionando el complejo con el formiato terminal, la reacción del complejo con formiato y PhLi conduce a formiato de litio regenerando el complejo de partida $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{IrCp}^*]^{[63]}$.

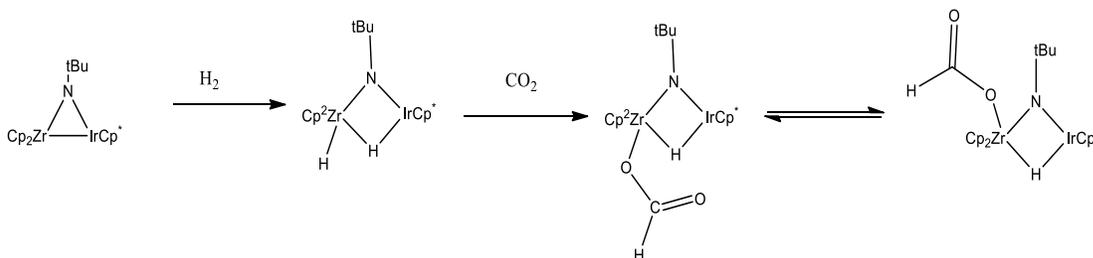


Figura 9 Complejo Diastereomérico heterobimetálicos.

Existen diversos mecanismos que demuestran como es posible la formación de formiato, CO y metanol a partir de la reducción de CO_2 a continuación se describen los formulados por Meyer^[64], Tanaka^[65] y Grabow^[66].

En la figura 10 se presenta los mecanismos catalíticos combinados para el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{L}]_n^+$ en la reducción de CO_2 a formiato propuesto por Meyer^[64] y en la formación de monóxido de carbono propuestos por Tanaka^[65] y el mecanismo para la conversión de CO y CO_2 a metanol propuesta por Grabow^[66].

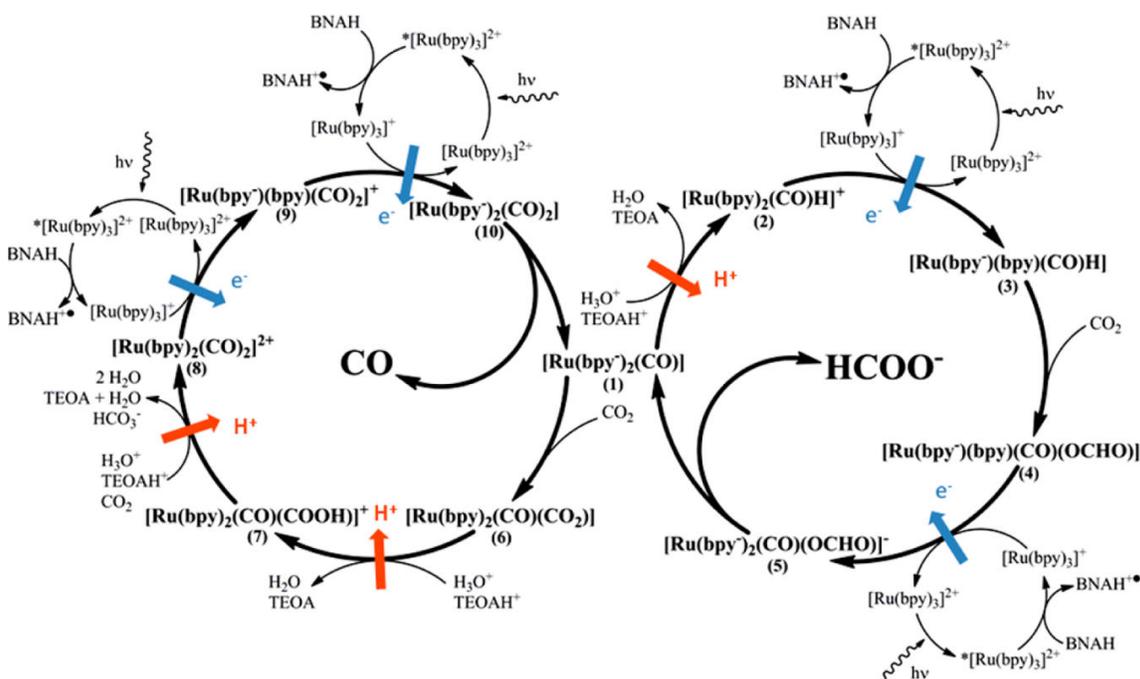


Figura 10 Ciclos catalíticos para el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{L}]_n^+$ en la reducción de CO_2 a formiato y monóxido de carbono^[66].

En el ciclo catalítico propuesto por Tanaka et al., se produce monóxido de carbono. El paso inicial es la reducción localizada $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ (8) en el ligando bpy, la que ocurre a -1.20 V vs electrodo saturado de calomelano (SCE) en solución acuosa. Este exceso de densidad electrónica en el orbital π^* del bipyridil se redistribuye a través del centro metálico al orbital σ^* del enlace Ru-CO, dividiendo así la molécula de CO en el complejo^[65].

En presencia de CO_2 , el complejo (1) neutro penta-coordinado está abierto al ataque electrofílico, dando lugar a un ligando de CO_2 . En las soluciones acuosas ácidas, este complejo se deshidrata al complejo de partida, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$, completando el ciclo catalítico^{[65],[67]}. En ausencia de agua, un portador de protones orgánico, tal como trietanolamina, podría ser capaz de protonar el CO_2 unido e inducir la liberación de agua. Otra posibilidad es mediante la formación de bicarbonato por la pérdida de hidróxido del CO_2 (entre 7 y 8). Tanaka y colaboradores afirman que la formación de formiato se produce en el equilibrio de las tres especies intercambiables (6-8). Sin embargo, los estudios de dependencia del pH por estos investigadores demostraron que un pH alcalino favorece la producción de formiato.^[65]

Meyer^{[64],[68]} propuso un mecanismo alternativo para la formación de ácido fórmico, basado en un trabajo anterior de Hawecker et al.^[69] respecto a la formación de formiato utilizando sólo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2^+$ y TEOA en DMF. Este segundo ciclo propuesto tiene una especie común con el ciclo de monóxido de carbono; $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})]_2^0$ (1). Este intermediario común se produce tras la eliminación reductora del formiato cualquiera (ciclo de la derecha) o CO (ciclo de la izquierda). El complejo neutro se produce mediante una coordinación insaturada en uno de los sitios que contiene un espacio de coordinación disponible para un nuevo ligando. La naturaleza de este ligando parece dictar el producto a ser formado en última instancia. Por lo tanto, el CO se produce preferentemente a través de la coordinación directa del CO_2 , mientras que el formiato predomina cuando se forma un intermedio hidruro en su lugar, seguido de la inserción del CO_2 a la unión metal-hidruro.

La conversión de CO₂ a metanol también es conocida como se observa en la figura 11.

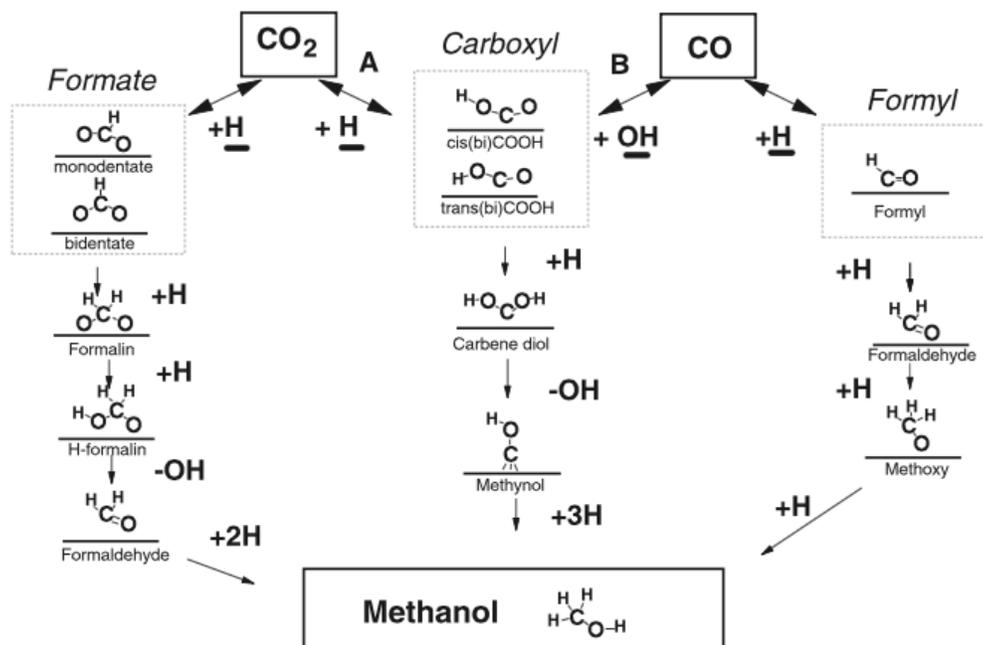


Figura 11 Mecanismo de Meyer para la conversión de CO y CO₂ a metanol. Mediante CO₂ vía formación de formiato y CO vía formación de formilo.^{[64],[68]}

Se observa en la figura 11 un mecanismo con las posibilidades de síntesis de metanol usando CO y CO₂. Al lado izquierdo del diagrama se ven los principales pasos mediante la vía formiato a metanol a partir de CO₂ y el lado derecho una hidrogenación de CO directa a metanol a través de formilo. Aunque estos mecanismos propuestos han existido desde hace mucho tiempo, algunas nuevas ideas utilizando cálculos DFT^{[66],[70]}, como es, la ruptura de uno de los enlaces C-O en el CO₂ después de las etapas de hidrogenación parcial. Esta reacción interconvierte CO y CO₂ mediante un carboxilo (H-O-C-O) como intermediario en el que se activa el enlace O-CO.

La formación del carboxilo intermediario de CO₂ (mediante el paso A) o de CO (mediante el paso B). Una tercera vía de síntesis de metanol la cual implica este

carboxilo intermediario se ha propuesto^[71] y está incluido en la columna central del esquema. Por este camino la formación de metanol se presenta como una ruta que se aprovecha de los productos intermediarios carboxílicos en lugar de convertir el CO₂ o CO directamente a metanol por los pasos de hidrogenación, formando un intermediario carboxílico el cual podría isomerizar para formar también el formiato.

En un interesante trabajo realizado para el complejo [Co(R-salem-MLn)] M=Li realizado por Gambatotta et al se concluye que para aquellos sistemas donde la coordinación del CO₂ no es reversible, la posibilidad de transformarlo en otros compuestos depende de la extensión de la transferencia de carga desde el Metal de transición al CO₂.^[72] Donde la transferencia de un solo electrón podría formar el radical anionico CO₂^{•-} el cual al dimerizar podría facilitar la formación de enlaces C-C, ya que aparentemente se necesita un sistema al menos binuclear donde la rigidez del sistema bifuncional parece tener un rol esencial. Esta formación de enlace C-C implica una dimerización del radical CO₂^{•-} y el producto principal sería el oxalato.

La formación de oxalato representa una prometedora opción para utilizar CO₂ como componente en la síntesis de sustancias químicas donde se requiere un enlace C-C. Sin embargo, la generación de oxalato es un gran desafío, por ser un proceso termodinámicamente desfavorable por el potencial redox sumamente negativo que posee $E^{\circ} = -2,10V$ (CO₂/CO₂^{•-}) vs NHE.

Los ejemplos de la reducción de CO₂ a oxalato en literatura son muy variados. De los trabajos conocidos se pueden nombrar figura 12:

- La electrólisis a potencial controlado de octaetilporfirin de Pd(II) y Ag(II) en CH₂Cl₂ a -1,50V (v/s Ag/AgCl) bajo atmósfera de CO₂ con formación de oxalato juntos con CO y CO₃⁻, siendo estos dos últimos productos mayoritarios figura 12 (a)^[73].

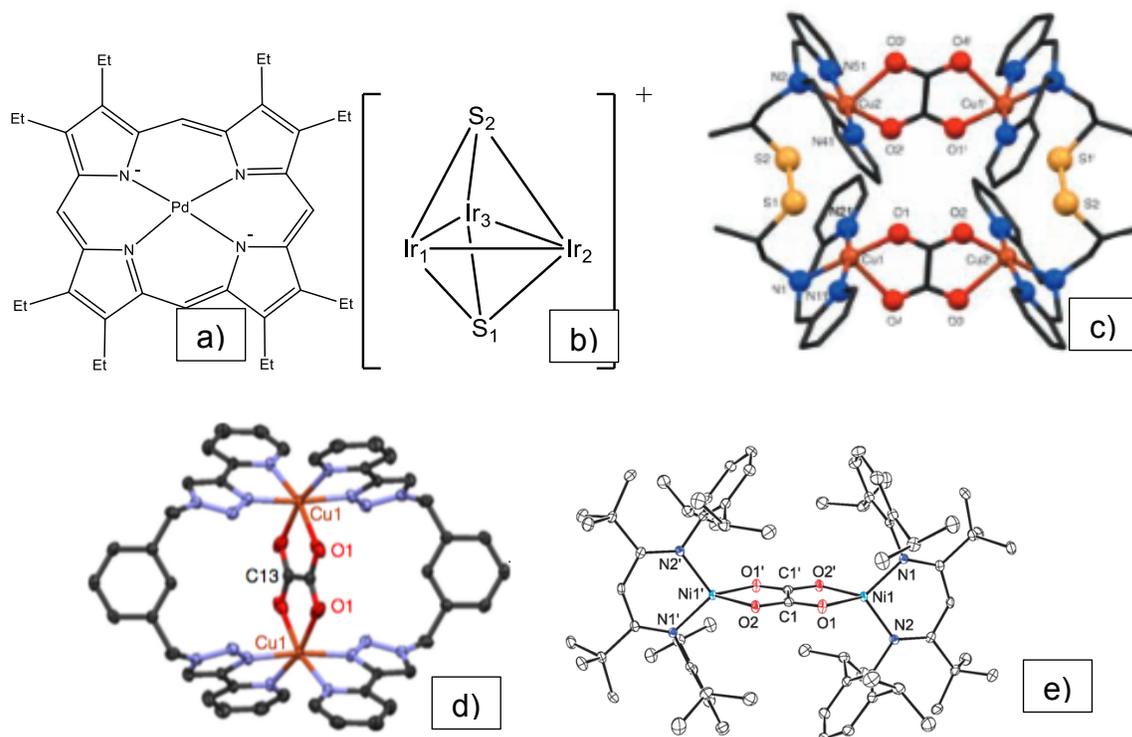


Figura 12 Complejos Octaetilporfirin de Pd(II)(a), Ir_3S_2 de $[\text{Ir}_3\text{S}_2\text{CH}_2\text{CN}]^+$ (b), complejo cobre (I) dinuclear (c), $[\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2(\text{m-C}_2\text{O}_4)](\text{PF}_6)_2$ (d) y $\text{Ni}^{\text{I}}[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}(\text{N}_2)-\text{Ni}^{\text{I}}\text{L}^{\text{tBu}}]$ (e).

- La reducción electroquímica de complejos “cluster” del tipo $[\text{M}_3\text{S}_2\text{CH}_2\text{CN}]^+$ donde $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ e Ir generan oxalato con alta selectividad a bajo potencial $-1,6\text{V}$ (v/s Ag/AgCl)^{[62],[63]}.
- La activación de una sola molécula de CO_2 electroquímicamente reducida forma generalmente una mezcla de CO y CO_3^- con oxalato como producto secundario, debido a esto Tanaka^[74] autor de este trabajo propone que la formación de oxalato en el cluster trimetalico de Ir se debe a la reacción de acoplamiento de dos moléculas de CO_2 adyacentes al enlace $\mu^3\text{-S}$ e Ir en $[\text{Ir}_3\text{S}_2\text{CH}_2\text{CN}]^0$ figura 12 (b).
- La reacción de oxidación del complejo cobre (I) dinuclear obtenido por una mezcla equimolar de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ con el ligando $[\text{N}-(2\text{-mercaptopropil})-\text{N},\text{Nbis}-(2\text{-piridilmetil})\text{amina}]$ y HBF_4 , con una sobre exposición al aire, en acetonitrilo, por tres días, capta selectivamente el CO_2 del aire, para dar un tetrámero de cobre

punteado por oxalato, ver figura 12 (c). Este sistema puede ser utilizado repetidas veces como catalizador, reduciendo las 2 moléculas de CO₂ a oxalato con un potencial de 0,03V contra NHE [61].

- Pokharel y colaboradores ha diseñado un sistema supramolecular organometálico que reduce el dióxido de carbono a oxalato en condiciones de reacción suaves. Este complejo binuclear Cu proporciona un entorno inusual que promueve la unión y reducción de dos moléculas de CO₂. Aunque la fijación de CO₂ es lenta, el dímero de Cu (I) reacciona selectivamente con CO₂ sobre O₂. El ácido oxálico se libera fácilmente de este producto, regenerando los macrociclos "vacíos" originales [75] figura 12 (d).

- En el complejo sintetizado por Bettina Horn y colaboradores el b-dicetiminato de níquel (I) $K_2[L^{tBu}Ni^I(N_2^{2-})Ni^I L^{tBu}]$ reacciona con CO₂ a través de desproporción reductora para formar CO y CO₃²⁻, mientras que después del empleo del precursor $Ni^I[L^{tBu}Ni^I(N_2)-Ni^I L^{tBu}]$ se observó un acoplamiento reductor de CO₂ dando un oxalato puenteado al complejo de dinickel (II). La adición de KC₈ a los productos formados conducen a la regeneración del complejo de Ni^I inicial en una atmósfera de N₂, cerrando así los ciclos sintéticos. Cuando el Oxalato se coordina a un metal se observa un aumento en la longitud del enlace C-C (1.527Å) la cual está en el rango de los valores generalmente observado para C₂O₄²⁻ coordinado figura 12 (e) [76].

En base a todo lo expuesto, la posibilidad que compuestos de coordinación en los cuales dos centros metálicos estén conectados a través de un ligando puente puede ser de gran interés en esta área, ya que presentan potenciales aplicaciones en la coordinación del CO₂ y su posterior transformación a productos con mayor valor agregado. Complejos de este tipo como los puenteados por pentaleno o s-indaceno han presentado propiedades ferromagnéticas, catalíticas y/o ópticas, especialmente en relación con la interacción electrónica entre los centros metálicos [77].

Anillos fusionados son por lo general buenos candidatos para ser metalados. De la gran familia de estos compuestos, nuestro grupo se ha interesado principalmente en el s-indaceno, ya que esta molécula orgánica puede coordinar dos centros metálicos a la vez, constituyéndose en un ligando puente con posibilidad de una muy buena interacción entre ambos centros ^[78].

Sin embargo, el uso de este compuesto como ligando puente se ha visto acotado por la falta de selectividad frente al mono y di litación la cual es indispensable para realizar compuestos heteronucleares en un buen rendimiento.

Diversos investigadores se dedicaron a tratar de solucionar este problema sustituyendo H por grupos R^[79-81]. Nuestro grupo se sumó a esta problemática, y en el año 2001 sintetizó una nueva familia de s-indacenos parcialmente sustituidos, en el cual el más utilizado ha sido el etilado (2,4-dietil-4,8-dimetil-s-indaceno; s-Indaceno (s-Ic))^[80,82-85]. Estos ligandos resultaron ser selectivos frente al mono y bidesprotonación. Se comprobó además que los complejos binucleares mantenían la alta deslocalización presentada en los derivados homólogos de s-indaceno, y que adicionalmente presentaban una mayor solubilidad.

De los numerosos nuevos complejos sintetizados con este s-indaceno parcialmente sustituido, muchos de ellos han presentado propiedades catalíticas. (Rh-Rh^[82], Rh-Co^[86]). Esta actividad en catálisis, ha sido explicada por la posibilidad de que dentro del ciclo catalítico, además de la posible pérdida de un ligando pueda haber un cambio de hapticidad de un metal a uno de los anillos del ligando Puente. Este cambio de hapticidad del complejo es lo que se conoce como “efecto indenilo” y es atribuido al equilibrio en la coordinación pentahapto η^5 a un trihapto η^3 . Este efecto procede mediante un mecanismo asociativo a través de un intermediario η^3 -indenilo, el cual permite tener una especie electrónicamente insaturada permitiendo la coordinación de un nuevo ligando. Fue observado por primera vez en el indenilo, razón de su nombre, aunque se ha encontrado en otros anillos incluyendo Cp y Cp*. Estos efectos han sido demostrados por numerosos investigadores. Entre ellos Ceccon y colaboradores, quien estudiando un sistema Rh-Cr^[87] puenteado por indenilo figura 13 donde se observa un drástico aumento

de reactividad que se asignó a efectos cooperativos consistentes en que un metal ayuda al otro a través de este efecto indenilo^[87].

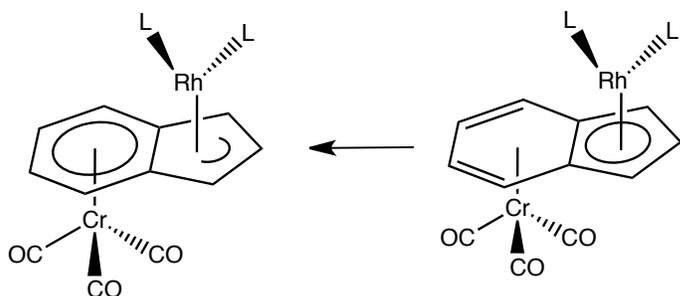


Figura 13 Efecto indenilo.

De lo anteriormente expuesto, y de la importancia de la captura de CO₂ y su transformación a especies menos contaminantes con utilidad industrial es que nos interesamos en probar si:

- ¿Un complejo binuclear puentado por este s-lc sería capaz de coordinar CO₂? y ¿Podría activarlo?
- ¿Se podría generar oxalato?

El intento de responder estas preguntas dio lugar a este trabajo de tesis

De todos los productos que se podrían obtener uno de los más importantes sería el oxalato, debido a la obtención del enlace C-C. En el compuesto reportado por Bouwman y col.^[88] figura 12 (c) la distancia entre los Cu es de 5.43 Å, distancia muy similar a la reportada por nuestro grupo para el complejo syn[Rh(COD)-s-indaceno-Rh(COD)]^[86] que es de 5.5 Å. Por esta razón se piensa que un complejo binuclear podría bicoordinar el CO₂ y permitir el acoplamiento del radical para formar el oxalato. Para este fin los metales deben estar SYN.

Sin embargo, nuestro grupo de trabajo sabe por experiencia que los complejos binucleares con s-lc son de preferencia anti y cuando los ligandos auxiliares son pequeños dan mezclas anti-syn.

Se propone entonces, la síntesis un nuevo ligando del tipo s-indaceno parcialmente sustituido donde uno de los planos sería bloqueado, por la sustitución del anillo central de benceno por el [10]paraciclofano, lo que le

permitirá al ligando puente mantener sus características de puente electrónico, pero favoreciendo la geometría Syn figura 14. De este modo se espera favorezca la dimerización del CO₂ a oxalato ayudados por un efecto cooperativo.

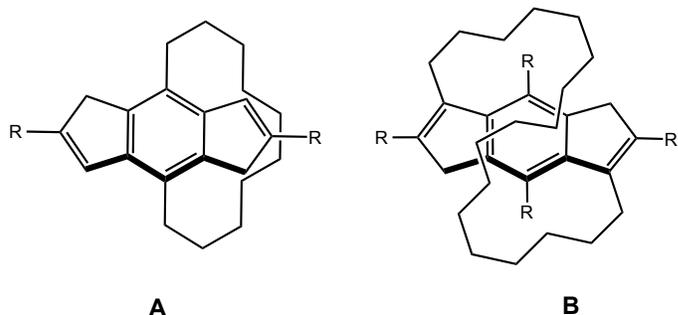


Figura 14 Ligandos propuestos A) 1(4,8)-[2,6-dietil-1,5-dihidro-s-indaceno] cicloudecafano y B) 1(1,5)-(2,6-dietil-4,8dimetil-1,5-dihidro-1H-s-indaceno) ciclononadecafano

Los metales de transición, Re, Ru, Rh e Ir fueron seleccionados desde bibliografía para la síntesis de los complejos binucleares, ya que son los que han mostrado actividad como catalizadores para la conversión de CO₂. Como ligando auxiliar se utilizaran, ciclooctadieno, monóxido de carbono con el fin de favorecer la isomería syn.

1.2 Hipótesis y Objetivos.

1.2.1 Hipótesis de trabajo.

A) Un compuesto bimetálico puenteado por un ligando que permita la buena comunicación entre los centros metálicos, mas una posibilidad de un cambio de hapticidad, podrá coordinar CO₂ y activarlo para dar productos con mayor valor agregado.

B) Si se sintetiza un *s*-indaceno donde uno de sus planos ha sido bloqueado por sustitución en el anillo bencénico por el [10] paraciclofano de manera que los metales se deban coordinar *syn*, entonces la coordinación de CO₂ por estos metales y su posterior activación podrá llevar a la obtención oxalato.

1.2.2 Objetivos Generales.

Esta Tesis tiene como objetivo general la síntesis y caracterización de nuevos complejos homobinucleares derivados del *s*-indaceno parcialmente alquilado utilizando metales de renio, iridio rutenio y rodio con el propósito de estudiar la posible activación de estos compuestos con CO₂ a través de su coordinación.

1.2.3 Objetivos Específicos

- Sintetizar complejos homo-binucleares de Re, Rh, Ru e Ir, utilizando el *s*-lc como ligando y caracterizar los complejos mediante: IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN.
- Aislar los isómeros en caso de que se produzcan.
- Estudiar cada complejo bajo atmósfera de CO₂.
- Realizar pruebas electroquímicas a los complejos sintetizados.
- Síntesis de [10]-paraciclofano, 1,10-dioxa[10]paraciclofano y Br-(CH₂)₈=CH₂ y Caracterizar mediante: IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN.

2 Sección Experimental



2.1 Técnicas Generales

Los compuestos de partida se prepararon según los métodos publicados, y cada reactivo fue adquirido en Aldrich con una pureza de 99,99%.

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno puro utilizando una cámara seca equipada con un purificador Dri Train modelo HE 493 o mediante el uso de una línea de vacío usando técnicas de tubo de Schlenk estándar. Los solventes (tetrahidrofurano, tolueno, éter de petróleo, hexano) fueron destilados bajo una atmósfera de nitrógeno a partir de sodio benzofenona.

2.2 Métodos de Caracterización Física

2.2.1 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

Las muestras de RMN de los compuestos organometálicos fueron preparadas dentro de una cámara seca, los tubos fueron sellados con septas. Los solventes deuterados empleados fueron presecados mediante las técnicas habituales para tal efecto. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron registrados en un espectrómetro Bruker Avance 400 y fueron internamente referenciados empleando resonancias residuales de los núcleos.

2.2.2 Espectroscopia Electrónica Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano (UV-Vis-NIR)

Las muestras para espectroscopía electrónica de los compuestos fueron preparadas dentro de una cámara seca, las celdas de cuarzo de alto rango de transparencia fueron sellados con septas. Los espectros UV-Vis-NIR fueron registrados usando un espectrofotómetro Shimadzu de doble haz, en el rango 200–3000 nm, empleando solventes secos.

2.2.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Las muestras de los compuestos organometálicos fueron preparadas dentro de una cámara seca, empleando Nujol como solvente o soluciones en benceno deuterado. Para los compuestos orgánicos se emplearon discos de KBr. Los espectros FT-IR fueron registrados usando un espectrofotómetro Nicolet en el rango 250–4000 cm^{-1} .

2.2.4 Espectroscopía de masa

Las muestras para espectroscopía de masa nos permiten determinar la distribución de las moléculas de una sustancia en función de su masa mediante un electro-spray. Los espectros de masa fueron obtenidos a través de inyección directa en un espectrómetro de masas Thermo Scientific de trampa iónica LCQ Fleet.

2.2.5 Voltamperometría Cíclica (CV)

Las muestras para CV fueron preparadas dentro de una cámara seca, en las cuales una cantidad del producto sólido es introducida en un matraz de fondo redondo que luego es cerrado con un septum. Esta cantidad corresponde a la necesaria para conseguir 10 mL de una disolución 2,0 mM en diclorometano. Los experimentos de CV fueron realizados en una celda aislada del aire con 3 electrodos conectados a una línea de Argón. El electrodo de referencia empleado fue un electrodo de calomelano saturado (SCE). El contraelectrodo fue un alambre de platino, y el electrodo de trabajo fue un disco de platino con un diámetro aproximado de 3 mm. Las corrientes y los potenciales fueron registrados mediante un computador Pentium II de 350 MHz, que posee un Potenciómetro Analizador de Voltametría BAS CV-50. El electrólito soporte empleado fue tetrafluoroborato de tetrabutilamonio [N-

nBu₄][BF₄], el cual es secado al menos 3 horas en estufa de alto vacío, previa utilización.

2.2.6 Purificación de Solventes

Los solventes empleados en la síntesis de los compuestos organometálicos, fueron tetrahidrofurano (THF), tolueno, pentano, hexano, previamente secados de acuerdo a literatura, empleando como agente secante sodio e indicador benzofenona. En el caso de THF, éste debe ser desperoxidado previamente, para lo cual se utilizó hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄). El diclorometano (CH₂Cl₂) fue secado empleando pentóxido de fósforo (P₂O₅) como agente secante. En el proceso de secado todos estos solventes fueron mantenidos a reflujo bajo atmósfera de N₂ para posteriormente ser destilados y utilizados inmediatamente [89].

2.2.7 Detalles Computacionales

Los cálculos computacionales de los sistemas estudiados fueron realizados por la Doctora Ximena Zarate colaboradora con nuestro grupo de trabajo, empleando la teoría funcional de la densidad (DFT) tal como se aplica en el software de Gaussian 09^[90].

Para estos estudios se empleó el funcional híbrido B3LYP^{[91],[92],[93]}. Los efectos relativistas del metal se modelaron usando LANL2DZ y la base establecida de Gaussian 6-31G(d) la cual se utilizó para los átomos no metálicos^{[94],[95],[96]}. Las estructuras moleculares fueron completamente optimizadas sin restricción de la simetría y los cálculos de frecuencia se realizaron en el mismo nivel de teoría, así como las optimizaciones de geometría, para confirmar que todos los sistemas optimizados son puntos mínimos estacionarios. Efectos de solvatación se modelaron usando Polarizable Continuum Model (PCM) por el “Conductor-like Screening Model” (COSMO) con tetrahidrofurano como solvente.^[97]

2.2.8 Punto de Fusión

Las muestras de los compuestos fueron preparadas dentro de un capilar de vidrio. Los puntos de fusión de los compuestos orgánicos se midieron con un equipo SMP11 Analogue Melting Point. El que consta de características como que la velocidad de calentamiento se puede ajustar manualmente y se puede configurar para calentar hasta 20°C por minuto con un máximo de 250°C. El equipo SMP11 es capaz de medir tres muestras de forma simultánea. La luz LED de color blanco brillante ilumina las muestras, por lo que es fácil de observar con una lente de aumento.

2.2.9 Estudio de complejos con CO₂

Este estudio se realizó utilizando dos métodos:

Método 1

Replicando el método descrito en literatura para la coordinación de CO₂ por compuestos organometálicos^[98,99], una solución de 6,4 mM en benceno deuterado de cada uno de los derivados binucleares sintetizados, se dejó bajo atmósfera de CO₂ por tres horas. A esta muestra se le adicionó 200µL de ácido clorhídrico de concentración 10 mM y se procedió a estudiar los posibles productos obtenidos por IR, cromatografía gaseosa y ¹³C- RMN.

Método 2

Los complejos binucleares sintetizados, fueron estudiados bajo ambiente de CO₂ mediante un burbujeo por 3 horas utilizando un tubo Young con una solución de benceno deuterado y 50 mg del complejo. Su caracterización se realizó mediante espectroscopía IR, ¹³C-RMN, UV-Vis, electroquímica y cromatografía gaseosa.

2.3 Síntesis Ligandos

2.3.1 Síntesis del ligando 1,5-Dihidro-2,6-Dietil-4,8-Dimetil-s-Indaceno

Este ligando se realizó de acuerdo a bibliografía previamente reportada por nuestro grupo de trabajo siguiendo la siguiente secuencia de síntesis figura 15 y su caracterización estuvo de acuerdo a la bibliografía reportada^[84].

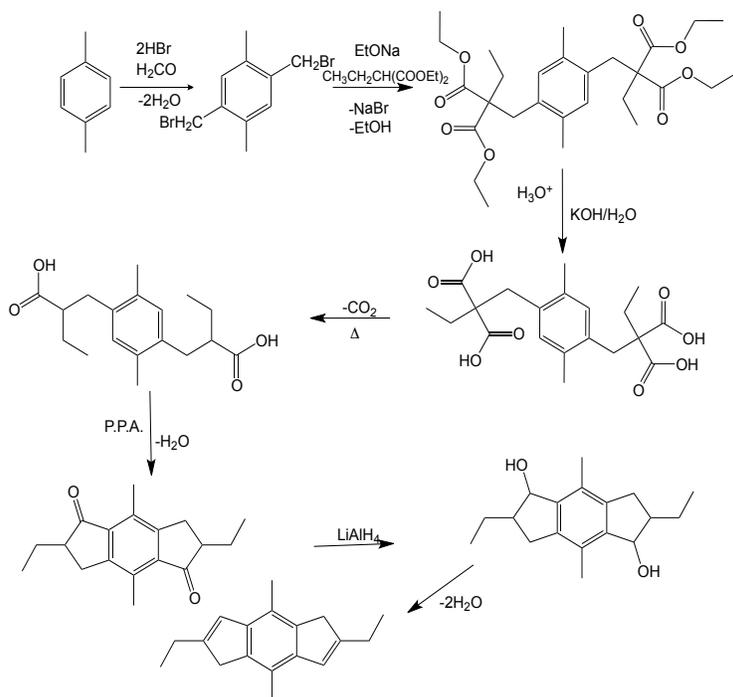


Figura 15 Esquema de síntesis 1,5-dihidro-2,6-Dietil-4,8-dimetil-s-indaceno

2.4 Síntesis [10] Paraciclofano y 1, 10-dioxa [10] paraciclofano.

La ruta sintética de estos ligandos se realizó de acuerdo a bibliografía previamente reportada y su caracterización concuerda con esta bibliografía.

2.4.1 Acido γ -bensoilbutirico

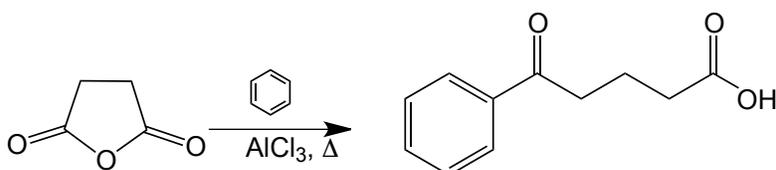


Figura 16 Esquema síntesis del ácido γ -bensoilbutirico

De acuerdo a bibliografía^[100] en un matraz de fondo redondo de tres cuellos provisto con un agitador mecánico y dos refrigerantes, se agrega (0,680 moles; 78,0g) de anhídrido glutárico y (4,50 moles; 310mL) de benceno seco. La agitación es detenida y se agrega (1,50 moles; 201g) de AlCl_3 previamente sublimado. La mezcla es refluja en un baño de aceite con agitación continua por una hora y media.

La reacción es detenida al agregar lentamente hielo y 300 mL de agua al matraz, el exceso de benceno es removido mediante destilación, después que la mezcla es enfriada el liquido es decantado desde el precipitado y acidificada con HCl (cerca de 20mL), la mezcla es filtrada y la suspensión se refluja por cinco horas con NaHCO_3 a pH neutro, se filtra y se lava con agua caliente, el filtrado se acidifica con HCl a pH 3. El precipitado es filtrado y lavado con agua caliente. Su caracterización estuvo de acuerdo a lo reportado.

Rendimiento: 108g; 82%

Mp: 125-126°C

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Cloroformo-d): δ = 1,76 (tt, 2H); 2,34 (t, 2H); 3,03 (t, 2H); 7,48 (m, 2H); 7,59 (m, 1H); 7,90(m, 2H).

^{13}C -RMN (100 MHz, Cloroformo-d): δ = 19,18 (CH_2); 33,55 (C-COOH); 37,91 (C-C=O); 128,32 ($\text{C}_{1,3,4,6}\text{Ar}$); 133,18 (C_2Ar); 136,88 (C_5Ar); 177,02 (COOH); 199,37 (C=O).

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ = 1695, 1743 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ = 3082 cm^{-1}

2.4.2 Acido-5-fenilpentanoico

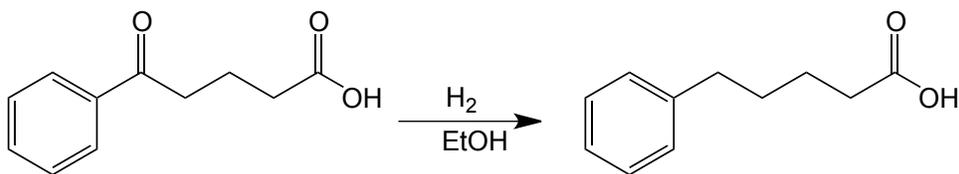


Figura 17 Esquema síntesis del acido-5-fenilpentanoico.

La hidrogenación del ácido-5-fenilpentanoico se realizó de acuerdo a bibliografía^[101] en una botella de hidrogenador donde se agregó (0,050 moles; 10,0g) el acido-5-fenilpentanoico en 200 mL de etanol absoluto a la cual se le agrega Pd/C como catalizador. Este procedimiento se realiza 7 veces utilizando 10 g del ácido-5 fenilpentanoico hasta completar 70,0g. Su caracterización estuvo de acuerdo a lo reportado.

Rendimiento: 9,10g, 98%

Mp: 125-126°C

^1H -RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ =1,60 (m, 4H); 2,32(m, 2H); 2,60 (tt, 2H); 7,20 (m, 5H); 10,71 (s, 1H).

^{13}C -RMN (100 MHz, Cloroformo-d): δ = 25,29 (CH_2); 28,47 (CH_2); 34,80 (C-COOH); 35,79 (Ar- CH_2); 126,22 (C_2); 128,39 ($\text{C}_{1,3,4,6}$); 142,28 (C_5Ar); 177,71 (COOH).

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ = 1699 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ = 3096 cm^{-1}

2.4.3 Metil 5-fenilpentanoato

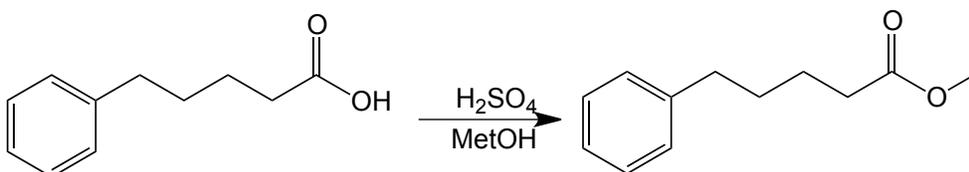


Figura 18 Esquema síntesis del metil-5-fenilpentanoato.

La esterificación de Fischer se realizó de según bibliografía en un matraz de fondo redondo de 250 mL con un refrigerante y un agitador magnético se mantuvo bajo reflujo por 13h una solución de (0,060 moles; 10,0g) del ácido 5-fenilpentanoico con (0,170 moles; 9,80 mL) metanol y H₂SO₄ (0,010 moles; 0,800mL), una vez terminada la reacción se enfría temperatura ambiente y se agrega una solución de Na₂CO₃ para neutralizar el ácido, la mezcla se extrae con éter 3 veces , se juntan las fases orgánicas y se secan con Na₂SO₄. El residuo se destila a presión reducida. Su caracterización estuvo de acuerdo a lo reportado.

Rendimiento: 10,0g; 93%

¹H-RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ= 1,61 (m, 2H); 1,72 (pd, 2H); 2,35 (t, 2H); 2,60 (tt, 2H); 3,64 (s, 3H); 7,20 (m, 5H).

¹³C-RMN (100 MHz, Cloroformo-d): δ= 24,35 (CH₂); 28,47 (CH₂); 33,41 (CH₂-C=O); 35,79 (CH₂-Ar); 51,50 (O-CH₃); 126,22 (C₂Ar); 128,39 (C_{1,3,4,6}Ar); 142,28 (C₅Ar); 173,71 (COOCH₃).

IR (KBr): ν (CO Ester)= 1765 cm⁻¹; ν (C-O)= 1205 cm⁻¹

2.4.4 Metil-5-cloro-oxopentanoico

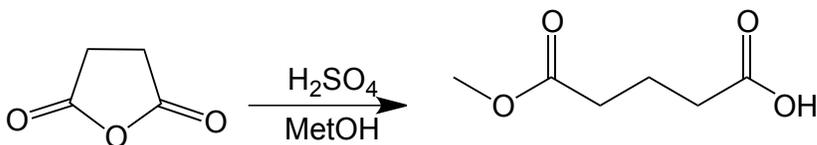


Figura 19 Esquema síntesis de ácido 5-metoxi-5-oxopentanoico.

De acuerdo a bibliografía^[102] en un matraz de fondo redondo de 250mL provisto con un refrigerante y agitación se mantiene bajo reflujo por 4h una solución de (0,260 moles; 30,0g) anhídrido glutárico en metanol (1,31moles; 76,0mL) utilizando unas gotas de H₂SO₄ como catalizador, una vez transcurrido ese tiempo se rotavaporea el exceso de metanol y el residuo se destila a presión reducida obteniendo el ácido 5-metoxi-5-oxopentanoico.



Figura 20 Esquema síntesis de metil-5-cloro-5-oxopentanona.

Luego en un matraz redondo de 250mL provisto de un refrigerante y un agitador magnético se mantiene a reflujo por 4h la mezcla del ácido 5-metoxi-5-oxopentanoico con (0,260 moles; 19,1mL) SOCl₂, una vez terminada la reacción se destila el exceso de SOCl₂. El residuo se destilado a presión reducida obteniendo metil-5-cloro-5-oxopentanona. Su caracterización estuvo de acuerdo a lo reportado.

Rendimiento: 36,0g; 84%

¹H-RMN(400 MHz, Cloroformo-d): δ= 2,06(m, 2H); 2,37 (t, 2H); 2,60 (t, 2H); 3,74 (s, 3H).

¹³C-RMN (100 MHz, Cloroformo-d): δ= 20,81 (CH₂); 33,08 (CH₂-C=O ester); 39,53 (CH₂-C=O Halogeno); 51,82 (O-CH₃); 172,49 (C=O Halogeno); 174,61 (C=O ester).

IR (KBr): ν (C=O ester)= 1718 cm^{-1} , ν (C-O)= 1200 cm^{-1} , ν (Cl-C=O)= 1785 cm^{-1}

2.4.5 Ácido 5-(4-(5-metoxi-5-oxopentanoil)pentanoico

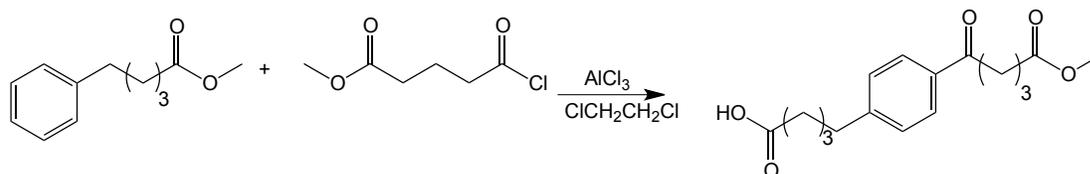


Figura 21 Esquema síntesis del ácido 5-(4-(5-metoxi-5-oxopentanoil)pentanoico.

De acuerdo a bibliografía reportada se preparó en un matraz de fondo redondo de dos cuellos de 500mL el cual se acondicionó con un refrigerante, se mantuvo bajo agitación constante a 0°C por 4h una mezcla de (0,058 moles; 12,0g) de metil-5-fenilpentanoato y (0,06 moles; 8,09mL) metil-5-cloro-5-oxopentanoato en dicloroetano 100mL a la cual se le agregó (0,06 moles; 7,80g) AlCl_3 en pequeñas porciones durante dos horas teniendo especial cuidado que la temperatura no sobrepase los 5°C , luego de la adición la mezcla se mantiene a 5°C y se agita a una velocidad constante por un periodo de 2 horas. Al finalizar el tiempo de reacción se remueve el baño frío que mantiene la temperatura y se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente por 36h, luego se adiciona H_2O y se acidifica con HCl concentrado, la mezcla se extrae con éter 3 veces, se juntan las fases orgánicas y se secan con Na_2SO_4 y se destila a presión reducida, el residuo aceitoso amarillo se reflujo 1h con una solución al 10% de KOH en metanol, se enfrió la solución a 0°C y se separó el precipitado el cual se disuelve en agua y se acidifica con HCl concentrado, luego se filtra, se seca y se recristaliza en metanol. Para realizar esta reacción hay que sublimar previamente el AlCl_3 y se prosigue con la agitación por un periodo de 36 horas. La caracterización de este compuesto concuerda con la bibliografía reportada.

Rendimiento: 10,1g; 80%

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Cloroformo-d): δ = 1,60(m, 2H); 1,73 (m, 2H);), 2,35 (td, 2H); 2,60 (tt, 2H); 3,03 (t, 2H); 3,64 (s, 3H); 7,26 (m, 2H); 7,89 (m, 2H); 10,69 (s, 1H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, Cloroformo-d): δ = 19,18 (CH_2); 24,35 (CH_2); 28,47 (CH_2); 33,55 ($\text{CH}_2\text{-COOH}$); 34,96 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$); 37,90 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$ cetona); 51,50 (O- CH_3); 128,14 ($\text{C}_{1,3}$); 128,57 ($\text{C}_{4,6}$); 134,22 (C_2Ar); 147,50 (C_5Ar); 173,71 (C=O ester); 177,02 (COOH); 198,90 (Ar-C=O).

IR (KBr): ν (CO)= 1699 cm^{-1} , ν (OH)= 3105 cm^{-1} , ν (C=O Cetona)= 1660 cm^{-1} , ν (C=O Ester)= 1717 cm^{-1} , ν (C-O)= 1215 cm^{-1}

2.4.6 Metil 5-(4-(5-metoxi-oxopentil)fenil)-5-oxopentanoato

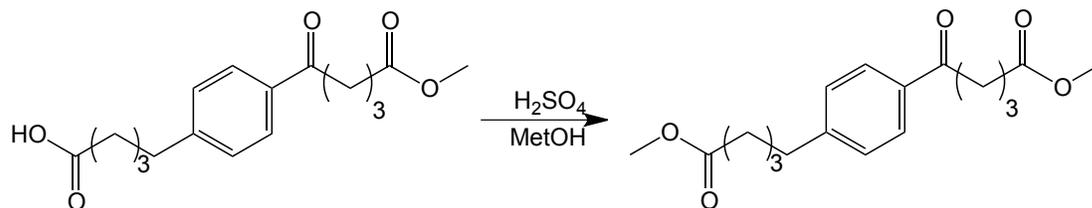


Figura 22 Esquema síntesis del metil 5-(4-(5-metoxi-5-oxopentil)fenil)-5-oxopentanoato

La esterificación se realizó de acuerdo a bibliografía reportada en un matraz de fondo redondo de 250 mL acondicionado con un refrigerante y un agitador magnético, se mantuvo bajo reflujo por 5h una solución de (0,070 moles; 10,0g) del ácido 5-(4-(4-carboxibutil)fenil)-5-oxopentanoico con (0,340 moles; 14,0mL) metanol y H_2SO_4 (0,040 moles; 2,13 mL), una vez terminada la reacción se enfría a temperatura ambiente y se agrega una solución de Na_2CO_3 para neutralizar el ácido, la mezcla se extrae con éter 3 veces, se juntan las fases orgánicas y se secan con Na_2SO_4 . El residuo se destila a presión reducida.

Rendimiento: 16.0 g, 75%

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Cloroformo-d): δ = 1,60 (m, 2H); 1,72 (pd, 2H); 1,87 (p, 1H); 2,35 (t, 2H); 2,60 (tt, 2H); 3,03 (t, 2H); 3,64 (s, 6H); 7,23 (m, 2H); 7,86 (m, 2H).

^{13}C -RMN (100 MHz, Cloroformo-d): δ = 19,24 (CH_2); 24,35 (CH_2); 28,47 (CH_2); 33,01 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$ ester); 33,41 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$ Ester); 34,96 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$); 37,43 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$ cetona); 51,50 ($\text{CH}_3\text{-O}$); 128,14 ($\text{C}_{1,3}$); 128,57 ($\text{C}_{4,5}$); 134,40 (C_2Ar); 147,50 (C_5Ar); 173,71 (C=O Ester); 198,90 (Ar-C=O).

IR KBr : ν (CO , Cetona)=1704 cm^{-1} ; ν (CO , Ester)=1740 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} ; ν (C-O)= 1228 cm^{-1} .

2.4.7 Dimetil 5,5'-(1,4-fenilen)-dipentanoato

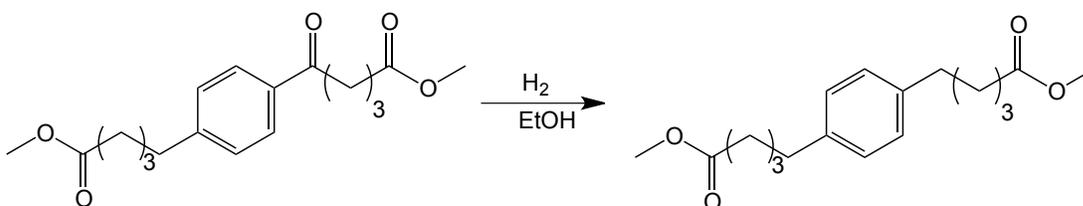


Figura 23 Esquema síntesis del dimetil 5,5'-(1,4-fenilen)-dipentanoato.

La hidrogenación se realizó de acuerdo a bibliografía reportada en una botella de hidrogenador donde se agregó (0,050 moles; 16,0g) de metil 5-(4-(5-metoxi-5-oxopentil)fenil)-5-oxopentanoato en 200 mL de etanol absoluto a la cual se le agrega Pd/C como catalizador.

Rendimiento: 11,0g; 74%

^1H -RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ = 1,61 (m, 4H); 1,72 (pd, 4H); 2,35 (t, 4H); 2,60 (tt, 4H); 3,64 (s, 6H); 7,08 (s, 4H).

^{13}C -RMN (100 MHz, Cloroformo-d): δ = 24,35 (CH_2); 28,47 (CH_2); 33,41 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$); 34,96 (CH_2Ar); 51,50 ($\text{CH}_3\text{-O}$); 128,29 ($\text{C}_{1,3,4,6}$); 139,77 ($\text{C}_{2,5}\text{Ar}$); 173,71 (C=O).

IR (KBr): ν (CO)=1742 cm^{-1} ; ν (C-O)=1242 cm^{-1} .

2.4.8 5,6-dihidroxi[10]paraciclofano

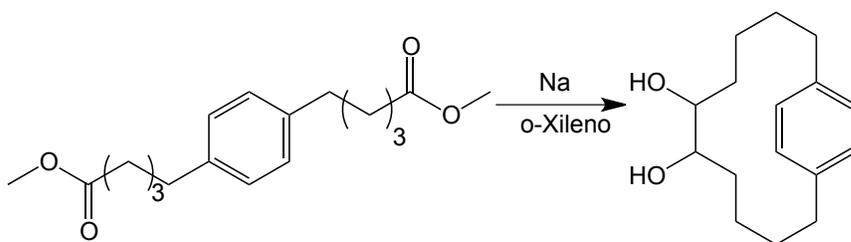


Figura 24 Esquema síntesis del 5,-6-dihidroxi[10]paraciclofano.

Este compuesto se realizó de acuerdo a bibliografía en un matraz de fondo redondo de 250 mL de 2 cuellos provisto con 2 refrigerantes y un agitador magnético a 800 rpm en ambiente de N_2 , se adicionó (0,04 moles; 11,0g) de dimetil 5,5'-(1,4-fenilen)-dipentanoato por 12h a una solución de (0,17moles; 4,0 g) de Na metálico en (0,87 moles; 264 mL) o-xileno luego se destila a presión reducida.

Rendimiento: 3,74g; 42%

1H -RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ =0,25 (dd, 2H); 0,97 (d, 4H); 1,45 (dt, 4H); 1,98 (d, 4H); 2,57 (ddd, 2H); 2,91 (dt, 2H); 3,28 (s, 2H); 7,23 (s, 2H), 7,13 (s, 2H).

^{13}C -RMN(100 MHz, Cloroformo-d): δ = 21,54 (CH_2); 27,50 (CH_2); 28,83 ($CH_2-CH-OH$); 30,21 (CH_2Ar); 74,16 (C-OH); 128,47 ($C_{2,4}Ar$); 128,75 ($C_{1,5}Ar$); 138,22 ($C_{3,6}Ar$).

IR (KBr) : ν (OH)= 3449 cm^{-1} .

2.4.9 [10] Paraciclofano

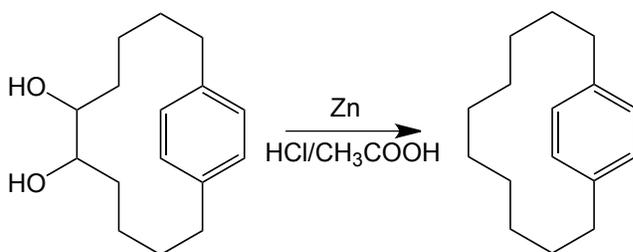


Figura 25 Esquema síntesis del [10]paraciclofano.

El [10]paraciclofano fue obtenido mediante una deshidratación según procedimiento bibliográfico, al reflujar una mezcla de ácido acético glacial (0,16 moles; 9,20mL) y laminas finamente cortadas de zinc (15,0mmoles; 0,98g) con 5,-6-dihidroxi[10]paraciclofano (15,0mmoles; 3,25g), durante 3h. Luego se agregó 4 porciones de 36mL de HCl concentrado. El zinc no reaccionante fue separado y la solución se enfrió y filtro. La mezcla fue extraída con 3 porciones de 50 mL de éter. Los extractos combinados fueron lavados con una solución de Na₂CO₃, el solvente fue evaporado para dar un aceite amarillo, el cual fue destilado bajo presión reducida.

Rendimiento: 1,36g, 42%

¹H-RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ= 0,67 (m, 4H), 0,46 (m, 4H); 1,03 (tt, 4H); 1,49 (m, 4H); 2,57 (tt, 4H); 7,02 (s, 4H).

¹³C-RMN (100 MHz, Cloroformo-d): δ= 24,00 (CH₂); 25,90 (CH₂); 27,41 (CH₂); 28,22 (CH₂); 34,31 (CH₂-Ar); 128,33 (C_{2,3,5,6}Ar); 138,65 (C_{1,4}Ar).

IR (KBr): ν (posición para en el aromático) = 2 bandas 809 y 845 cm⁻¹.

2.4.10 1,10-dioxa[10]paraciclofano

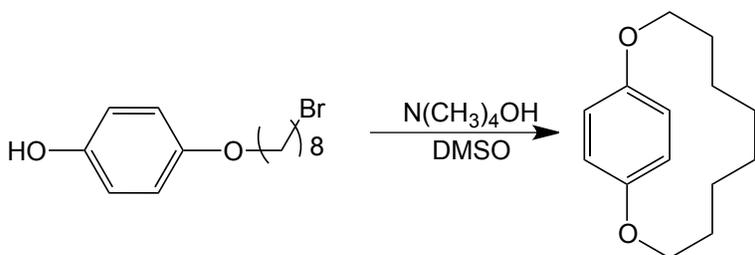


Figura 26 Esquema síntesis 1, 10-dioxa [10] paraciclofano.

El compuesto se realizó de acuerdo a bibliografía^[103] reportada en un matraz de fondo redondo de 250 mL provisto de un refrigerante y un agitador magnético a una solución de DMSO (1,76 moles; 124 mL) deshidratado con 10% de hidróxido de tetrametilamonio (5,00 mmoles; 4,53mL) se añadió gota a gota el p-hidroxifenil-10-bromoalquilo éter (5,0 mmoles; 1,50g) disuelto en DMSO (0,52 moles; 37 mL) durante 6h. Después se enfrió a temperatura ambiente y se añadió HCl 1N, se extrajo con 50mL de acetato de etilo 3 veces. La capa orgánica se combinó y se lavó con solución acuosa saturada $NaHCO_3$, agua y salmuera. El extracto se secó sobre Na_2SO_4 . Después de que el disolvente se eliminó a presión reducida, los productos brutos se purificaron por cromatografía (hexano/AcOEt = 30/1). La caracterización de este compuesto concuerda con la bibliografía reportada.

Rendimiento: 0,374g; 34%.

Mp: 51 °C.

1H -RMN (400 MHz, DMSO): δ = 0,65 (m, 4H); 0,91(m, 4H); 1,54(m, 4H); 4,16 (t, 4H); 6,98 (s, 4H).

^{13}C -RMN (100 MHz, DMSO): δ = 24,21 (CH_2); 26,42 (CH_2); 27,94 (CH_2); 72,06 (CH_2-O); 122,10 ($C_{2,3,5,6Ar}$); 153,32 ($C-O_{1,4Ar}$).

IR(KBr): ν =2925(C_{Ar}), 2864(C_{Ar}), 1500($C_{Ar}-O$), 1198($C_{Ar}-O$), 847(CH_2-O) cm^{-1} .

2.4.11 Síntesis de Br-(CH₂)₈=CH₂ a partir de aceite de oliva

La síntesis de este compuesto se realizó mediante metodologías reportadas, sin embargo, se logró obtener los productos mejorando su ruta sintética y aumentando la pureza de este compuesto, metodología que fue reportada por nuestro grupo de trabajo en la revista Chemical Science International Journal publicada el 25 de septiembre del año 2017. Este compuesto se realizó con el fin de usarlo en la síntesis de un ligando derivado del s- indaceno parcialmente alquilado el 1(1,5)-(2,6-dietil-4,8dimetil-1,5-dihidro-1H-s-indaceno) ciclononadecafano figura 14 B.

2.4.12 Ácido oleico

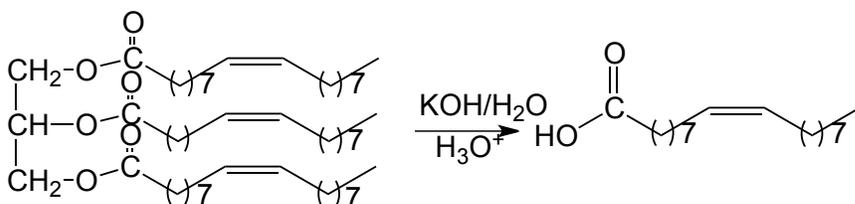


Figura 27 Síntesis de Ácido oleico.

Se realiza una destilación de 100 mL de aceite de oliva a 290°C obteniendo triolina y ácido oleico a la cual se le agrega una solución de hidróxido de sodio al 10% (0,605 mol; 26,0g). La solución se reflujo durante 3 horas y se enfría a temperatura ambiente. Obteniendo oleato de sodio al añadir agua, se añade un mol de ácido clorhídrico 12 M (83,0 mL) y se agita durante unos treinta minutos. Después de esto, se deja la solución reposar durante aproximadamente una hora. Al decantar el agua y lavar se obtuvo un líquido espeso claro. Se destiló el ácido oleico con el fin de obtener un producto mas puro.

Rendimiento: 70,0g; 73%

^1H -RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ = 0,83 (m, 3H, CH_3); 1,20 (m, 20H, CH_2); 1,41 (m, 2H, CH_2); 2,01 (m, 4H, CH_2); 2,32 (t, J = 8,0 Hz, 2H, CH_2); 5,41 (tt, J = 3,5 Hz, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$); 10,67 (s, 1H, OH).

^{13}C -RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ =14,13; 22,80; 25,39; 29,20; 29,37; 29,45; 31,64; 34,54; 130,22; 178,58.

2.4.13 Oleato de butilo

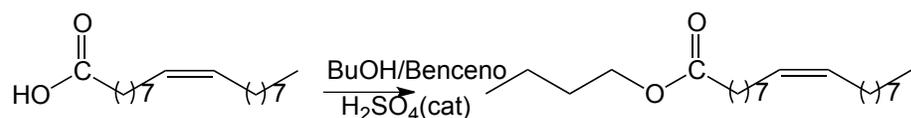


Figura 28 Síntesis de Butil oleato.

El oleato de butilo fue preparado por la alcoholisis de 50,0 mL de ácido oleico por calentamiento a reflujo con 150 ml de alcohol butílico y 25,0 mL de ácido sulfúrico concentrado durante 20 horas. La mezcla se lava tres veces con porciones de una solución saturada de cloruro de sodio y carbonato de sodio para neutralizar cualquier ácido restante. El alcohol butílico en exceso se separa mediante destilación y el residuo se fraccionó cuidadosamente.

Este procedimiento se realizó 2 veces obteniendo vez alrededor de 45,0g.

Rendimiento: 79,2 g; 88%

^1H -RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ = 0,85 (m, 3H); 0,98 (t, J = 8,0 Hz, 3H,); 1,20 (m, 20H); 1,29 (m, 4H); 1,49 (m, 2H); 2,01 (m, 2H); 2,35 (t, J = 8,1 Hz, 2H); 4,15 (t, J = 7,5 Hz, 2H); 5,41 (tt, J = 3,5 Hz, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$).

^{13}C -RMN (400 MHz, Cloroformo-d): δ =13,79; 14,13; 19,29; 22,80; 25,21; 29,06; 29,21; 29,31; 29,37; 29,46; 29,65; 29,49; 30,88; 31,63; 34,12; 64,69; 130,22; 174,00.

2.4.14 Alcohol oleico



Figura 29 Síntesis de Alcohol oleico.

En un matraz de fondo redondo de 2 cuellos y dos condensadores de reflujo, se agregó el oleato de butilo (0,150 moles 76,0 g) en 200 mL de butanol y sodio metálico (0,780 moles, 17,9 g) finamente cortado. La reacción es bastante lenta al principio, se requiere aproximadamente una media hora para alcanzar el punto de ebullición del alcohol butílico, pero entonces se convierte en bastante vigoroso. Hacia el final de la reacción, el matraz es mantenido a reflujo suave hasta que todo el sodio ha reaccionado. El calentamiento se detiene temporalmente, y se añade lentamente agua a través del condensador y la solución se mantiene a reflujo suave durante una hora. La capa acuosa inferior de hidróxido de sodio se desecha.

Se agrega 20,0g. de cloruro de sodio sólido al matraz, y el alcohol butílico se elimina por destilación. La capa de alcohol se separa mientras está todavía caliente, se evapora el agua y el producto se destila. La síntesis se realizó 3 veces obteniendo alrededor de 10 g en cada oportunidad.

Rendimiento: 30,2 g; 95%

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, cloroformo-d): δ = 0,89 (t, J = 6,2 Hz; 3H); 1,24 (m, 2H); 1,28 (d, J = 4,3 Hz, 20H); 1,30 (m, 2H); 1,35 (p, J = 7,8 Hz; 2H); 1,82 (q, J = 8,0 Hz; 1H); 2,06 (m, 2H); 3,47 (s, 1H; OH); 3,52 (t, J = 7,7 Hz; 2H); 5,42 (m, 2H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (400 MHz, cloroformo-d): δ =14,13; 22,80; 29,08; 29,21; 29,25; 29,35; 29,37; 29,46; 29,49; 29,65; 31,63; 32,03; 36,08; 130,22.

2.4.15 Bromuro oleico

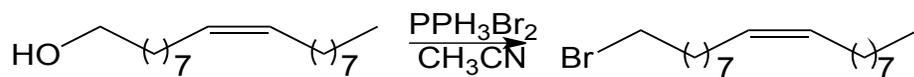


Figura 30 Síntesis de Bromuro oleico.

A una solución de (18,6mmol; 1,30g) de alcohol oleico y (29,8 mmol) de piridina disuelta en acetonitrilo (36ml) a 0°C, le fue adherido por 10 min Ph₃PBr₂ (24,2 mmol; 10,2g). Después de Agitar a temperatura ambiente por 1 hora, la mezcla fue purificada mediante cromatografía con 200 mL de una mezcla 1:10 de éter-pentano.

Rendimiento: 5,0g, 81%

¹H-RMN (400 MHz, cloroformo-d): δ= 0,89 (t, J = 6,2 Hz; 3H); 1,24 (m, 2H); 1,28 (d, J = 4,3 Hz, 20H); 1,30 (m, 2H); 1,35 (p, J = 7,8 Hz; 2H); 1,82 (q, J = 8,0 Hz; 1H); 2,06 (m, 2H); 3,52 (t, J = 7,7 Hz; 2H); 5,42 (m, 2H).

¹³C-RMN (400 MHz, cloroformo-d): δ=14,13; 22,80; 29,08; 29,21; 29,25; 29,35; 29,37; 29,46; 29,49; 29,65; 31,63; 32,03; 36,08; 130,22.

2.5 Síntesis Precursores

Los precursores sintetizados se realizaron de acuerdo a bibliografía y/o metodologías previamente reportada.

2.5.1 Dicloro(1,5-ciclooctadienil)rutenio(II), Bis-Cloruro de Ciclooctadienil Rhodio (I) y Dicloruro Bis(1,5-ciclooctadienil)diiridio(I)^[104]



Figura 31 Esquemas de síntesis para el complejo $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ y $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

La síntesis de este compuesto se realizó de acuerdo a bibliografía^[105] previamente reportada en un matraz de fondo redondo de 100mL al cual se le acondicionó un refrigerante, a este sistema se le adicionó una mezcla de agua/etanol (35 mL) en proporción de 1:5 y 1,5 ciclooctadieno (COD) (17,7 mmol; 2,18mL para el precursor de rutenio, 12,2 mmoles; 1,49 mL para el precursor de rodio y 6,32 mmoles; 0,78 mL para el precursor de iridio, respectivamente) el cual fue previamente desperoxidado mediante una columna de alúmina, luego se agregó el cloruro metálico respectivo ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4,40mmol; 1,00g, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 3,04 mmoles; 800mg y $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1,58 mmoles; 500 mg) se refluxo durante 5 h, transcurrido este tiempo la disolución comienza a dar un precipitado. Este precipitado es filtrado y lavado con una mezcla agua/etanol (50 mL) en una relación 1:5 y luego con 20 mL de hexano, el sólido obtenido se seca al vacío. Las caracterizaciones de estos compuestos concuerdan con lo previamente reportado.

[Ru(COD)Cl₂]

Rendimiento: 0,99 g; 80 %

¹H-RMN (400 MHz, benceno-d₆): δ = 1,26 – 2,10 (m, 8H); 4,30 (s, 4H).

¹³C-RMN (100 MHz, benceno-d₆): 29,81 (CH₂, COD); 76,32 (C=C_{COD})

IR(KBr): ν = 486 cm⁻¹ Ru-COD

[RhCl(COD)]₂

Rendimiento: 1,38 g; 92 %

MP: 158-160°C

¹H-RMN (400 MHz, benceno-d₆): δ = 1,26 – 2,10 (m, 8H); 4,30 (s, 4H).

¹³C-RMN (100 MHz, benceno-d₆): 30,91 (CH₂, COD); 78,51 (C=C_{COD})

IR(KBr): ν = 503 cm⁻¹ Rh-COD

[Ir(COD)Cl]₂

Rendimiento: 1,00 g; 63 %

¹H-RMN (400 MHz, benceno-d₆): δ = 1,18 – 1,96 (m, 16H); 4,27 (s, 8H).

¹³C-RMN (100 MHz, benceno-d₆): 35,81 (CH₂, COD); 79,51 (C=C_{COD})

IR(KBr): ν = 496 cm⁻¹ Ir-COD

2.5.2 Tetrakis-Cloruro de Pentametilciclopentadienil Rutenio (II), [Cp*RuCl]₄ [106]

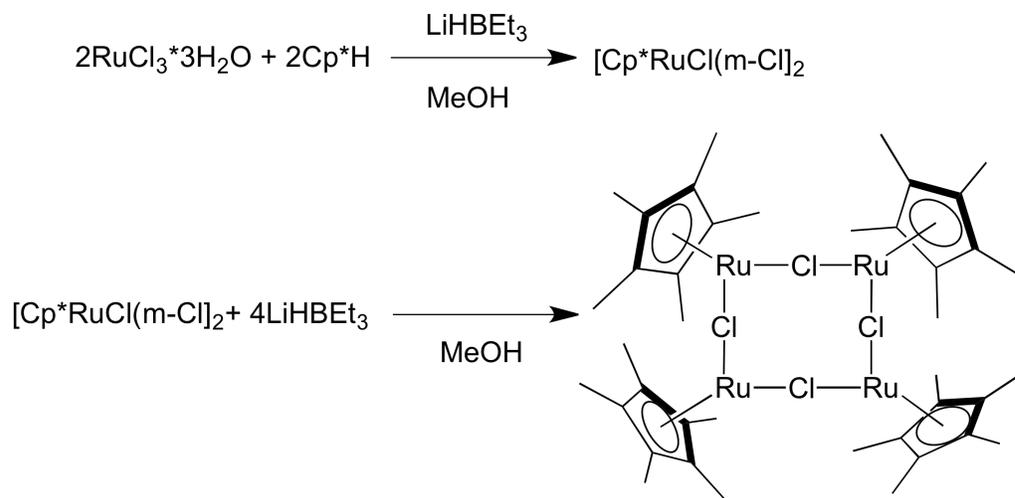


Figura 32 Esquema de síntesis para el complejo [Cp*RuCl]₄.

La síntesis de este precursor se realizó de acuerdo a bibliografía previamente reportada en un matraz de fondo redondo que contiene 200 mL de metanol absoluto y bajo atmósfera de N₂, se agregó de RuCl₂·3H₂O (4,43 mmoles; 1,0g) junto a Cp*H (8,87 mmoles; 1,23g). Esta mezcla se refluxó durante 3h, posteriormente es concentrada mediante vacío hasta 150 mL aproximadamente, lo cual produce la precipitación de un sólido café oscuro, correspondiente a [Cp*RuCl(μ-Cl)]₂, el cual es filtrado, lavado con metanol (10 mL), hexano (20 mL) y dietil éter (15 mL), y luego secado al vacío. Este sólido se disuelve en 25 ml de THF anhidro en un sistema que se encuentra bajo atmósfera de N₂, luego se adicionan gota a gota una disolución de Super Hidruro [Li][HBEt₃] (1,0 M en THF; 17,7 mmol; 20,0mL). Posteriormente, se agita por 90 min y a continuación el sólido cristalino es filtrado, lavado 2 veces con una pequeña cantidad de THF frío (5,0 mL) y secado. La caracterización de este compuesto concuerda con la reportada.

Rendimiento 2,20 g; 50%

MP= 168-170°C

¹H-RMN (400 MHz, benceno-d₆): δ = 1,67 (s, H)

2.6 Síntesis y Caracterización Complejos.

La síntesis de los complejos se realizó mediante metodología reportada por nuestro grupo de trabajo en diferentes publicaciones^[80,82,86]. Los compuestos previamente reportados son los complejos Ic-RhCOD , $[(\text{COD})\text{Rh-s-Ic-Rh}(\text{COD})]$ y $\text{Cp}^*\text{Ru-s-Ic-RhCOD}$. Los compuestos $[\text{}_3(\text{CO})\text{Re-s-Ic}(\text{Re}(\text{CO})\text{}_3)]$, $[\text{Cl}(\text{COD})\text{Ru-s-Ic-Ru}(\text{COD})\text{Cl}]$ y $[(\text{COD})\text{Ir-s-Ic-Ir}(\text{COD})]$, son complejos completamente nuevos.

2.6.1 Complejo $[\text{Ic-RhCOD}]$ ^[86]

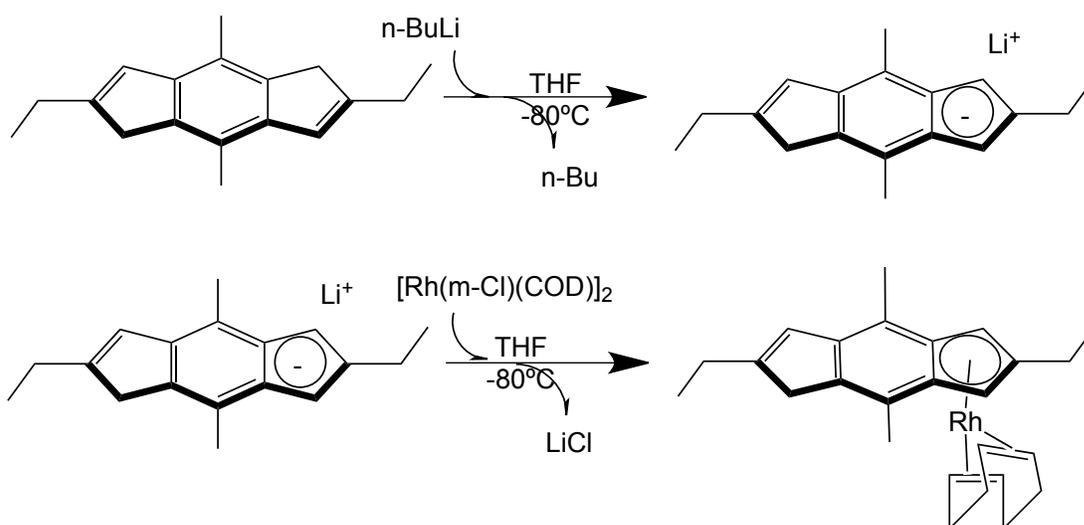


Figura 33 Esquema de síntesis para el complejo $[\text{Ic}(\text{RhCOD})]$.

El complejo mononuclear se realizó de acuerdo a bibliografía reportada mediante una disolución de (1,01 mmol; 242 mg) de s-Indaceno en THF (20,0 mL) el cual se enfrió a -80°C y se adicionó lentamente n-Butil-Litio (1,60 M en Hexano, 1,01 mmol; 0,630 mL) bajo atmósfera de N_2 . Una vez que esta disolución alcanza temperatura ambiente, fue enfriado a -80°C , y se adicionó gota a gota una suspensión de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (0,501 mmol; 250mg) en 20 mL de THF. Cuando la

mezcla alcanzó temperatura ambiente se agitó por cinco horas, una vez finalizado el tiempo de reacción se removió el solvente hasta sequedad.

El producto se extrae con tolueno, se filtra para eliminar el sólido de LiCl formado, que es lavado tres veces con tolueno, el extracto es secado al vacío. Se obtiene un sólido de consistencia pastosa de color amarillo, el cual fue lavado en pentano frío dando como resultado un sólido semicristalino amarillo. La caracterización de este compuesto concuerda con la previamente reportada.

Rendimiento: 0,141g; 53 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, benceno- d_6): δ = 1,08 (t, 3H); 1,38 (t, 3H); 1,88 (m, 8H); 2,21 (s, 3H); 2,28 (q, 2H); 2,34 (s, 3H); 2,59 (q, 2H); 2,99 (s, 2H); 4,10 (s, 4H); 4,98 (d, 2H) 6,67 (s, 1H,CH).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, benceno- d_6): δ = 13,92 ($\text{C}_6\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 15,32 ($\text{CH}_3\text{-C}_4$); 15,51 ($\text{CH}_3\text{-C}_8$); 16,00 ($\text{C}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 23,09 ($\text{C}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 25,00 ($\text{C}_6\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 31,12 ($\text{CH}_2\text{-COD}$); 31,67 ($\text{CH}_2\text{-COD}$); 39,61 (C_7); 66,38 ($\text{C}=\text{CH-COD}$), 66,63 ($\text{C}=\text{CH-COD}$); 75,33 ($\text{C}_{1,3}$); 75,62 ($\text{C}_{1,3}$); 110,86 ($\text{C}_{3a,8a}$); 114,93 (C_2); 115,37 (C_{4a}); 119,56 (C_{7a}); 124,84 (C_5); 136,23 (C_8); 139,57 (C_4); 149,12 (C_6).

IR(KBr): ν = 410 cm^{-1} Rh-COD simétrico, 502 cm^{-1} Rh-COD asimétrico.

2.6.2 Complejos de $[(\text{COD})\text{Rh-s-Ic-Rh}(\text{COD})]^{[86]}$

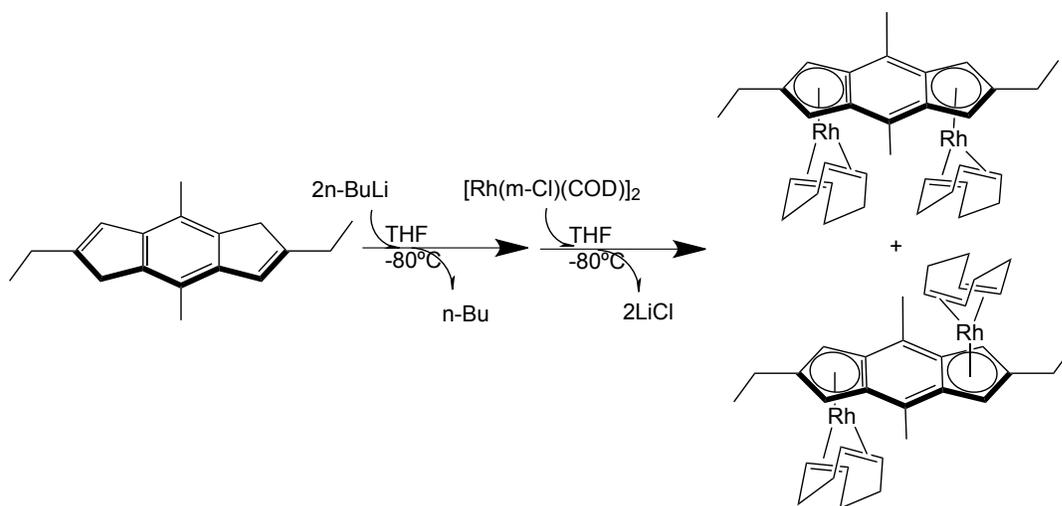


Figura 34 Esquema de síntesis para el complejo $[(\text{COD})\text{Rh-s-Ic-Rh}(\text{COD})]$ [Rh-Rh].

El complejo se realizó de acuerdo a bibliografía reportada mediante una disolución de (0,51 mmol, 120,7 mg) de s-Indaceno THF (20 mL) enfriada a -80°C y se adicionó lentamente n-Butil-Litio (1,6 M en Hexano, 1,02 mmol 0,60 mL) bajo atmósfera de N_2 . Una vez alcanzada la temperatura ambiente se le adiciono gota a gota una suspensión de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (0,51 mmol 250,0 mg) en 20 mL de THF. La mezcla se agito por seis horas, una vez alcanzada la temperatura ambiente, transcurrido el tiempo de reacción se elimina el solvente hasta sequedad. El producto se extrae con tolueno, se filtra para eliminar el sólido de LiCl formado y se lava tres veces con tolueno. Obteniéndose un sólido de consistencia pastosa de color amarillo que corresponde a la mezcla syn y anti del complejo.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, benceno- d_6): $\delta = 1,32$ (t, 6H); 1,68 (m, 16H); 2,30 (s, 6H); 2,55 (qd, 4H); 4,31 (s, 8H); 4,17 (s, 8H); 5,01 (s, 4H).

La separación de esta mezcla se realiza lavando en hexano el compuesto con el fin de disminuir su solubilidad en tolueno obteniendo el compuesto syn. Cuya caracterización concuerda con la previamente reportada para este compuesto.

Rendimiento: 0,260 g; 77 %

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, benceno- d_6): δ = 1,32 (t, 6H); 1,68 (m, 16H); 2,30 (s, 6H); 2,55 (qd, 4H); 4,31 (s, 8H); 5,01 (s, 4H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, benceno- d_6): δ = 14,60 ($\text{C}_{2,6}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 15,02 ($\text{CH}_3\text{-C}_{4,8}$); 23,31 ($\text{C}_{2,6}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 32,12 (CH_2, COD); 52,07 ($\text{C}=\text{C}, \text{COD}$); 69,30 ($\text{C}_{1,3,5,7}$ $^1\text{J}_{\text{C-Rh}} = 5,0$ Hz); 112,43 ($\text{C}_{4,8}$); 114,23 ($\text{C}_{3a,4a,7a,8a}$ $^1\text{J}_{\text{C-Rh}} = 1,6$ Hz); 119,33 ($\text{C}_{2,6}$ $^1\text{J}_{\text{C-Rh}} = 5,8$ Hz).

IR(KBr): ν = 412 cm^{-1} Rh-COD simétrico, 506 cm^{-1} Rh-COD asimétrico

2.6.3 Complejo de $[\text{Cp}^*\text{Ru-}l\text{c-RhCOD}]^{[86]}$

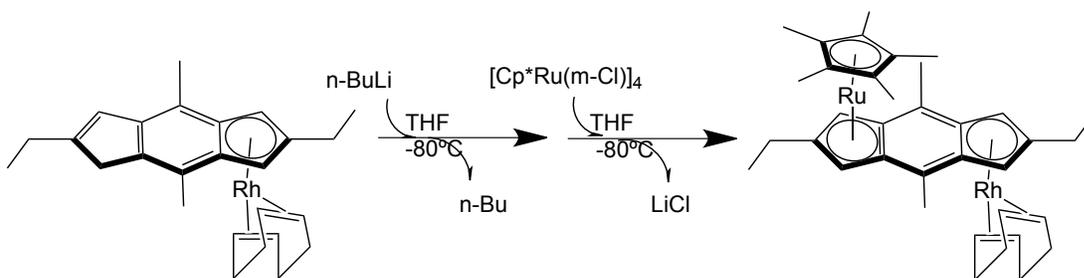


Figura 35 Esquema de síntesis para el complejo de $[\text{Cp}^*\text{Ru-}l\text{c-RhCOD}]$ $[\text{Ru-Rh}]$.

Este complejo fue sintetizado de acuerdo al procedimiento general reportado en bibliografía el cual consiste en una disolución de (0,461 mmol; 207mg) de $l\text{c}(\text{RhCOD})$ en THF (20 mL) la cual se enfrió a -80°C y se adicionó lentamente n -Butil-Litio (1,6 M en Hexano, 0,461 mmol; 0,300mL) bajo atmósfera de N_2 . Una vez que esta disolución alcanza temperatura ambiente, se lleva a -80°C con la ayuda de un baño de nitrógeno líquido y etanol, para luego adicionar gota a gota una suspensión de $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (0,461 mmol; 500mg) en 20 mL de THF. La mezcla reacciona a temperatura ambiente por cinco horas mediante agitación, luego el solvente es eliminado hasta llegar a sequedad.

El producto se extrae y se lava tres veces con tolueno y se filtra para eliminar el sólido de LiCl formado, este extracto es secado al vacío. Obteniéndose un sólido de consistencia pastosa de color rojo, el cual se recristalizó en hexano frío dando como resultado un sólido semicristalino café-naranja. La caracterización de este compuesto concuerda con la previamente reportada.

Rendimiento: 0,182 g, 58 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, benceno- d_6): δ = 1,12 (t, 3H); 1,31 (t, 3H), 1,54 (s, 15H); 1,76 (s, 8H); 2,21 (q,d 2H); 2,28 (s, 6H); 2,53 (qd, 2H); 4,34 (s, 4H); 4,75 (s, 2H); 5,01 (s, 2H).

^{13}C -RMN (100 MHz, benceno- d_6): δ = 11,13 ($\text{CH}_3\text{-Cp}$); 15,22 ($\text{CH}_3\text{-C}_{4,8}$); 15,34 ($\text{C}_6\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 15,53 ($\text{C}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 22,98 ($\text{C}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 25,26 ($\text{C}_6\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 32,23 ($\text{CH}_2\text{-COD}$); 65,95 ($\text{C}_{1,3}$); 70,64 ($\text{C}=\text{C},\text{COD}$); 71,97 ($\text{C}_{5,7}^1\text{J}_{\text{C-Rh}} = 4,8 \text{ Hz}$); 81,96 ($\text{CH}_2\text{-Cp}$); 96,88 (C_2); 97,54 ($\text{C}_{4,8}$); 115,26 ($\text{C}_{4a,7a}$); 116,73 ($\text{C}_6^1\text{J}_{\text{C-Rh}} = 6,3$).

IR(Nujol): $\nu = 408 \text{ cm}^{-1}$ Rh-COD simétrico, 507 cm^{-1} Rh-COD asimétrico, 589 cm^{-1} Ru-Cp*.

2.6.4 Complejo de $[\text{Re}(\text{CO})\text{Re-s-Ic}(\text{Re}(\text{CO})_3)]$

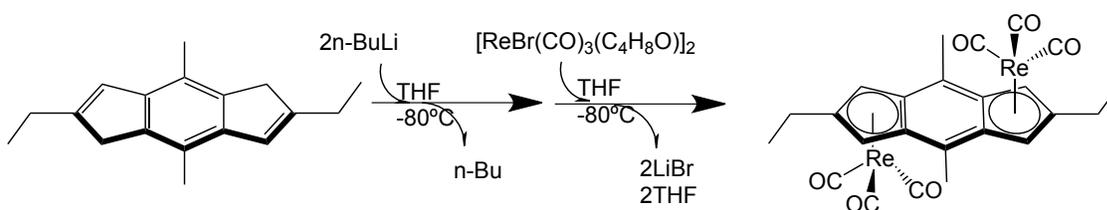


Figura 36 Esquema de síntesis para el complejo $[\text{Re}(\text{CO})\text{Re-s-Ic}(\text{Re}(\text{CO})_3)]$ [Re-Re].

Se preparó una disolución de (0,30 mmol; 70,6mg), de *s*-Indaceno en THF (20 mL) la cual se enfría a -80°C con la ayuda de un baño de nitrógeno líquido y etanol a la que se le adiciona *n*-Butil-Litio (1,6 M en Hexano, 0,60 mmol; 0,4 mL) bajo estricta atmósfera de N_2 y agitación hasta alcanzar temperatura ambiente.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, es enfriada nuevamente a -80°C , y se adiciona gota a gota una suspensión de $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_2$ (Aldrich con una pureza de 99,99%) (0,30 mmol; 250mg) en 20 mL de THF. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente y agitación por 24 horas. El solvente es removido hasta sequedad y el producto se extrae con tolueno, se filtra para eliminar el sólido de LiBr, el cual es lavado tres veces y el extracto secado al vacío. Obteniéndose un sólido de consistencia pastosa de color amarillo, el que es lavado en hexano frío dando como resultado un sólido semi cristalino amarillo.

Se obtiene un compuesto único correspondiente al isómero anti, el cual pudo ser caracterizado además por espectroscopía de masa.

Rendimiento: 0,4 g; 76%.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, benceno- d_6): $\delta = 0,77$ (t, 6H); 2,31 (q, 4H); 3,39 (s, 6H); 5,06 (s, 4H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, benceno- d_6): $\delta = 11,13$ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}_{2,6}$); 15,53 ($\text{CH}_3\text{-C}_{4,8}$); 32,23 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}_{2,6}$); 65,95 ($\text{C}_{(1,3,5,7)}$); 81,96 ($\text{C}_{(3a,8a)}$); 96,88 ($\text{C}_{(4a, 7a)}$); 100,38 ($\text{C}_{2,6}$); 115,26 ($\text{C}_{(4,8)}$); 208,33 (CO).

MW: 778,04.

IR(Nujol): ν (C \equiv O) 2014 (s), 1916 (s) cm^{-1} .

2.6.5 Complejo [Cl(COD)Ru-s-Ic-Ru(COD)Cl]

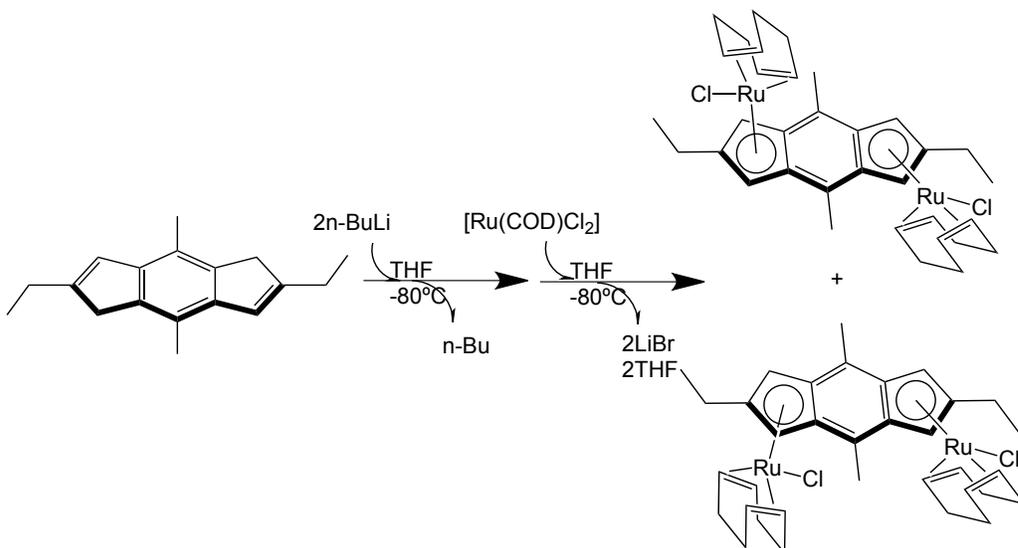


Figura 37 Esquema de síntesis para el complejo [Cl(COD)Ru-s-Ic-Ru(COD)Cl] [Ru-Ru].

Este complejo se preparó mediante una disolución de (0,63 mmol; 149,5 mg) de s-Indaceno THF (20 mL) a -80°C a la que se le adicionan gota a gota n-Butil-Litio (1,6 M en Hexano, 1,26mmol; 0,8 mL) bajo atmósfera de N_2 y agitación. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, es enfriada a -80°C , y se adiciona lentamente una suspensión de [Ru(COD)Cl₂] (0,63 mmol; 350,0 mg) en 20 mL de THF. La mezcla se deja reaccionar mediante agitación por cinco horas a temperatura ambiente, para luego remover el solvente con la ayuda de una línea de vacío hasta sequedad. El producto se extrae con tolueno y se filtra para eliminar el sólido de LiCl, el cual es lavado y secado, obteniéndose un sólido de consistencia pastosa de color café que corresponde a la mezcla syn y anti del complejo.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, benceno- d_6): $\delta = 1,08$ (t, 6H); 1,38 (m, 16H); 2,34 (s, 6H); 2,61 (qd, 4H); 4,09 (s, 8H); 4,30 (s, 8H); 4,99 (s, 4H).

La separación de esta mezcla se realizó mediante un lavado en hexano con el fin de disminuir la solubilidad en tolueno de uno de los compuestos en la mezcla obteniendo en el precipitado el compuesto syn.

Rendimiento: 0,16 g, 48 %

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, benceno- d_6): $\delta = 1,08$ (t, 6H); 1,38 (m, 16H); 2,34 (s, 6H); 2,61 (qd, 4H); 4,30 (s, 8H); 4,99 (s, 4H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, benceno- d_6): $\delta = 14,39$ ($\text{C}_{2,6}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 14,92 ($\text{CH}_3\text{-C}_{4,8}$); 23,18 ($\text{C}_{2,6}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 32,38 (CH_2, COD); 52,07 ($\text{C}=\text{C}, \text{COD}$); 68,52 ($\text{C}_{1,3,5,7} \text{ } ^1\text{J}_{\text{C-Ru}} = 5,0 \text{ Hz}$); 112,55 ($\text{C}_{4,8}$); 115,29 ($\text{C}_{3a,4a,7a,8a} \text{ } ^1\text{J}_{\text{C-Ru}} = 1,4 \text{ Hz}$); 117,33 ($\text{C}_{2,6} \text{ } ^1\text{J}_{\text{C-Ru}} = 6,0 \text{ Hz}$).

IR(KBr): $\nu = 420 \text{ cm}^{-1}$ Ru-COD simétrico, 507 cm^{-1} Rh-COD asimétrico.

Para determinar la presencia de iones cloruros en la muestra se agregó a un matraz de fondo redondo de 50 mL una disolución de tolueno con el complejo $[\text{Cl}(\text{COD})\text{Ru-s-lc-Ru}(\text{COD})\text{Cl}]$ (0,756 mmoles, 5 mg) al cual se le adiciona gota a gota una solución de AgNO_3 1M con el fin de precipitar el AgCl. Se obtiene un precipitado fino color grisáceo oscuro correspondiente al AgCl, lo que nos confirma la presencia de iones cloruros en la muestra.

2.6.6 Complejo [(COD)Ir-s-Ic-Ir(COD)]

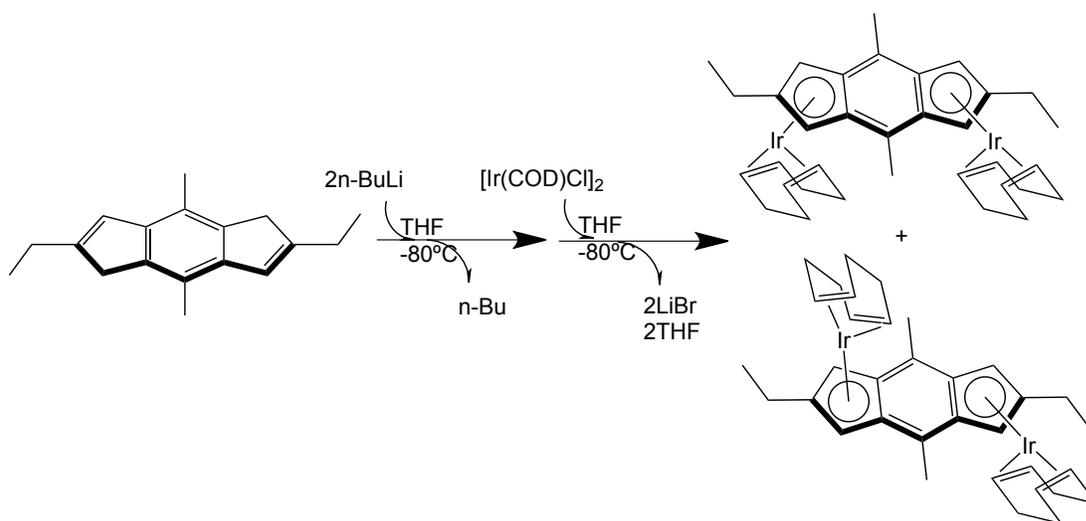


Figura 38 Esquema de síntesis para el complejo [(COD)Ir-s-Ic-Ir(COD)] [Ir-Ir].

Este complejo se obtuvo mediante una disolución de (0,74 mmol; 177,4 mg) de s-Indaceno THF (20 mL) la que es enfriada a -80°C y la cual se le adiciona lentamente una solución de n-Butil-Litio (1,6 M en Hexano, 1,48 mmol; 0,90 mL) bajo atmósfera de N_2 y agitación. Una vez que esta disolución alcanza la temperatura ambiente, es enfriada nuevamente a -80°C , y se le adiciona gota a gota una suspensión de $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (0,74 mmol; 500mg) en 20 mL de THF. Esta mezcla se lleva a temperatura ambiente mediante agitación y se deja reaccionar por cinco horas. Una vez pasado este tiempo el solvente es removido hasta sequedad con ayuda de una línea de vacío y el producto se extrae con tolueno, se filtra y se lava con el fin de eliminar el sólido de LiCl. Obteniéndose un sólido de color rojizo el cual es lavado en hexano frío dando como resultado un polvo rojo-naranja correspondiente a la mezcla syn y anti del complejo.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, benceno- d_6): $\delta = 1,24$ (t, 6H); 1,63 (m, 16H); 2,26 (s, 6H); 2,51 (qd, 4H); 4,28 (s, 8H); 4,13 (s, 8H); 4,97 (s, 4H).

La separación de esta mezcla de compuestos se realizó lavándolo en hexano con el fin de disminuir su solubilidad en tolueno obteniendo el compuesto syn de color naranja.

Rendimiento: 0,20 g; 41 %

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, benceno- d_6): δ = 1,24 (t, 6H); 1,63 (m, 16H); 2,26 (s, 6H); 2,51 (qd, 4H); 4,28 (s, 8H); 4,95 (s, 4H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, benceno- d_6): δ =15,19 ($\text{C}_{2,6}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 15,58 ($\text{CH}_3\text{-C}_{4,8}$); 23,52 ($\text{C}_{2,6}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 32,10 (CH_2, COD); 52,07 ($\text{C}=\text{C}, \text{COD}$); 68,57 ($\text{C}_{1,3,5,7}$ $^1\text{J}_{\text{C-Ir}} = 4,8$ Hz); 112,16 ($\text{C}_{4,8}$); 115,91 ($\text{C}_{3a,4a,7a,8a}$ $^1\text{J}_{\text{C-Ir}} = 1,3$ Hz); 117,55 ($\text{C}_{2,6}$ $^1\text{J}_{\text{C-Ir}} = 6,0$ Hz).

IR(KBr): ν = 455 cm^{-1} Ir-COD, 511 cm^{-1} Ir-COD asimétrico.

3 Resultados y Discusión



3.1 Estudio Ligandos

3.1.1 Síntesis y caracterización de [10]-paraciclofano, 1,10dioxo[10]paraciclofano y $\text{Br}-(\text{CH}_2)_8=\text{CH}_2$

El uso de reacciones orgánicas clásicas supone una forma simple y económica para la obtención de [10]paraciclofanos. El interés por una obtención fácil de estos compuestos se refleja en su potencial como ligandos en complejos de coordinación, dado que permitirían una estereoquímica en la que una de las caras del ligando plano aromático quede bloqueada estéricamente por la cadena alifática, figura 39, lo que suscita interés debido a que se pueden modular dichos aspectos estereoquímicos y regular los sitios donde se podría coordinar el o los metales, permitiendo un mejor control de la eventual posterior función catalítica.

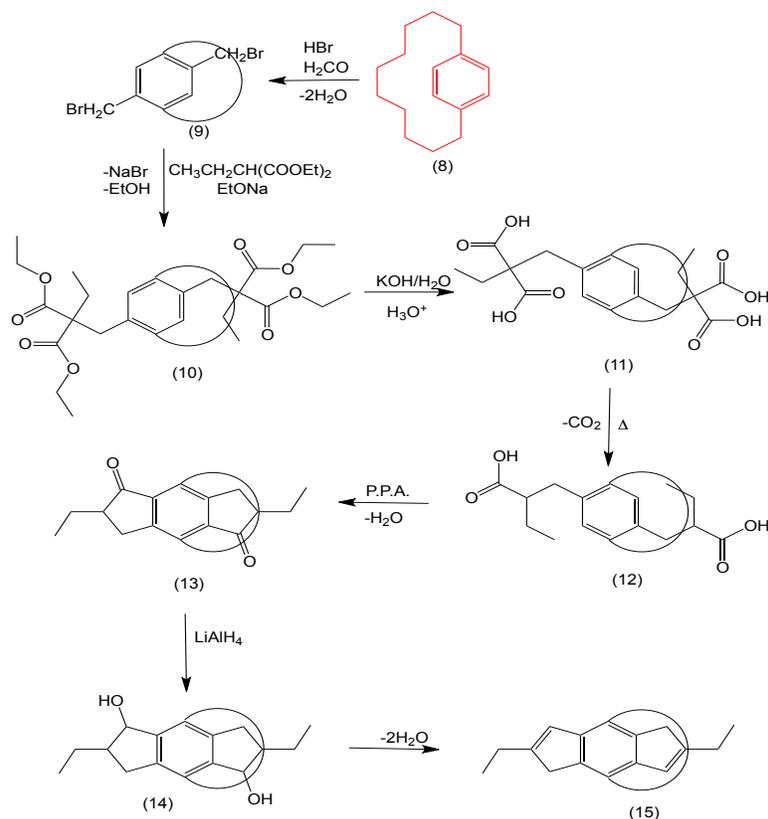


Figura 39 Esquema de síntesis 1(4,8)-[2,6-diR-1,5-dihidro-s-indaceno]cicloundecafano a partir del 10-paraciclofano

3.1.2 Síntesis del [10]-paraciclofano

Para la obtención de [10]paraciclofano se plantea la síntesis a partir de benceno, el cual sometido a reacciones de acilación de Friedel-Crafts, reducciones y esterificaciones de Fischer, permite obtener el diéster necesario para la condensación aciloínica intramolecular generando, en primera instancia, un ciclofano de cadena funcionalizada que será reducido hasta obtener la cadena alifática saturada figura 40. (En Anexo se presentan cada uno de los espectros de los pasos de la reacción).

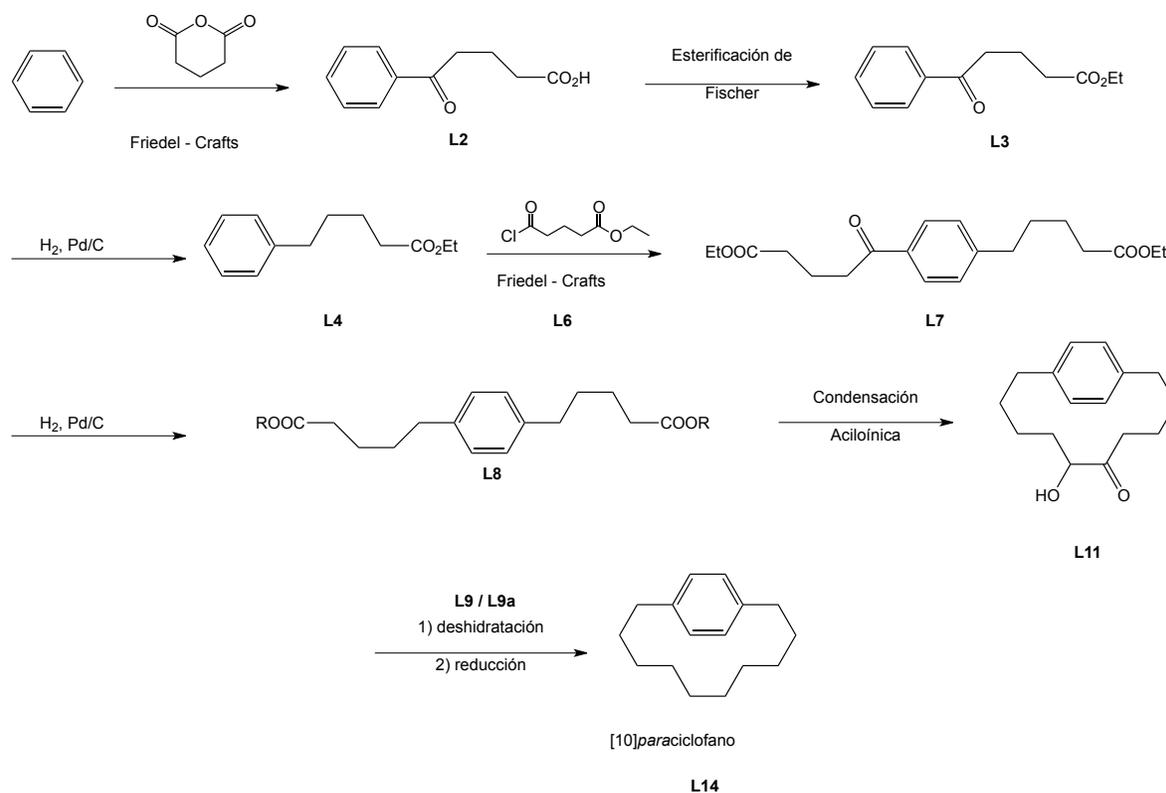


Figura 40 Esquema general de la síntesis del 10-paraciclofano.

La síntesis comienza a partir de benceno, donde el compuesto L2 se obtuvo a través de una reacción de acilación de Friedel-Crafts^[107] empleando anhídrido glutárico, según procedimiento reportado en literatura.^[100] A este procedimiento, se le realizaron algunas modificaciones tales como el tiempo de reacción (de 0,5

horas a 6 horas), el uso de un baño de hielo al momento de la adición de tricloruro de aluminio, la cual fue realizada en porciones pequeñas y sin superar los 5°C para evitar la aglomeración de este reactivo AlCl_3 , y facilitar el procesado posterior de la mezcla de reacción.

La síntesis de L2 se obtuvo con un rendimiento que fluctuaba entre el 8-12%, debido a que la cantidad de producto obtenido depende del tiempo en que la mezcla de reacción se mantiene en reposo antes de su acidificación. A su vez, la cantidad de ácido obtenida depende de las veces que el sólido producido de la acidificación, fuera lavado con agua ácida. Esto fue corroborado después de varias preparaciones de L2, siempre con muy bajo rendimiento. A pesar de esto, esta síntesis se realizaba con reactivos de bajo costo y su preparación y escalado no supuso mayores dificultades.

El compuesto L3 se obtuvo mediante la esterificación de Fischer del compuesto L2. Las modificaciones del procedimiento experimental usado como referencia^[108] consistieron en el uso de benceno como disolvente, uso de una trampa de Dean-Stark para la recolección y separación del agua formada y el uso de extracción líquido-líquido para aumentar el rendimiento.

El compuesto L4 fue obtenido mediante la reducción de L3 a través de hidrogenólisis.^[109]

Para la síntesis de L7 se preparó el cloruro de ácido derivado, utilizando anhídrido glutárico y etanol para formar el ácido 5-etoxi-5-oxopentanoico siguiendo los procedimientos señalados en la literatura.^[110] Este cambio se realizó para aumentar la reactividad del anhídrido glutárico frente a la siguiente reacción de sustitución electrofílica aromática.

La síntesis de 5-cloro-5-oxopentanoato de etilo L6 y L7 tuvieron algunas modificaciones, respecto al procedimiento experimental reportado, ya que el producto L6 fue obtenido *in situ*, el cual no era necesario destilar para el siguiente paso de reacción, pues una vez obtenido este es agregado el éster L4 junto a tricloruro de aluminio. Este cambio fue realizado considerando que algún exceso de cloruro de tionilo o de anhídrido glutárico no presentan mayores problemas en

la obtención de L7. Esta modificación en el procedimiento no generó cambios importantes en el rendimiento de la reacción, aunque permitió disminuir tiempos en la obtención del oxo-diéster.

El siguiente paso en la ruta sintética fue utilizar los compuestos L4 y L6 ya obtenidos para realizar una segunda acilación de Friedel-Crafts,^[111] y obtener L7.

La reducción del oxo-diéster L7 al diéster Ácido 5,5'-(1,4-fenilen)dipentanoico (L8) fue realizada por distintos métodos. En primera instancia se realizó una reducción vía hidrogenólisis. Para esta reducción, se ha reportado en algunos casos la formación de una lactona insaturada como producto de la ciclación del oxo-diéster L7. Sin embargo, en este caso no fue detectado este subproducto.

La reducción mediante hidrogenólisis fue la que se realizó con el mayor rendimiento, correspondiente al 95%, pero debido a un desperfecto en el equipo de hidrogenación Parr, el cual se cree que se debió a una contaminación externa con compuestos azufrados o heterociclos nitrogenados, compuestos conocidos como envenenadores de catalizadores de Pd/C, fue necesaria la búsqueda de nuevos métodos para la reducción del carbonilo.^[112]

Otros métodos frecuentemente reportados para la reducción de carbonilos de aldehídos o aril, alquil cetonas son la reducción de Clemmensen^[113,114] y la de Wolff-Kishner, ambas utilizadas en este trabajo^[113-116].

Considerando los dos métodos utilizados, se tiene que la reducción realizada vía Wolff-Kishner es la que permite obtener el producto L8 con el mayor rendimiento correspondiente a un 75%, aunque las condiciones de reacción requieren temperaturas cercanas a los 200 °C y tiempos largos de reacción.

Una de las razones de por qué la reducción vía Wolff-Kishner permite obtener el diácido L8 con mejor rendimiento, es que a diferencia de la reducción de Clemmensen, en especial las reducciones con disolvente miscibles con ácido clorhídrico, esta no produjo una mezcla de monoéster-ácido, diácido y productos de la transesterificación (en los casos donde se utilizó metanol). En estos casos era necesario saponificar la mezcla y realizar una nueva esterificación de Fischer.

En la reducción de Clemmensen y Wolff-Kishner se forma el diácido (L8) o la sal disódica (L8a) respectivamente.

Los productos 5,5'-(1,4-fenilen)dipentanoato de alquilo (L9; R:-CH₃ y L9a; R:-CH₂CH₃) fueron obtenidos a través de esterificación de Fischer de los precursores L8 y 5,5'-(1,4-fenilen)dipentanoato de sodio (L8a) usando metanol y etanol. El procedimiento utilizado fue el mismo usado para preparar L3, con la distinción de que en la preparación de L9 no se utilizó la trampa Dean-Stark, debido a que el metanol y benceno no forman un azeótropo.^[117]

Los productos L9 y L9a fueron utilizados indistintamente en el siguiente paso de la ruta sintética. Esto se debe a que la reacción de condensación aciloínica del diéster, ocurre de manera intramolecular, favoreciendo la formación de aciloínas endocíclicas y dando como único producto la hidroxiacetona.

En el caso en que la condensación aciloínica ocurre en presencia de TMSCl como trampa química, este reacciona con el intermediario enodiolato disódico formado, generando como producto un eno-bis-silil éter.

La ventaja de realizar una condensación aciloínica en presencia de TMSCl como trampa química radica en que los enodios sililados obtenidos son relativamente estables y permiten su almacenamiento, mientras que muchas aciloínas no protegidas tienden a formar dímeros.^[118]

Por otra parte, los sililados son útiles para otras reacciones, sin necesidad de aislar la aciloína y su obtención es simple pues requiere de filtración y evaporación del disolvente orgánico. En el caso de los disolventes comúnmente utilizados estos corresponden a THF, dioxano, benceno, éter, mezcla amoníaco-éter, tolueno o xileno.

Estos dos últimos disolventes aromáticos son señalados como disolventes idóneos para ésteres de alta masa molar y para reducciones heterogéneas realizadas en reflujo. La temperatura de reflujo debe ser alta para que se rompa una capa dura de metal oxidado que se forma en el metal al exponerlo al aire y mantener así el metal fundido. Se han reportado reducciones llevadas a cabo en tolueno en que el

efecto de la temperatura ha mermado el rendimiento en un 15%, mientras que en otros casos lo ha aumentado en un 21%.^[119]

El metal más utilizado corresponde a sodio, aunque también se han reportado reducciones realizadas con potasio, aunque la aleación sodio-potasio ha probado ser la más ventajosa, ya que la aleación puede estar líquida a -10°C permitiendo bajas temperaturas de reacción, la cual puede ser necesaria en caso de que existan reacciones secundarias. En general que la mezcla actúa como mejor agente reductor que cada metal por sí solo.

Respecto al procedimiento de reacción, la condensación aciloínica debe ocurrir siempre en atmósfera inerte de argón o nitrógeno, para evitar la reacción del metal o el TMSCl con la humedad atmosférica, además las condensaciones deben realizarse siempre en atmósferas libres de oxígeno. Esto se debe a la extrema sensibilidad del dienolato que es oxidado hasta la dicetona la cual ha sido observada como producto en numerosos trabajos.^[120]

La condensación aciloínica realizada en este trabajo consideró los factores recién señalados, y se desarrolló siguiendo el método reportado por Cram y Daeniker, utilizando tolueno como disolvente, sodio como metal y de un embudo de adición donde se agregó cloruro de trimetilsilano como trampa química^[121]. Todo esto permitió obtener 6,7-bis((trimetilsilil)oxi)-1(1,4)-bencenocicloundecafan-6-eno L10 con un rendimiento del 65% y 95% (desde el diéster L9 y L9a respectivamente), este último rendimiento se obtiene en un 27% por sobre el rendimiento de la condensación aciloínica realizada sin TMSCl.

Una vez iniciada la reacción, la disolución cambia gradualmente de incoloro a púrpura oscuro, color que se mantiene hasta el final de la reacción. Este color púrpura se atribuye a la formación de radicales libres producto de la ruptura heterolítica del éster.

Los tiempos de reacción en la síntesis del eno-bis-silíéter fueron entre 24 y 48 horas, más extensos que los reportados, ya que en tiempos inferiores de reacción se obtiene una mezcla de L10 y L11.

El compuesto L11, sin purificar, fue utilizado inmediatamente en la siguiente reacción. Para ello la aciloína L11 fue sometida a una reducción según los procedimientos señalados en literatura.^[122]

El producto crudo obtenido fue destilado, (212°C a 0,01 mmHg), para dar el diol 1(1,4)-bencenocicoundecafano-6,7-diol L12 con un 48% de pureza. Este rendimiento, es reflejo de las problemáticas señaladas desde que ocurre la condensación del diéster, pasando por el compuesto disililado hasta la obtención de la aciloína.

El compuesto dimesilado 1(1,4)-bencenocicoundecafano-6,7-diil dimetanosulfonato L13 se prepara a través del alcohol L12 siguiendo un procedimiento general para la síntesis de ésteres metanosulfonato.^[123] Como única modificación al procedimiento general se usó piridina como base, en vez de trietilamina, además de extender los tiempos de reacción de 15 minutos a tres horas, ya que en algunos casos se obtuvo un monoéster metanosulfonato debido a que la reacción no fue completa.

Posteriores análisis del ciclofano obtenido muestran que el mesilado se obtiene en baja proporción debido a que éste se hidrolizaría formando el diol precursor L12. Esta hipótesis tiene fundamento en la aparición de señales correspondientes al diol en espectros RMN y HPLC-MS realizados al ciclofano crudo.

El compuesto L14 fue preparado a partir del diéster metanosulfonato L13 el cual fue sometido a una desprotección usando hidruro de aluminio y litio. La desprotección fue realizada siguiendo el procedimiento señalado para la reducción de la aciloína L11.

La ruta sintética realizada permitiría obtener L14 con un rendimiento total final cercano al 4% donde el rendimiento total fue calculado utilizando los mejores rendimientos para los distintos métodos utilizados a lo largo de la síntesis.

Tabla 5. Rendimiento de los de las distintas reacciones utilizados en la síntesis de [10]paraciclofano.

Reacción	L	Rendimiento (%)
Friedel - Crafts	2	85
1 ^{er} Esterificación	3	97
Hidrogenación	4	95
2 ^{da} Friedel - Crafts	7	68
Reducción	8	95
2 ^{da} Esterificación	9	95
Condensación aciloínica	10	48
Hidrólisis	11	48
Reducción	12	48
Mesilación	13	18
Reducción	14	4

Considerando lo expuesto, la ruta planteada supone un costo menor, debido al bajo valor de los reactivos utilizados, en contraste con el precio comercial de una muestra de 25 mg de [10]paraciclofano correspondiente a \$250. Por lo tanto en la escala de gramo, sería imposible comprarlo.

3.1.3 Caracterización del [10]paraciclofano.

En la Tabla 6 se resumen las principales señales espectroscópicas de RMN del compuesto L14, en base a la estructura indicada en la Figura 41.

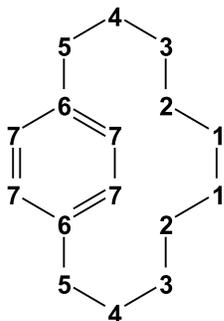


Figura 41. [10]paraciclofano (L14)

Tabla 6 Resumen de las principales señales espectroscópicas del compuesto L14 en CDCl₃.

¹ H-RMN	ppm	<i>f</i>	¹³ C-RMN	ppm
H1	0,44	4	C1	25,2
H2	0,66	4	C2	27,1
H3	1,03	4	C3	28,6
H4	1,48	4	C4	29,4
H5	2,56	4	C5	35,5
H7	7,01	4	C6	139,8
			C7	129,5

El espectro de protones para el ciclofano L14 muestra seis señales heterotópicas que dan cuenta de la reducción del diéster metanosulfonato. Estos protones aparecen en desplazamientos que van disminuyendo conforme corresponden a sectores de la cadena perpendiculares al anillo figura 42.

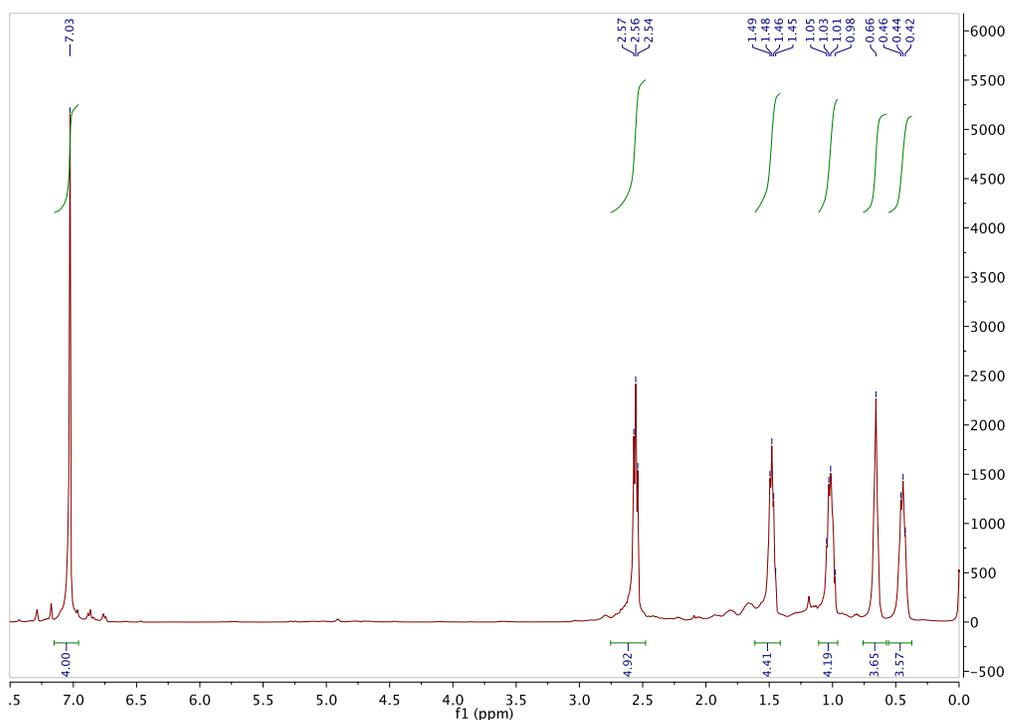


Figura 42 $^1\text{HRMN}$ [10] Paraciclofano

Las señales de los protones H1 y H2 son las que aparecen a menor desplazamiento, debido al cono de apantallamiento generado por el anillo. Sin embargo, la señal a 0,44 ppm corresponde a un protón de H1 y otro de H2, ocurriendo lo mismo en la señal presente en 0,66 ppm. Este hecho da cuenta de la conformación de la cadena situada sobre el anillo, donde uno de los protones H1 y uno H2 quedan de cara al anillo figura 43, mientras que los dos protones restantes se encontrarían situados hacia el exterior.

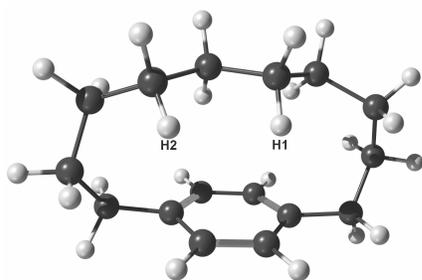


Figura 43 Representación tridimensional de [10]paraciclofano con dos de los protones H1 y H2 de cara al anillo.

Los cambios en los desplazamientos de las señales de protones y carbonos muestran el efecto anisotrópico esperable para el caso de anillos aromáticos, donde el campo magnético no es uniforme, causando un desapantallamiento en las señales bencílicas y por tanto un desplazamiento a campo bajo, y en el caso de los protones ubicados en el centro de la cadena alifática que se encuentran dentro del campo magnético inducido del anillo de benceno, se encuentran más apantallados y a campo alto. Estos efectos son conocidos en ciclofanos y han sido estudiados.^[70]

Se tiene conocimiento que en ciclofanos con cadenas de tamaño medio, justamente como en [10]paraciclofano, los grupos metilenos crean un arco sobre el anillo diferenciando estas señales al estar más apantalladas. Un estudio de la anisotropía local de [10]paraciclofano fue realizado en 1975 utilizando un equipo de espectroscopia de 220 MHz.^[71] Los desplazamientos químicos observados para protones se correlacionaron con los cálculos de la corriente del anillo, que fueron calculados en base a una conformación probable para la cadena alquílica. Estos desplazamientos químicos para los distintos protones de la cadena figura 44 se muestran a continuación en la Tabla 7 y son comparados con los desplazamientos del ciclofano obtenido en este trabajo.

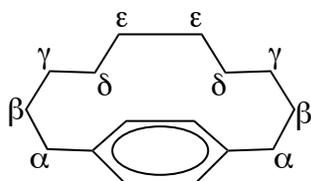


Figura 44 Clasificación de los distintos tipos de protones presentes en la cadena de [10]paraciclofano.

Tabla 7 Desplazamientos químicos para el compuesto L14 en espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 200 MHz y 400 MHz.

$^1\text{H-RMN}$	(a)	(b)
	L14 220 MHz ppm	L14 400 MHz ppm
Ar	7,04	7,11
α	2,62	2,64
β	1,54	1,56
γ	1,08	1,10
δ	0,73	0,74
ϵ	0,51	0,53

(a) Canadian Journal Chemistry, (1977), pp. 2575–2581.

(b) Este trabajo.

Estos desplazamientos son bastante similares y dan cuenta de la anisotropía diamagnética a la que los metilenos de la cadena del ciclofano están sometidos. También se da cuenta de la simetría del [10]*paraciclofano* pues solo se presentan seis señales, donde cada multiplete está separado en una señal para los hidrógenos aromáticos y cinco señales para los hidrógenos de la cadena, en los que cada par de protones serían idénticos frente al campo magnético del anillo, lo cual no fue observado en L12, que presentó protones diastereotópicos debido a las configuraciones diastereoisoméricas *cis* y *trans*.

De acuerdo a esto, las asignaciones de esta molécula en la literatura serían incorrectas, y en realidad se observaría la superposición de señales de los protones H1 y H2, además del acoplamiento a carbonos vecinos, por lo que nuevos estudios de resonancia magnética nuclear sobre [10]*paraciclofano* deberían realizarse.

Al compuesto L14 se le realizó además un análisis por espectrometría de masas acoplada a un cromatógrafo líquido de alta resolución, utilizando ionización positiva figura 45.

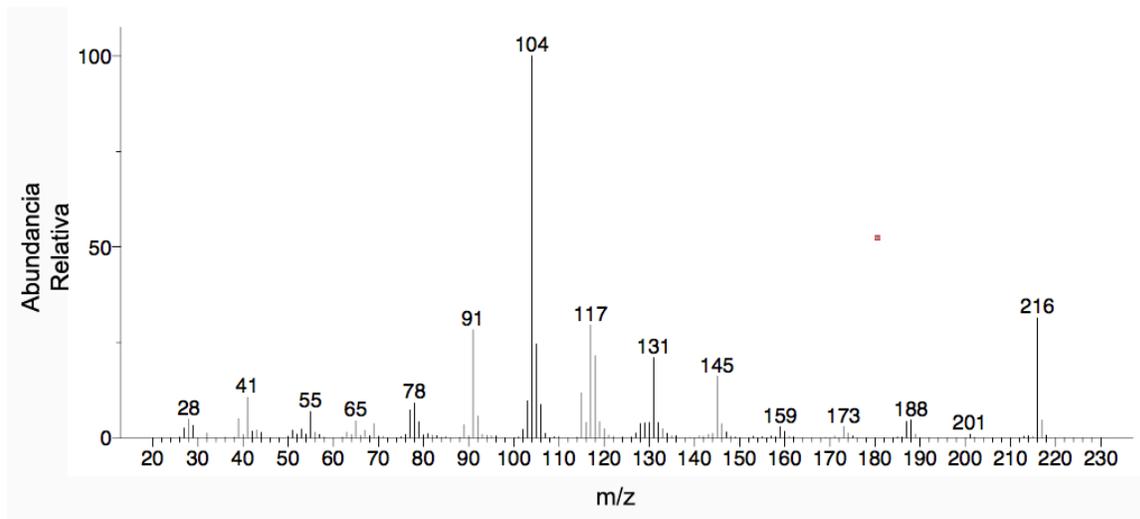


Figura 45 Espectro MS del compuesto L14.

El espectro muestra el ion molecular a una relación $m/z = 216$ y con evidencia de la fragmentación de la cadena alifática del ciclofano en radicales metilo y etileno (unidades de uno y dos átomos de C) hasta alcanzar un pico base para el catión metiléntropilio, ($m/z = 104$), además de otros fragmentos característicos, tales como el catión tropilio ($m/z = 91$), catión fenilo ($m/z = 77$), catión ciclopentadienilo ($m/z = 65$) y catión ciclopropenilo ($m/z = 39$), típicos de sistemas bencenoides sustituidos.^[72]

3.1.4 Síntesis y Caracterización de 1,10-dioxa[10]paraciclofano

El compuesto 1,10-dioxa[10]paraciclofano se realizó como alternativa para obtener el ligando propuesto este compuesto es un polvo amarillo claro el cual después de purificar mediante cromatografía se convierten cristales blancos muy estable en el aire a temperatura ambiente, lo que permite su fácil manipulación. Se obtiene mediante la reducción con LiAlH_4 del ácido subérico, seguida de sustitución de los

OH por Br, con ácido bromhídrico, produjo 1,8-dibromooctano, el cual se trató con hidroquinona e hidróxido de potasio dando el producto (R=40%) figura 46 y 47.

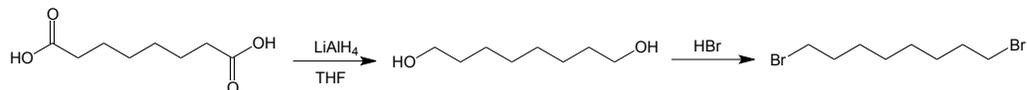


Figura 46 Síntesis de 1,8-dibromooctano

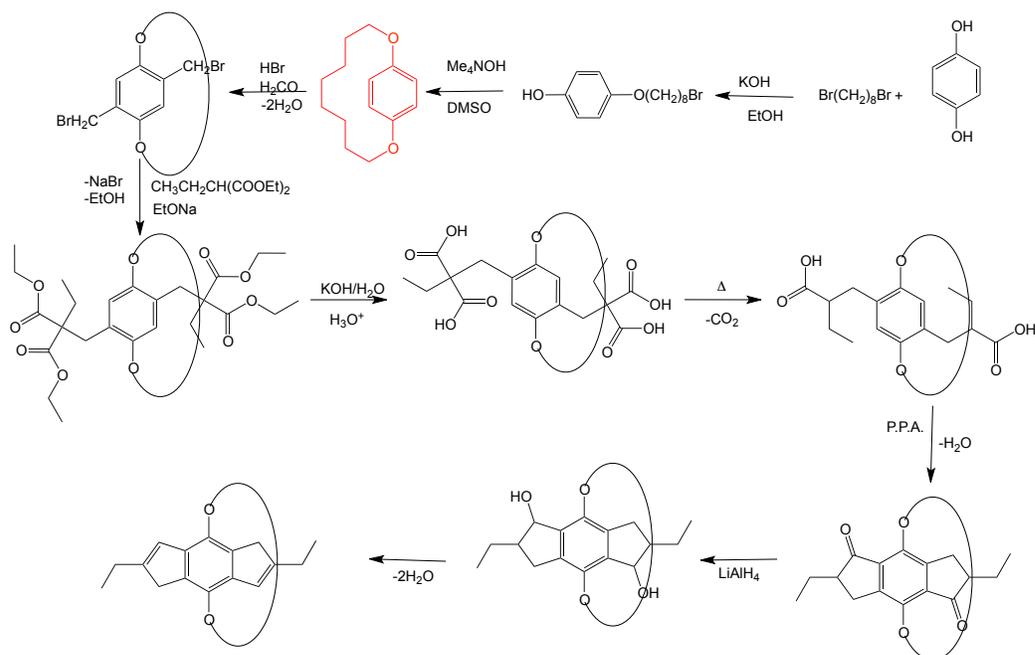


Figura 47 Esquema de síntesis 1(4,8-dioxo)-[2,6-diR-1,5-dihidro-s-indaceno] cicloundecafano

3.1.5 Caracterización del 1,10-dioxa[10]paraciclofano.

En caso de que la síntesis del [10]paraciclofano no funcionara como alternativa se desició la síntesis de este ligandose.

En todos los desplazamientos químicos RMN se siguió la siguiente etiqueta atómica figura 48 con el fin de identificar cada núcleo activo en espectroscopía de RMN.

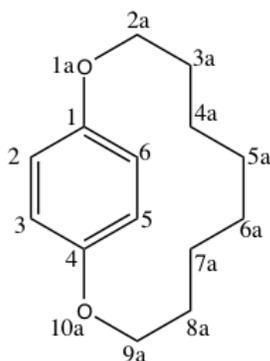


Figura 48 1,10-dioxa[10]paraciclofano.

Tabla 8 Resumen de las principales señales espectroscópicas del compuesto 1,10-dioxa[10]paraciclofano en CDCl_3 .

$^1\text{H-RMN}$	ppm	f	$^{13}\text{C-RMN}$	ppm
C-H _(2,3,5,6)	6,98	4	C _{2,3,5,6}	122,10
C-H _{2(2a,9a)}	4,16	4	C _{1,4}	153,32
C-H _{2(8a,3a)}	1,54	4	C _{2a,9a}	72,06
C-H _{2(7a,4a)}	0,91	4	C _{8a,3a}	27,94
C-H _{2(5a,6a)}	0,65	4	C _{7a,4a}	26,42
			C _{5a,6a}	24,21

Las señales características de los 4 protones del anillo aromático para el 1,10-dioxa[10]paraciclofano aparece a 6.98 ppm, mientras que la señal de los protones en las posiciones 5a y 6a de la cadena se observan a 0.65ppm siendo importantes estos protones ya que se repelen con los protones del anillo aromático debido al cono de apantallamiento generado por el anillo apareciendo a campo mucho mas alto como se explico para el [10]paraciclofano, los protones en las posiciones 2a y 9a aparecen a 4,16 ppm a diferencia del [10]paraciclofano a 1,49 ppm esta diferencia tan grande se debe a que en el 1,10-dioxa[10]paraciclofano los protones se encuentran apantallados por el oxigeno presente en la cadena lo que provoca que aparezcan a campo mucho mas bajo.

La asignación de ciertos desplazamientos químicos de ^{13}C -RMN que se muestran en la tabla no fue una tarea fácil; De ahí la necesidad de otros métodos de RMN, tales como DEPT 135 y experimentos 2D como el HSQC y HMBC figura 49.

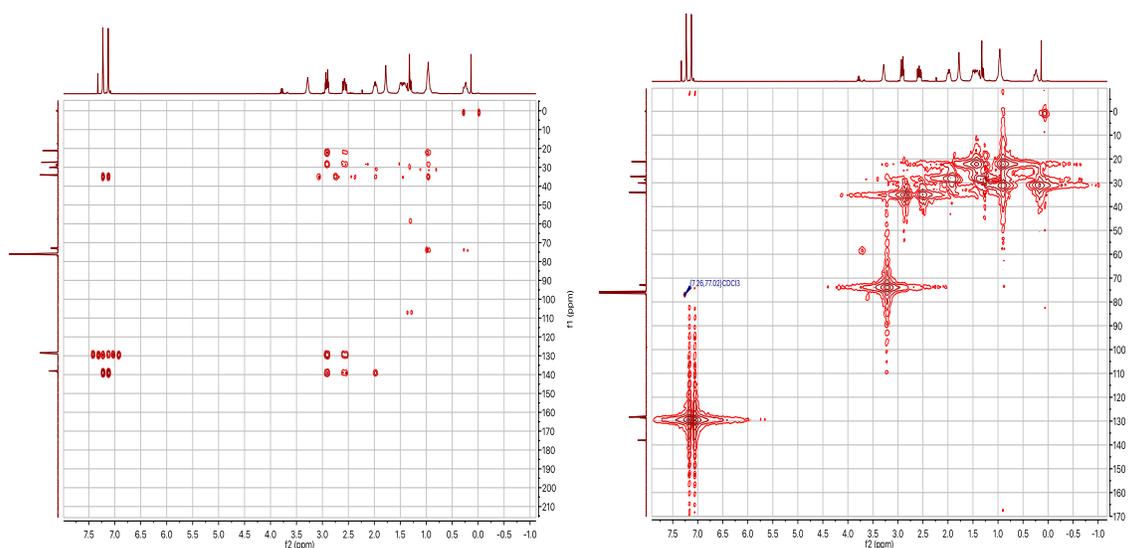


Figura 49 Espectro HMBC Y HSQC 5,6-dihidroxi[10]paraciclofano

Debido a que ciertos átomos de carbono son muy similares, era imposible distinguir uno de los otros. Normalmente, este sería el caso con los átomos de carbono de la cadena para 1,10-dioxa[10]paraciclofano.

3.1.6 Síntesis y caracterización de $\text{Br}-(\text{CH}_2)_8=\text{CH}_2$

Como ruta alternativa se sintetizó el $\text{Br}-(\text{CH}_2)_8=\text{CH}_2$ con el fin de obtener el ligando 1(1,5)-(2,6-dietil-4,8diR'-1,5dihidro-1H-s-indaceno)ciclononadecafano los grupos R se obtuvieron a partir de aceite de oliva según la ruta sintética observada en la figura 50 logrando obtener el bromuro de oleilo. El cual se utilizó como reactivo principal en la posterior síntesis de este ligando.

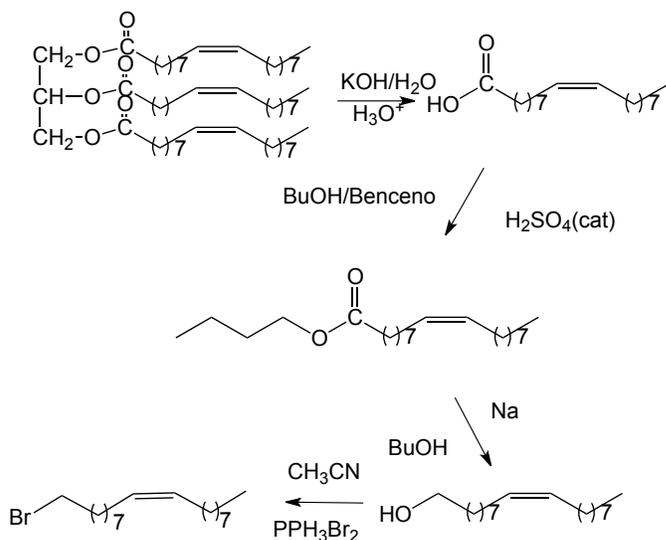


Figura 50 Esquema de síntesis para R: $\text{Br}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

Todos los compuestos que se muestran en la figura 50 han sido sintetizados y caracterizados mediante IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$. La síntesis del ligando 1(1,5)-(2,6-dietil-4,8diR'-1,5dihidro-1H-s-indaceno)ciclononadecafano no se llevó a cabo debido a que la metátesis olefínica que se esperaba obtener mediante el intercambio de átomos de carbono entre el par de olefinas y así producir las olefinas con los sustituyentes intercambiados para dar lugar a un intercambio entre las dos unidades del alqueno resultó imposible de realizar ya que el compuesto obtenido del aceite de oliva no poseía un doble enlace terminal lo que imposibilitó la obtención del resultado propuesto. Sin embargo, gracias a la mejora tanto en rendimiento como en pureza de este compuesto se obtuvo un paper en Chemical Science International Journal publicada el 25 de septiembre del año 2017.

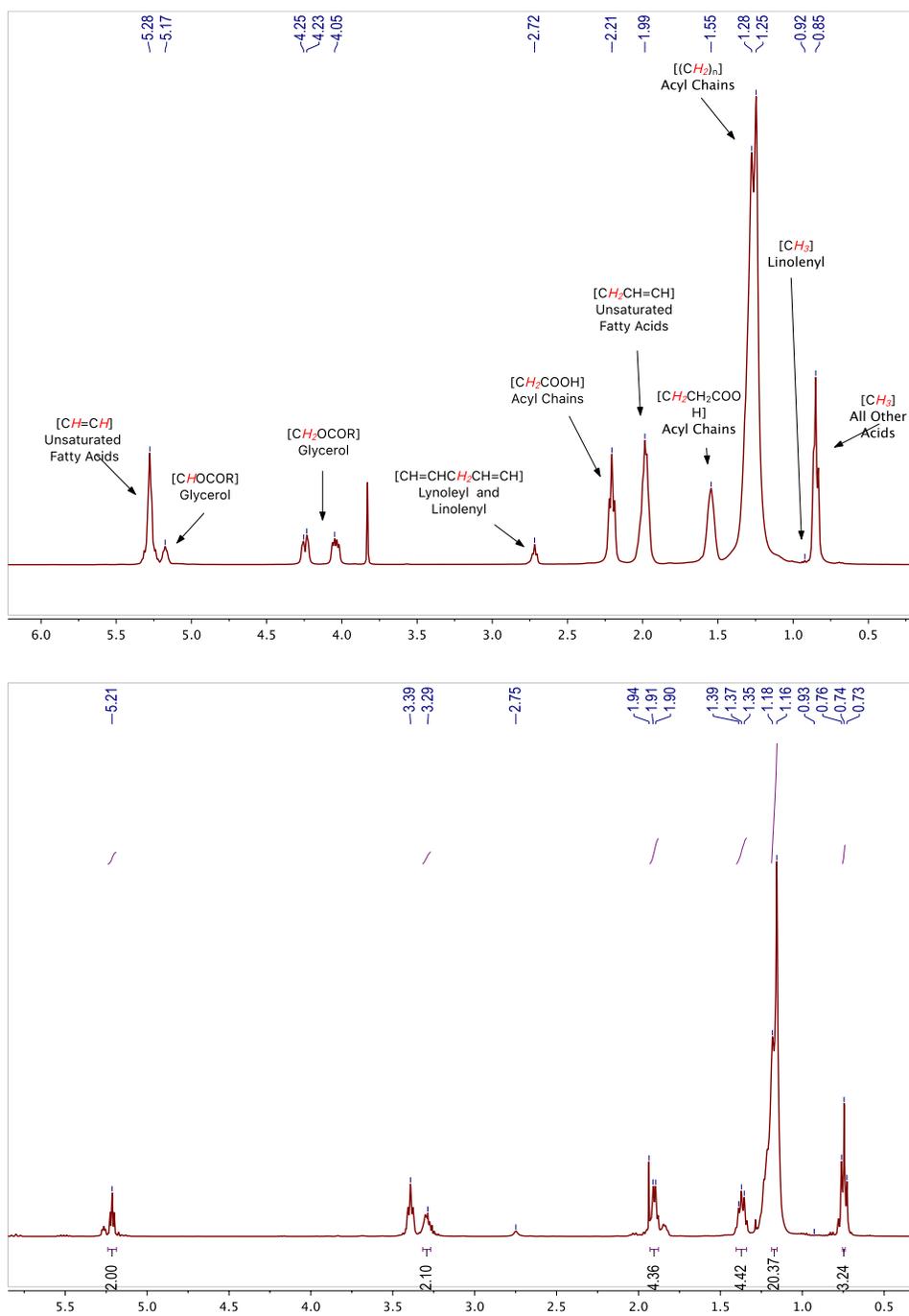


Figura 51 $^1\text{H-NMR}$ Aceite de oliva y $\text{Br}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ A 25°C .

3.1.7 Síntesis y caracterización del ligando 1,5-Dihidro-2,6-Dietil-4,8-Dimetil-s-Indaceno (s-Ic).

El ligando de 1,5-dihidro-2,6-Dietil-4,8-dimetil-s-indaceno (s-Ic) (figura 15) es un polvo de color amarillo. Después de la purificación por sublimación, se convierte en cristales amarillos y son estable en el aire a temperatura ambiente, lo que permite su fácil manipulación. Son muy solubles en disolventes tales como benceno, tolueno, THF; poco solubles en hexano, cloroformo y diclorometano y completamente insolubles en disolventes polares tales como metanol, etanol y agua. En hexano caliente, este compuesto tiene solubilidad intermedia, permitiendo su uso en la cristalización de los derivados de s-indaceno antes de la purificación final por sublimación. En general, el s-indaceno con grupos R (Metil, Etil y butil) tiene cambios radicales en su solubilidad, haciéndolo más fácil de disolver, en cualquier disolvente que sus análogos metilados. La síntesis de este ligando se realizó de acuerdo al esquema en la figura 15 según la literatura reportada ^[2] y se caracterizó mediante espectroscopia FT-IR, ¹HNMR y ¹³CNMR (Espectros en Anexo).

La síntesis del ligando 1,5-dihidro-2,6-Dietil-4,8-dimetil-s-indaceno (s-Ic) se realizó mediante bibliografía el método reportado por J.M Manrique et. al.^[2] y cuya ruta sintética es mostrada en la figura 53 (los detalles de esta ruta sintética se encuentran en el anexo).

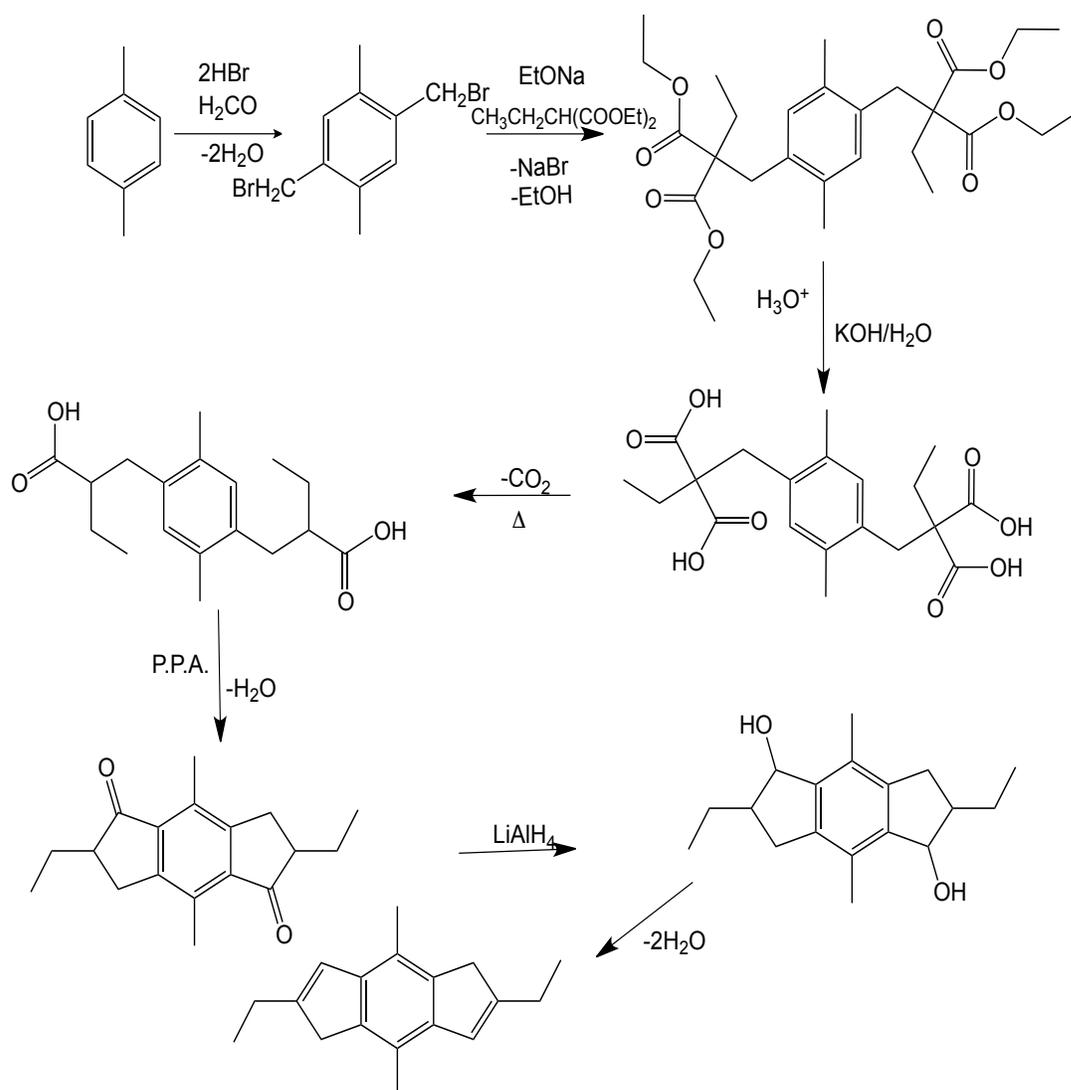


Figura 52 Esquema de síntesis 1,5-dihidro-2,6-Dietil-4,8-dimitel-s-indaceno^[84]

3.2 Síntesis de complejos homo-binucleares, utilizando el s-lc como ligando y caracterización de ellos.

La obtención de los compuestos homobinucleares se realizó, en estricta atmósfera inerte, formando la sal dilitiada del s-lc, en una solución de THF anhidra y posterior adición del fragmento organometálico correspondiente. El producto se obtiene solubilizando en tolueno y filtrando para separarlo de las sales de LiCl formada en la reacción. Posteriormente se recristaliza con el solvente más adecuado. Los rendimientos son sobre del orden de 65% o más ver Figura 54.

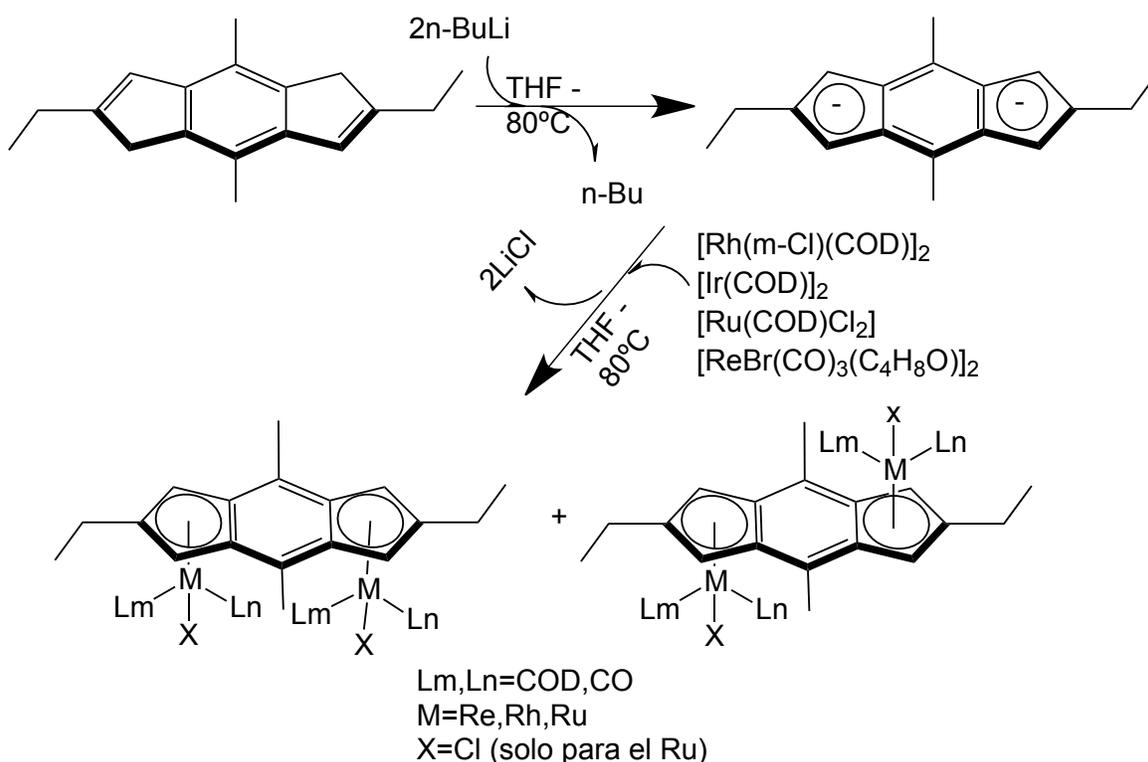


Figura 53 Esquema síntesis complejos Homobinucleares de s-lc propuestos.

Con este método, se sintetizaron, cinco compuestos, cuatro homobinucleares y un compuesto heterobinuclear.

De ellos, tres son sintetizados en este trabajo por primera vez, ver Figura 55.

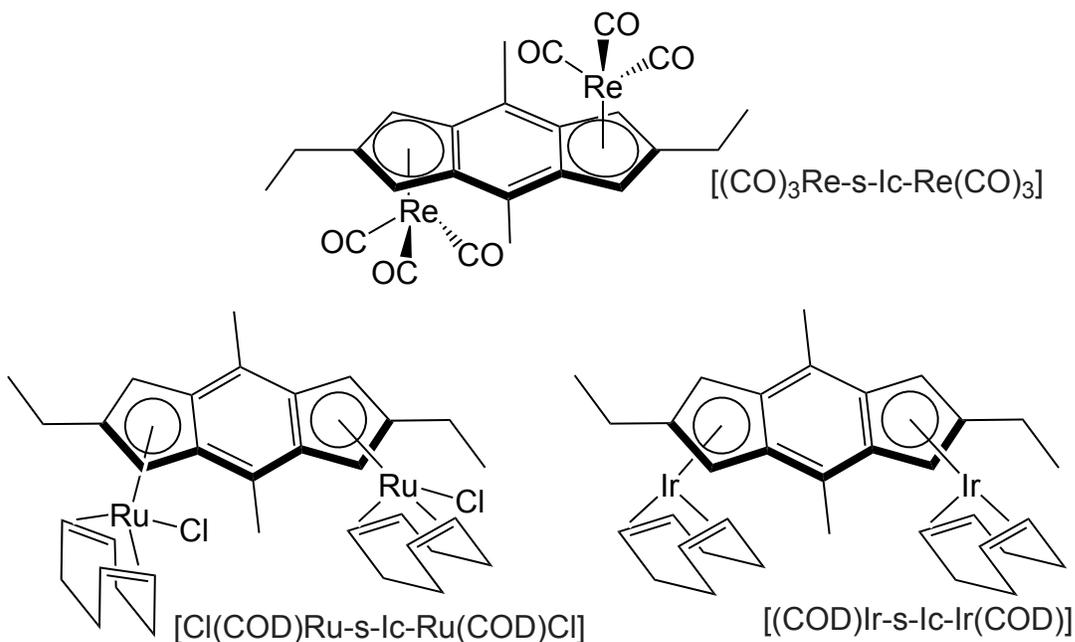


Figura 54 complejos [Ir-Ir], [Ru- Ru] y [Re- Re].

Con respecto a las características físicas de los complejos metálicos obtenidos se puede decir que todos son sólidos. El complejo [Re-Re] es de color amarillo pálido. El complejo [Rh-Rh] es un sólido de color amarillo fuerte, el complejo de iridio [Ir-Ir] es un sólido de color rojo anaranjado y el complejo de rutenio [Ru-Ru] es de color oscuro a contra luz se nota de color café rojizo.

Con respecto al complejo hetero-binuclear [Ru-Rh] previamente reportado por nuestro grupo de trabajo es de color café anaranjado^[86].

Todos los compuestos fueron obtenidos con un rendimiento mayor al 50%.

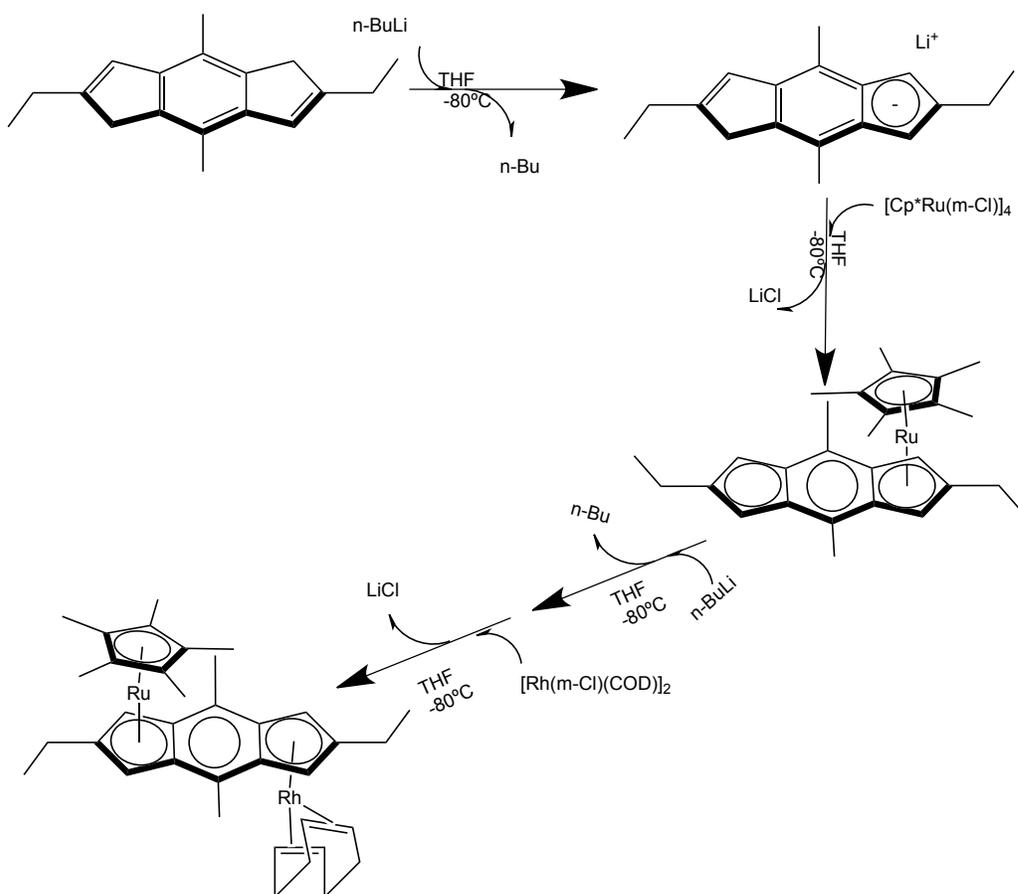


Figura 55 Esquema de Reacción complejo Heteronuclear [Ru-Rh] de s-Ic.

De los cinco complejos binucleares sintetizados 2 de ellos fueron obtenidos con configuración anti, el complejo $[\text{Ru}-\text{Rh}]^{[86]}$ y el nuevo complejo $[\text{Re}-\text{Re}]$. Los tres complejos restantes sintetizados el $[\text{Rh}-\text{Rh}]^{[82]}$ y los nuevos complejos $[\text{Ir}-\text{Ir}]$ y $[\text{Ru}-\text{Ru}]$ se obtuvieron como mezclas de productos con configuración *Syn/Anti*.

En bibliografía, tanto de complejos sintetizados anteriormente por nuestro grupo como los reportados por otros investigadores^[80,85,124], se conoce que los isómeros podía identificarse por su espectro FT-IR. O'Hare logró comprobar que en complejos de este tipo, con ligandos auxiliares de CO, los complejos *Syn* mostraban 4 bandas en el IR en cambio los *Anti* solo dos. Basados en esta información bibliográfica y en su espectro FT-IR se realizó la asignación de la configuración *Anti* ó *Syn*.

Los complejos binucleares son sólo ligeramente solubles en hexano, pentano y diclorometano y poseen una muy buena solubilidad en THF y en tolueno, especialmente si se les aumenta ligeramente la temperatura (que no sobrepase los 60°C). En base a esta diferencia en solubilidades se logró obtener la separación de los isómeros ya que el isómero *Syn* es menos soluble que el isómero *Anti* en mezcla hexano-tolueno. Los complejos *Syn* [Rh-Rh]^[82] y *Syn* [Ru-Rh]^[86], complejos fueron caracterizados completamente incluyendo difracción de rayos X. Se observa que en los espectros de ¹H RMN, la señal que aparece a campo más alto corresponde al *Anti*, en ambos casos. La asignación de los complejos *Syn* y *Anti*, fue realizada en base a estos resultados^[82,86].

El isómero *Syn* de [Rh-Rh]^[82] tiende a forzar al ligando espaciador dando un ligero ángulo de torsión (pérdida de planaridad 6,89°) Este efecto puede influir en que cada isómero presenta diferentes reactividades frente a un determinado reactante

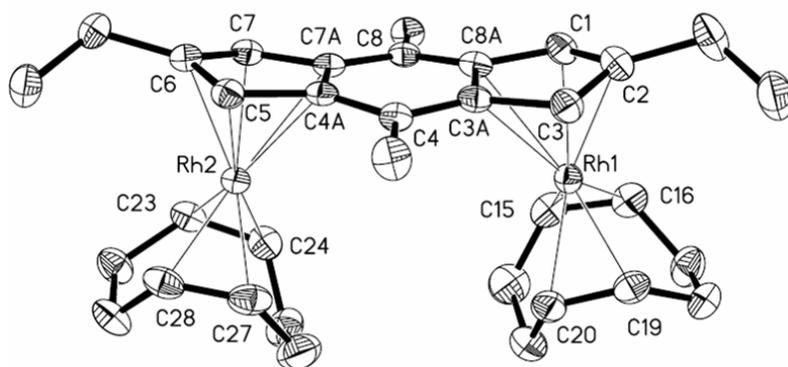


Figura 56 Rayos X para el complejo *syn* [Rh-Rh].

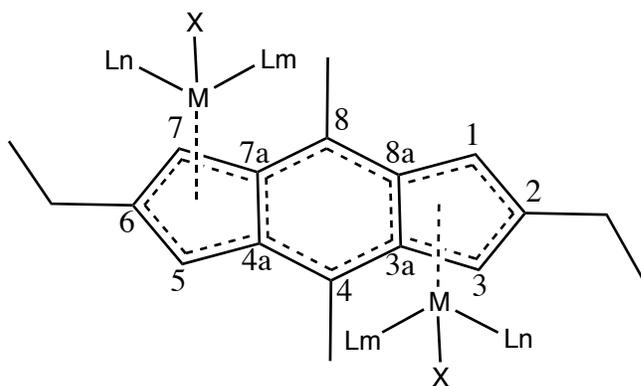
La proporción de la mezcla de isómeros *Anti/Syn* varía, en los distintos compuestos sintetizados. En el caso de los complejos de [Rh-Rh]^[82], es de 60:40, para el [Ir-Ir] es de 54:46 y para el [Ru-Ru] es de 50:50.

Los compuestos fueron caracterizados por IR, UV-vis, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y voltametría ciclic y espectrometría de masa en el caso del complejo [Re-Re].

3.2.1 Caracterización Propiedades de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN

Se informa solamente los espectros nuevos y los espectros de los complejos reportados anteriormente se encuentran en el anexo.

Las asignaciones de RMN para los complejos organometálicos se llevaron a cabo con el siguiente esquema figura 58.



Lm, Ln=COD, CO, Cp*
M=Re, Rh, Ru e Ir
X=Cl (solo para el Ru)

Figura 57 Etiquetas para los complejos con ligando s-indaceno.

3.2.2 ^1H -RMN

El compuesto [Ir-Ir] fue obtenido como una mezcla de isómeros *Syn* y *Anti*. En la figura 59 se muestra el espectro ^1H -RMN de las mezclas del complejo [Ir-Ir].

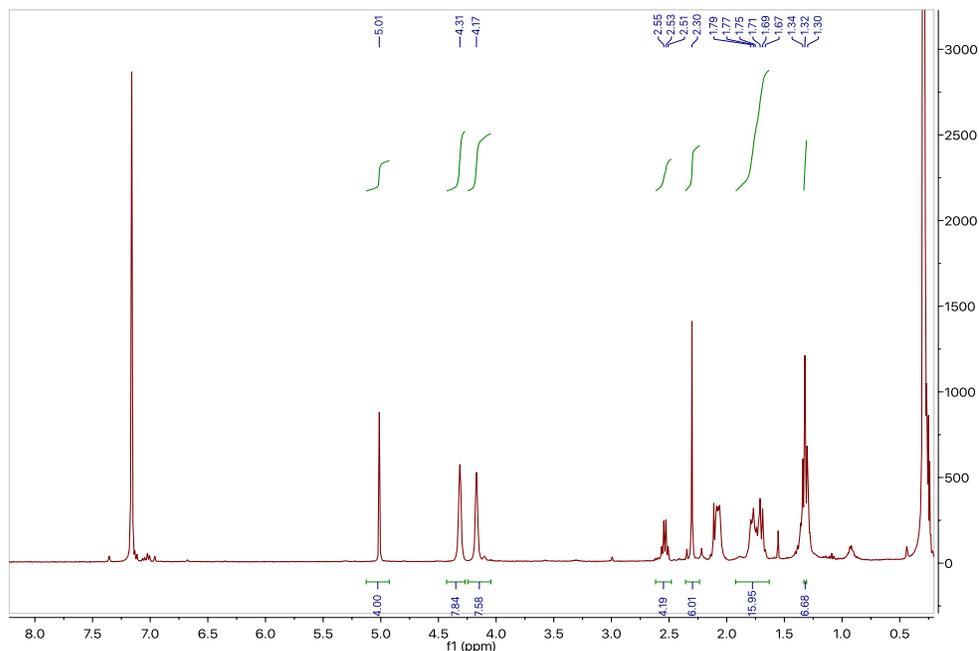


Figura 58 Espectro ^1H -RMN para la mezcla del complejo [Ir-Ir] en C_6D_6 a 25°C .

La mezcla de isómeros observada en la figura 59 del complejo [Ir-Ir] muestra dos señales a 4,17 y 4,31 ppm y que fueron asignadas a los isómeros anti y syn respectivamente en base a bibliografía^[82].

La mezcla de isómeros fue purificada y se logró aislar el isómero syn puro utilizando la diferencia de solubilidades de ambos isómeros. El espectro del isómero *Syn* puro del complejo homobinuclear [Ir-Ir], se muestra en la figura 60.

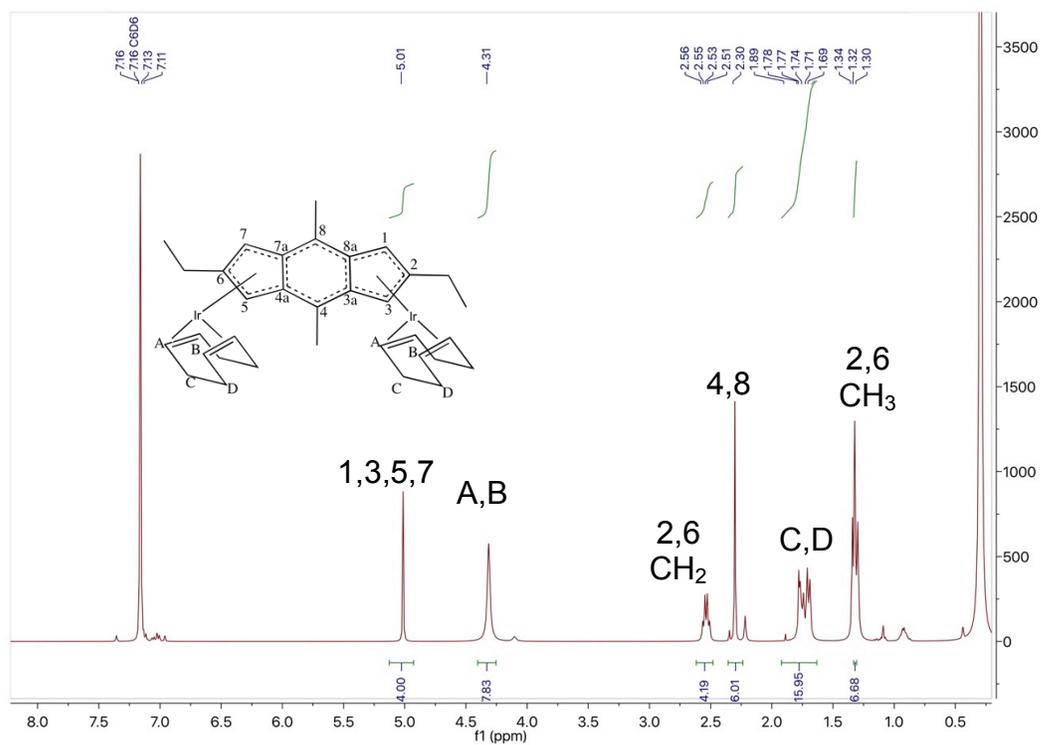


Figura 59 Espectros de $^1\text{H-RMN}$ para el isómero syn del complejo $[\text{Ir-Ir}]$ en C_6D_6 a 25°C .

En el espectro del complejo *Syn* $[\text{Ir-Ir}]$, se observa la desaparición de la señal correspondiente al isómero anti, con un valor para los CH del COD a 4,17 ppm.

En la figura 61 se observa el espectro ^1H -RMN para la mezcla de isómeros del complejo [Ru-Ru], el cual al igual que los complejos de iridio y rodio presenta dos señales a 4,09 y 4,30 ppm correspondientes a los CH del COD del complejo^[86].

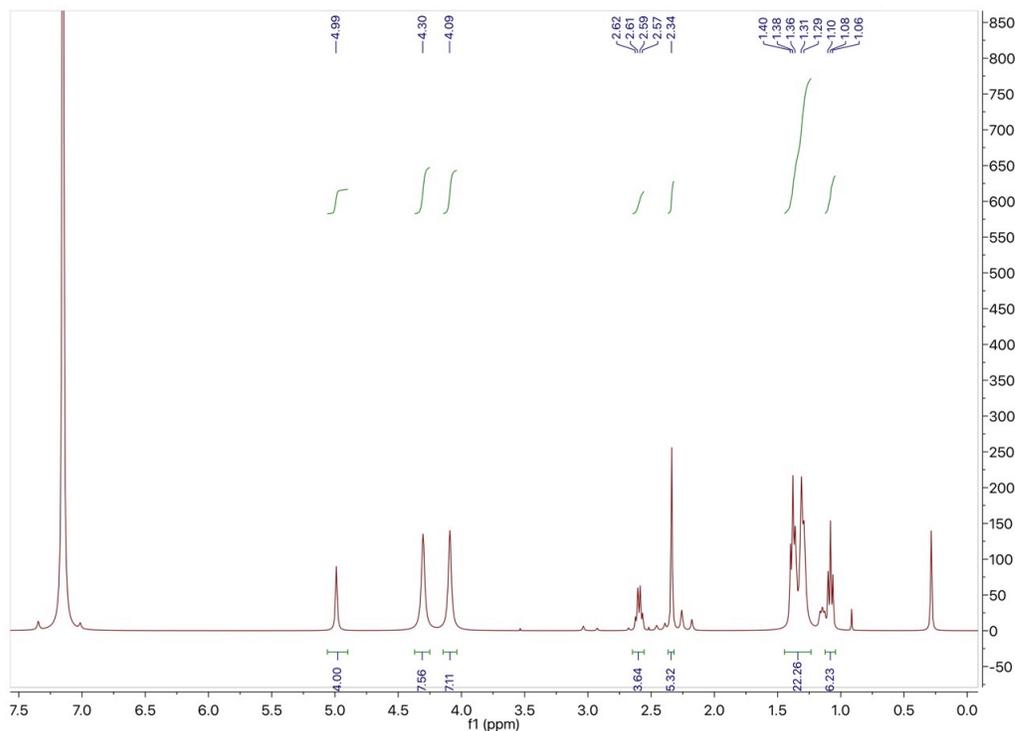


Figura 60 Espectro ^1H -RMN para el la mezcla del complejo Homobinuclear [Ru-Ru] en C_6D_6 a 25°C .

En la figura 62 se presenta el espectro del isómero *Syn* una vez que fue aislado de la mezcla de isómeros del complejo [Ru-Ru], en el cual se observa la desaparición de los CH del COD en 4,09 ppm correspondientes al isómero *Anti*.

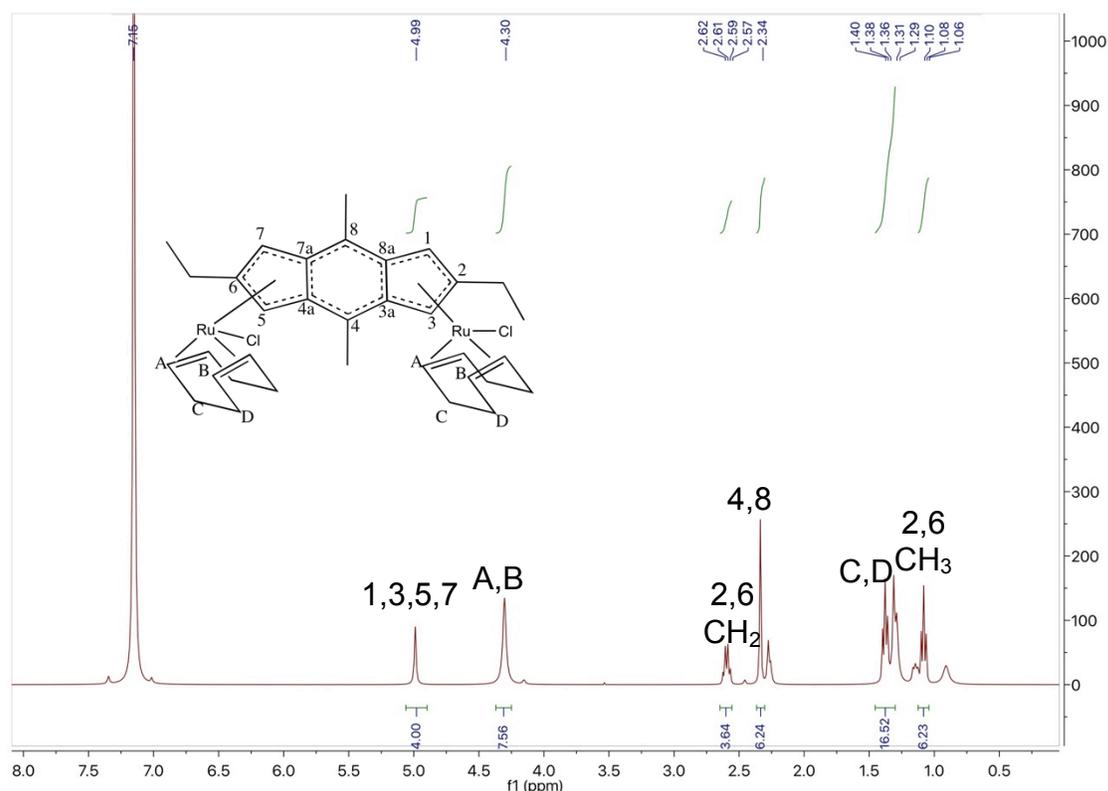


Figura 61 Espectros de ¹H-RMN para el isómero syn del complejo [Ru-Ru] en C₆D₆ a 25°C.

En el espectro presentado en la figura 62 para el complejo [Ru-Ru] se observa un desplazamiento en las señales a campo más alto comparadas con las señales de los compuestos de iridio y rodio. Esto podría deberse a que al metal del complejo están unidos a la vez, como ligando auxiliar el COD, más un átomo de cloro.

Con respecto al complejo [Re-Re], a diferencia de los complejos con ligando auxiliar COD, se destaca la obtención de manera exclusiva el isómero anti y no una mezcla de ellos (*Syn* y *Anti*) tal como indican las señales del espectro de la figura 63.

En la figura 63 se observa el espectro de ^1H -RMN para el isómero *Anti* del complejo [Re-Re].

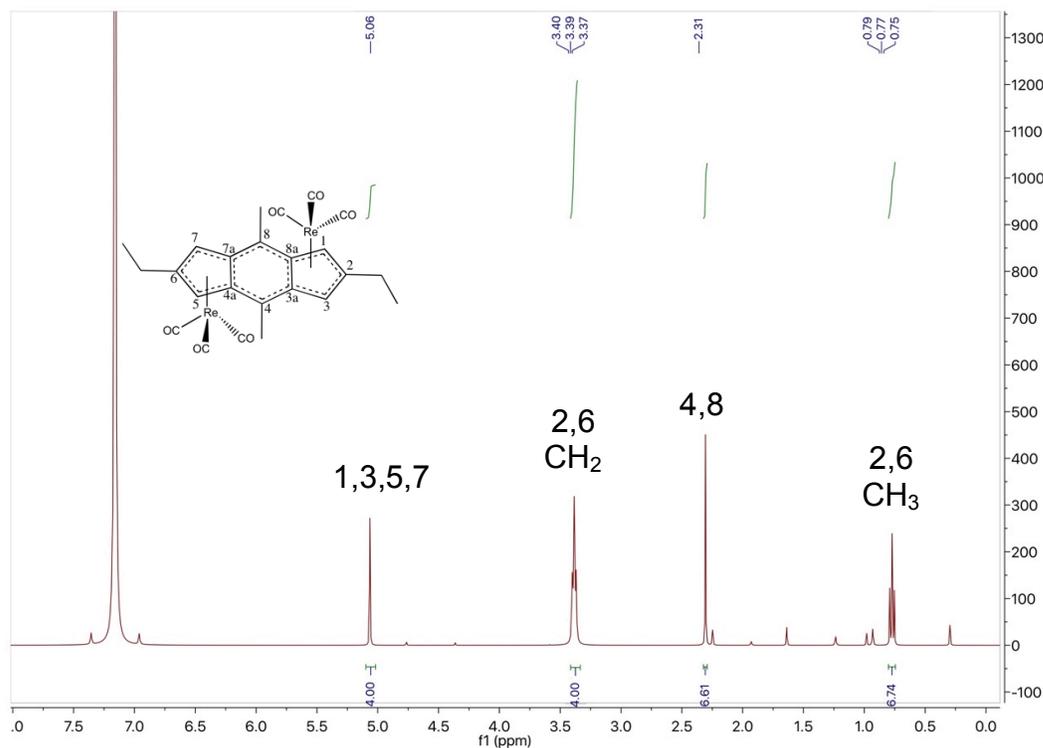


Figura 62 Espectros de ^1H -RMN para el isómero anti del complejo [Re-Re] en C_6D_6 a 25°C .

En el espectro en la figura 63 se muestran 4 señales para el complejo [Re-Re]. La primera señal CH corresponde a los anillos de 5 carbonos a 5,09 ppm; una segunda señal para los grupos CH_2 de los etilos unidos al carbono 2 y al carbono 6 a 3,39 ppm; una tercera señal a 2,31 ppm asignados a los grupos CH_3 unidos al anillo bencénico y por último una cuarta señal a 0,77 ppm que corresponde a los grupos CH_3 de los etilos unidos al carbono 2 y al carbono 6 del complejo.

3.2.3 ^{13}C -RMN

Los desplazamientos químicos de ^{13}C -RMN proporcionan información que nos permite caracterizar más detalladamente las moléculas.

Las señales para los complejos se pueden dividir en tres grupos. En primer lugar, aquellos que oscilan entre 10 y 41 ppm que pertenecen a un grupo alquilo etilo o el grupo CH_3 unido al anillo bencénico central. En segundo lugar, las señales entre 60 y 70 ppm pertenecen a átomos de carbono olefínicos, y en tercer lugar las señales entre 100 y 120 ppm correspondientes a los carbonos cuaternarios.

En la figura 64 se observa el espectro ^{13}C del complejo [Re-Re] para el cual se aprecia a los 208 rpm la señal correspondiente a los carbonilos del complejo.

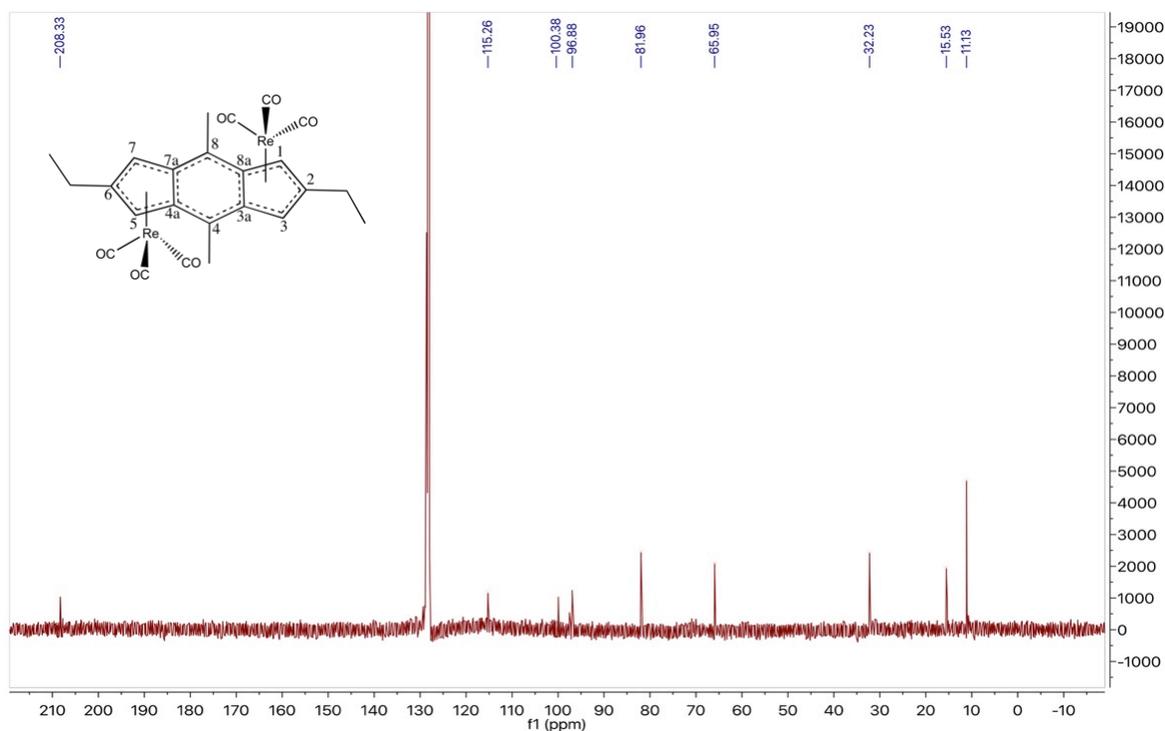


Figura 63 Espectro ^{13}C -NMR del complejo [Re-Re] en C_6D_6 a 25°C .

En la figura 65 se observa el espectro ^{13}C del complejo [Ir-Ir] en el cual se destacan dos señales pertenecientes al COD la primera de ellas corresponde a los CH del doble enlace a 73,7 ppm y otra señal a 32,1 ppm pertenecientes a los CH_2 .

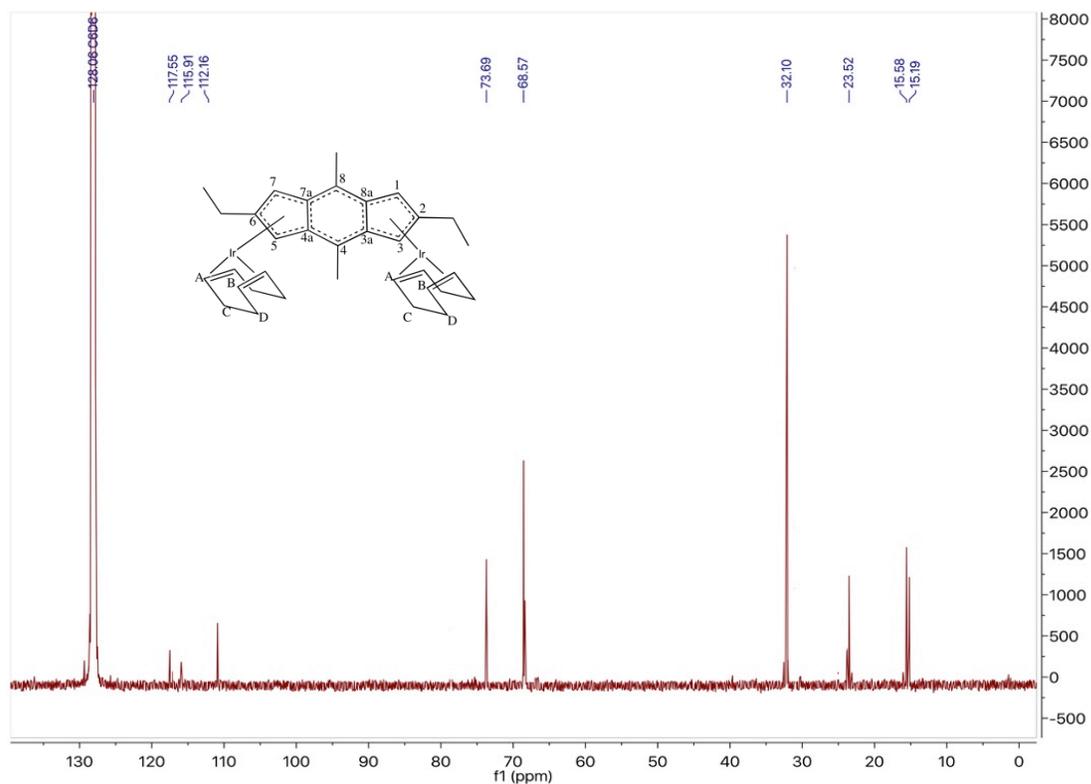


Figura 64 Espectro ^{13}C -NMR del complejo sintetizado [Ir- Ir] en C_6D_6 a 25°C .

En la figura 66 se observa el espectro ^{13}C del complejo [Ru-Ru] en el cual se destaca la presencia de dos señales pertenecientes al COD. La primera de ellas a 74 ppm correspondiente a los CH demarcados con las letras A y B en el espectro, y la segunda señal a 32,3 ppm que pertenecen a los CH_2 demarcados con las letras C y D en el espectro.

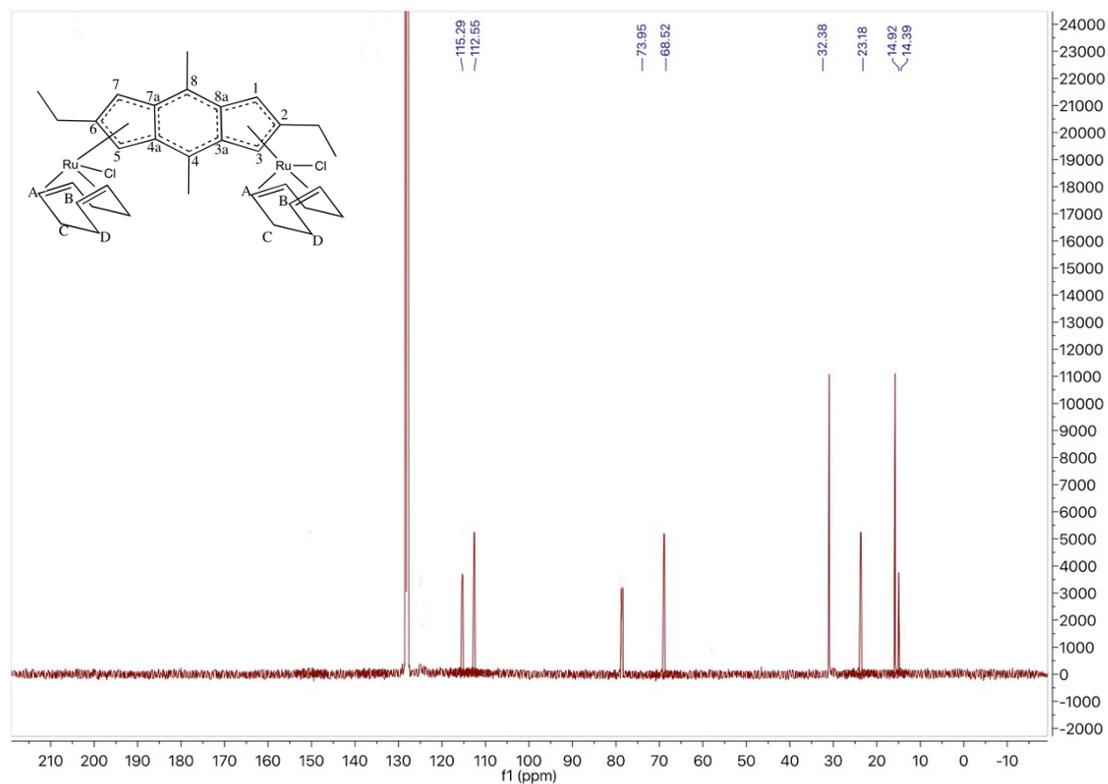


Figura 65 Espectro ^{13}C -NMR del complejo sintetizado [Ru-Ru] en C_6D_6 a 25°C .

3.2.4 UV-VIS

Se realizaron cálculos computacionales tipo DFT para los complejos binucleares hipotéticos de Re, Rh e Ir con el ligando 1(4,8)-[2,6-dietil-1,5-dihidro-s-indaceno] cicloundecafano^[125]. Por trabajos anteriores se sabe que la alquilación parcial del ligando s-Ic no afecta sus propiedades electrónicas y que en compuestos binucleares mantiene una muy alta comunicación electrónica entre los metales^[80]. Con estos cálculos se ha determinado el diagrama de Energía de los Orbitales Moleculares, mostrado en la figura 67. En este se incluyen las orbitales moleculares fronteras, tales como los orbitales moleculares ocupados más altos (HOMO y HOMO-1) y los orbitales moleculares más bajos desocupados (LUMO y LUMO+1) para los sistemas con configuración *Syn* y *Anti*.

Los perfiles energéticos para los sistemas con configuración *Syn* y *Anti* son similares, el HOMO y el LUMO exhiben casi la misma energía en ambos sistemas, sin embargo, la brecha HOMO-LUMO para las configuraciones *Anti* son ligeramente mayor que la brecha HOMO-LUMO de las configuraciones *Syn*, debido a que la energía del LUMO del sistema *Anti* es ligeramente menos estable. Por el contrario, el LUMO+1 para los sistemas *Syn* muestran una energía mayor que el LUMO+1 de los complejos con configuración *Anti*. La brecha HOMO-LUMO de estas estructuras son mayores que las brechas presentadas por derivados de s-Ic tales como [Ru-Ru]^[124].

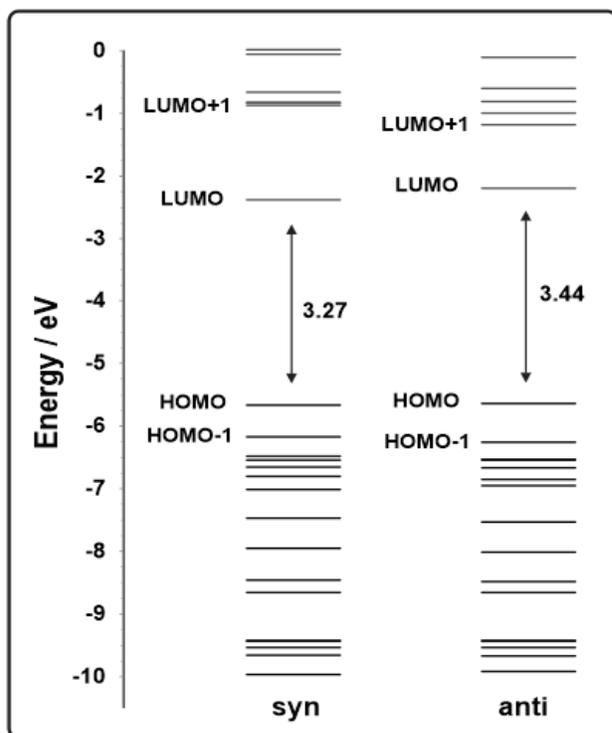


Figura 66 Diagramas de niveles de energía de los MO para compuestos de cálculos de B3LYP.

Los cálculos realizados, se utilizaron para simular los espectros de absorción UV-Vis de los sistemas neutros de los complejos con s-lc, ya que se espera que las diferencias entre los derivados binucleares puenteados por el ligando 1(4,8)-[2,6-dietil-1,5-dihidro-s-indaceno] cicloundecafano y los binucleares con s-lc, sea muy pequeña. Y por lo tanto no deberían diferir. Las excitaciones calculadas a la energía más alta para los sistemas *Anti* y *Syn* son a 598 nm para el complejo *Anti* [Ru-Rh] y 418 nm para el complejo *Syn* [Ru-Ru], las cuales presentan la mayor resistencia del oscilador, y se asignan a transferencias de carga (TC) ligando-metal-ligando (L-M-L), desde el ligando auxiliar con pequeñas contribuciones de los orbitales del metal al orbital molecular del s-lc donde se dirige la transferencia de carga. Se observa que el HOMO tiene un extenso y dominante carácter del fragmento metálico y el LUMO este compuesto casi equitativamente por los fragmentos metálicos y el s-lc como se observa en la figura 68.

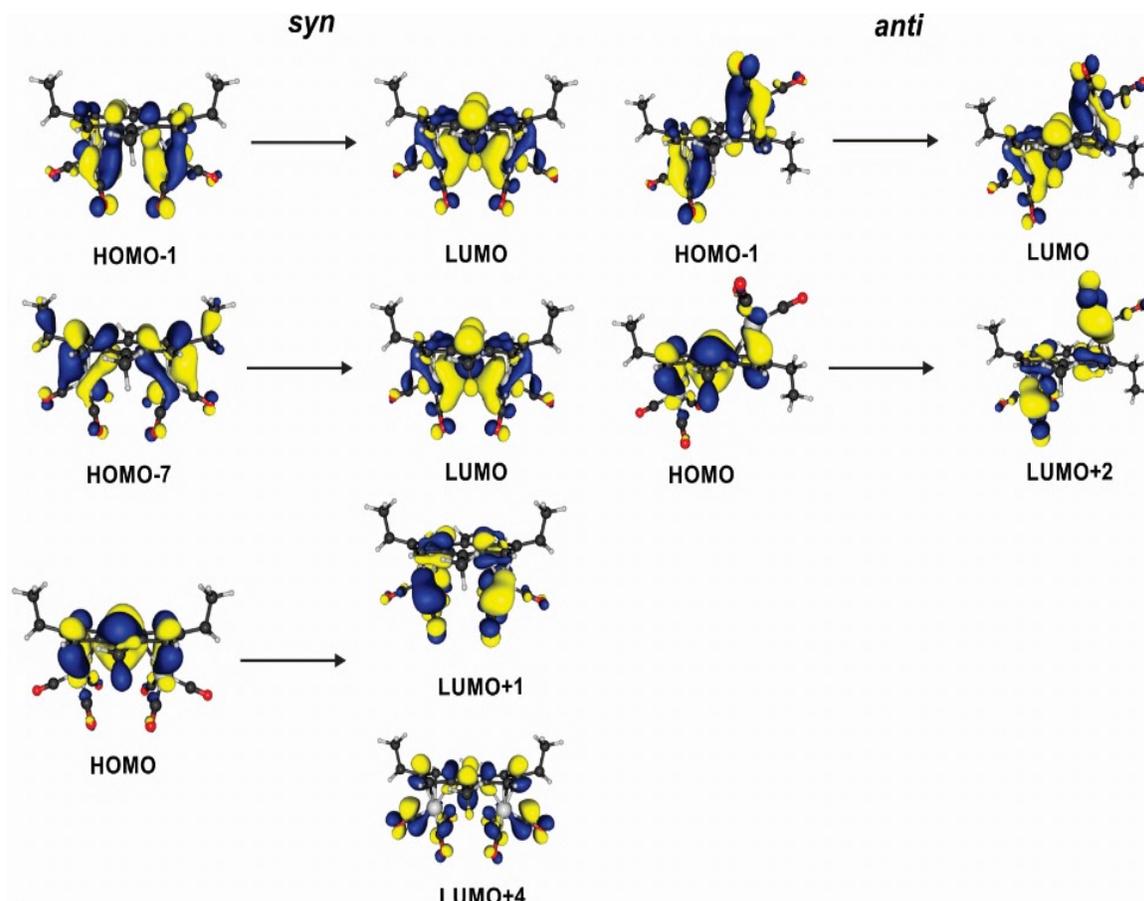


Figura 67 Las iso-superficies de MO Activos de las transiciones calculadas para el compuesto [Re-Re].

Las transiciones a la longitud de onda más grande calculada a 410 y 485 nm para el complejo *Syn* [Ir-Ir] y 385 nm para el complejo *Syn* [Rh-Rh] y 375 nm para el complejo *Anti* [Re-Re], se asignan a MLCTs ya que la composición de los orbitales donde se dirigen las transiciones presenta mayor contribución de los orbitales del s-Ic para ambas configuraciones.

En la figura 68 se observan los orbitales moleculares activos (MOs) que participan en las transiciones.

Las bandas calculadas (375 y 309 nm) están en buen acuerdo con las observadas en los espectros experimentales obtenidos.

Con respecto al complejo [Re-Re] las bandas de transferencias de carga calculadas concuerdan con las obtenidas experimentalmente.

En la figura 69 se observa el espectro UV- Vis para el complejo [Re-Re].

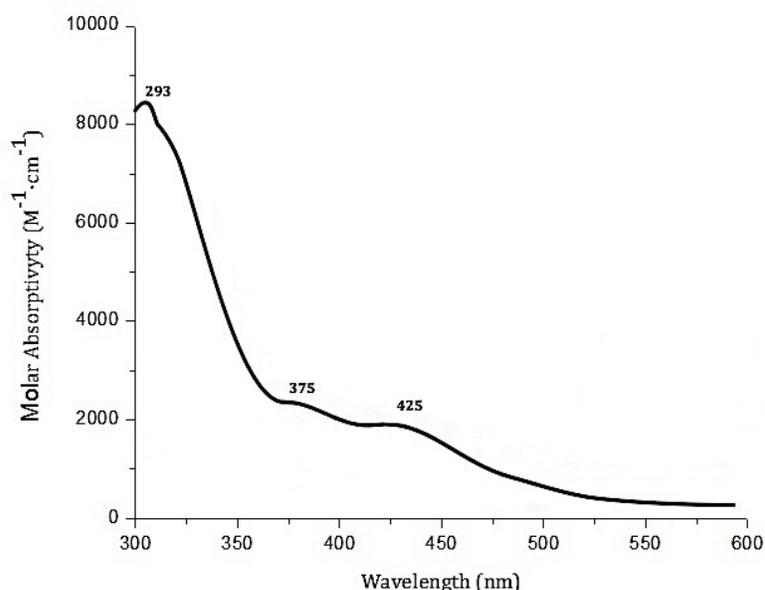


Figura 68 Espectro UV-Vis [Re-Re] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.

En la figura 69 se puede señalar que a 375 nm la banda de transferencia corresponde a HOMO-1→LUMO del tipo TCLM (desde el ligando auxiliar) con una transferencia del 96% y una resistencia al oscilador armónico de 0,194 eV la cual concuerda con la obtenida experimentalmente y para la banda a 293 nm se le asigna la banda de transferencia HOMO→LUMO+2 del tipo TCML con una resistencia el oscilador armónico de 0,298 eV y una contribución del 86%.

Con respecto al complejo *Syn* [Rh-Rh] en la figura 70, las bandas de transferencias de carga calculadas (303, 351 y 385 nm) se encuentran muy cercanas con las obtenidas experimentalmente.

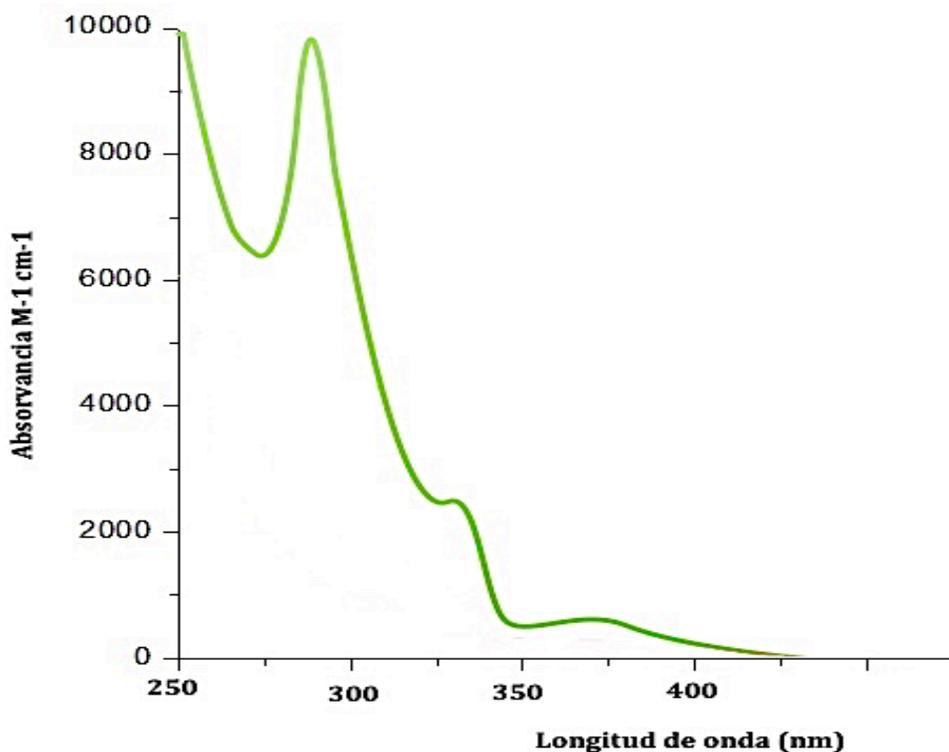


Figura 69 Espectro Uv-Vis [Rh-Rh] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.

En la figura 70 se puede ver una banda a 290 nm correspondiente a la transición HOMO→LUMO+1 con una contribución del 15% correspondiente a la TCML (desde el ligando auxiliar) con una resistencia al oscilador armónico de 0,150 eV, una banda a 330 nm cuya banda corresponde a la transición HOMO→LUMO+4 con una contribución del 18% correspondiente a la TCML con una resistencia al oscilador armónico de 0,268 eV y por último la banda a 385 correspondiente a la transición HOMO→LUMO con una contribución del 68% correspondiente a la TCLM con una resistencia al oscilador armónico de 0,440 eV.

En la figura 71 se observa el espectro UV-Vis para el complejo [Ir-Ir] la cual presenta 3 bandas a 378, 430 y 485 nm cercanas a las obtenidas teóricamente (410 y 485 nm).

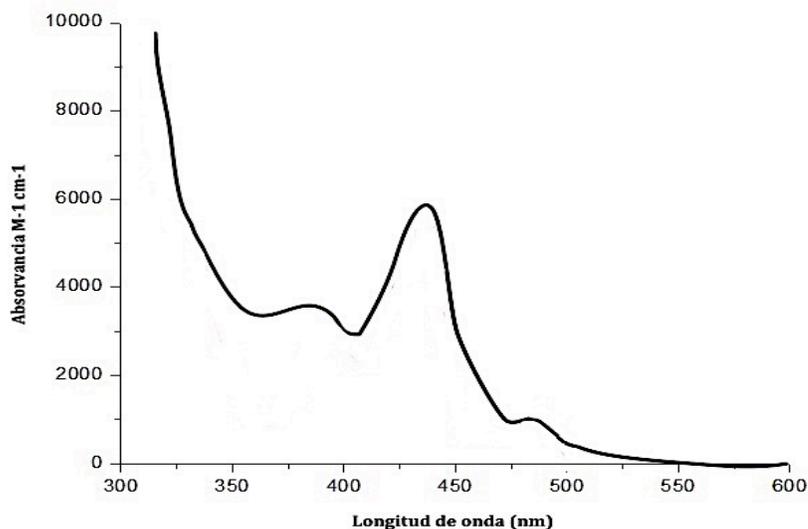


Figura 70 Espectro UV-Vis complejo [Ir-Ir] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.

En la figura 71 se puede ver una banda a 430 nm correspondiente a la transición HOMO-1→LUMO con una contribución del 94% correspondiente a una TCLM con una resistencia al oscilador armónico de 0.101 eV, una banda a 485 nm cuya banda corresponde a la transición HOMO→LUMO+1 con una contribución del 17% correspondiente a la TCML (desde el ligando auxiliar) con una resistencia al oscilador armónico de 0,245 eV.

Para el complejo [Ru-Ru] se observa el espectro UV-Vis en la figura 72 y la asignación de las transiciones para cada una de esas bandas la cual presenta 2 bandas a 285 y 380 nm. Muy cercanas con las obtenidas de forma teórica (286 y 418 nm)

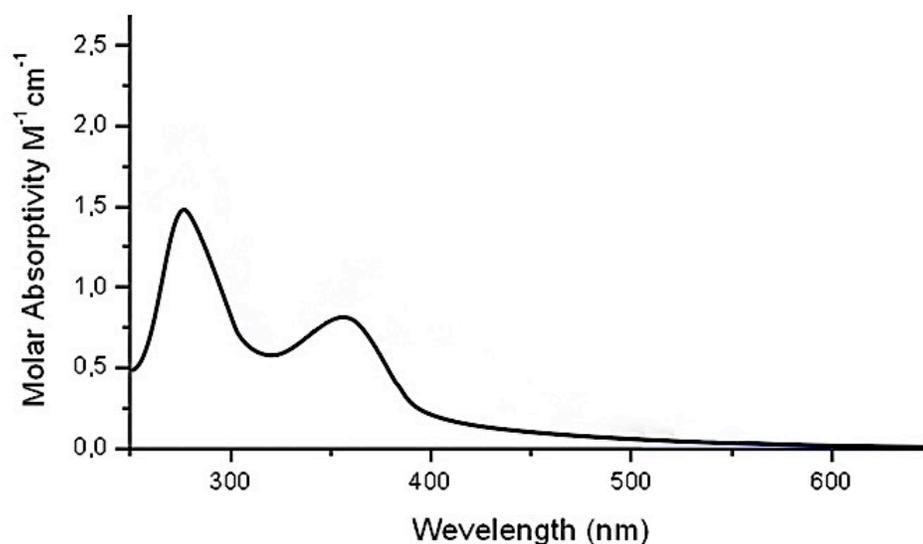


Figura 71 Espectro Uv-Vis [Ru-Ru] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.

En la figura 72 se puede ver una banda a 285 nm correspondiente a la transición HOMO-7→LUMO con una contribución del 60% del tipo TCML (desde el ligando auxiliar) con una resistencia al oscilador armónico de 0,197 eV, una banda a 380 nm cuya banda corresponde a la transición HOMO-1→LUMO con una contribución del 94% correspondiente a la TCLM (desde el ligando auxiliar) con una resistencia al oscilador armónico de 0,078 eV.

En la figura 73 se muestra el espectro UV-Vis para el complejo Anti [Ru-Rh] la cual presenta 2 bandas a 375 y 445 nm, similares a las obtenidas de forma teórica (480 y 598 nm).

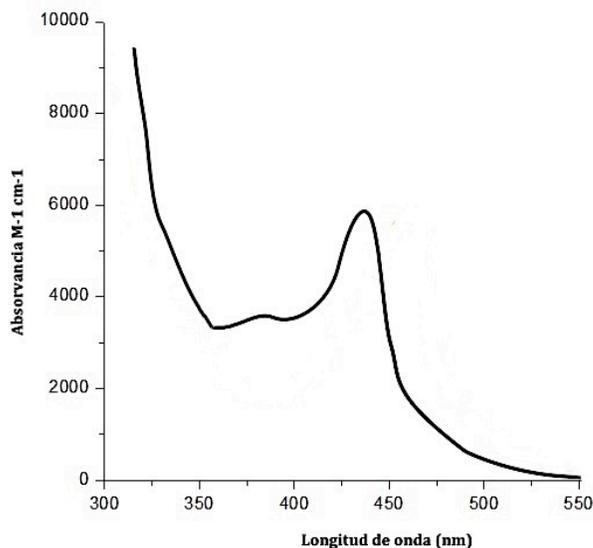


Figura 72 Espectro UV-Vis del complejo [Ru-Rh] $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.

En la figura 73 se puede ver una banda a 375 nm correspondiente a la transición HOMO→LUMO+1 con una contribución del 13% correspondiente a una TCML y una resistencia al oscilador armónico de 0,265 eV y una banda a 445 nm correspondiente a la transición HOMO→LUMO+4 con una contribución del 13% correspondiente a una TCLM (desde el ligando auxiliar) y una resistencia al oscilador armónico de 0,441 eV.

3.2.5 Espectroscopia Infrarroja FT-IR.

En el espectro infrarrojo del compuesto homobinuclear [Re-Re] se observa la presencia de los grupos carbonilos con las bandas de absorción a 2014 cm^{-1} y 1916 cm^{-1} como se ve en la figura 74 la cual muestra el patrón de las vibraciones de los grupos carbonilos para complejos similares que presentan una configuración anti de acuerdo a bibliografía como son generalmente vistas para complejos derivados del tricarbonil manganeso, $[\text{L}-\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}_n]$, con $n = 1$, $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5$ ^[126], C_5Me_5 ^[127], Indenil^[128], $\text{L}=5\text{-hidro-s-Indaceno}$ ^[129], $5\text{-hidro-octametil-s-Indaceno}$ ^[130], trans-s-Indacene ^[129], $\text{trans-2,7-dimetil-as-indaceno}$ ^[131], $\text{cis-2,7-dimetil-as-Indaceno}$ ^[131]. Además, se observa una señal a 1500 cm^{-1} asignada como la señal para el C=C de los anillos aromáticos, la señal a 2500 cm^{-1} de CH_3 de alquenos.

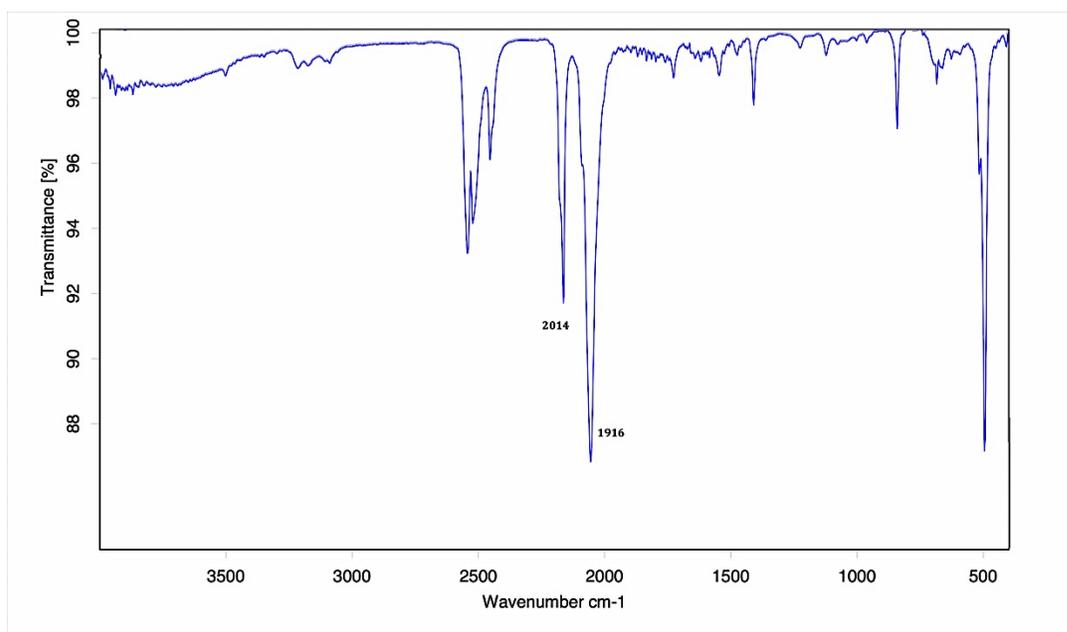


Figura 73 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Re-Re] en nujol.

En el espectro en la figura 74, en principio deberían ser observadas tres bandas de acuerdo a la simetría C_{3v} para el fragmento carbonilado. Sin embargo, se

observan 2 señales, esto se debe a un realce de la degeneración en el par asimétrico de las vibraciones.

Para los compuestos bimetálicos [Rh-Rh], [Ir-Ir] y [Ru-Ru], el espectro infrarrojo del compuesto homobinuclear presenta 4 bandas correspondientes a la unión metal COD de cada uno de los compuestos, siendo muy similares entre si las señales de los complejos [Rh-Rh], [Ir-Ir] como se observa en las figuras 75 y 76.

El complejo [Rh-Rh] muestra 4 señales correspondientes al fragmento metálico RhCOD alrededor de los 2900 cm^{-1} y una señal a 1604 cm^{-1} correspondiente a C=C de los anillos aromaticos.

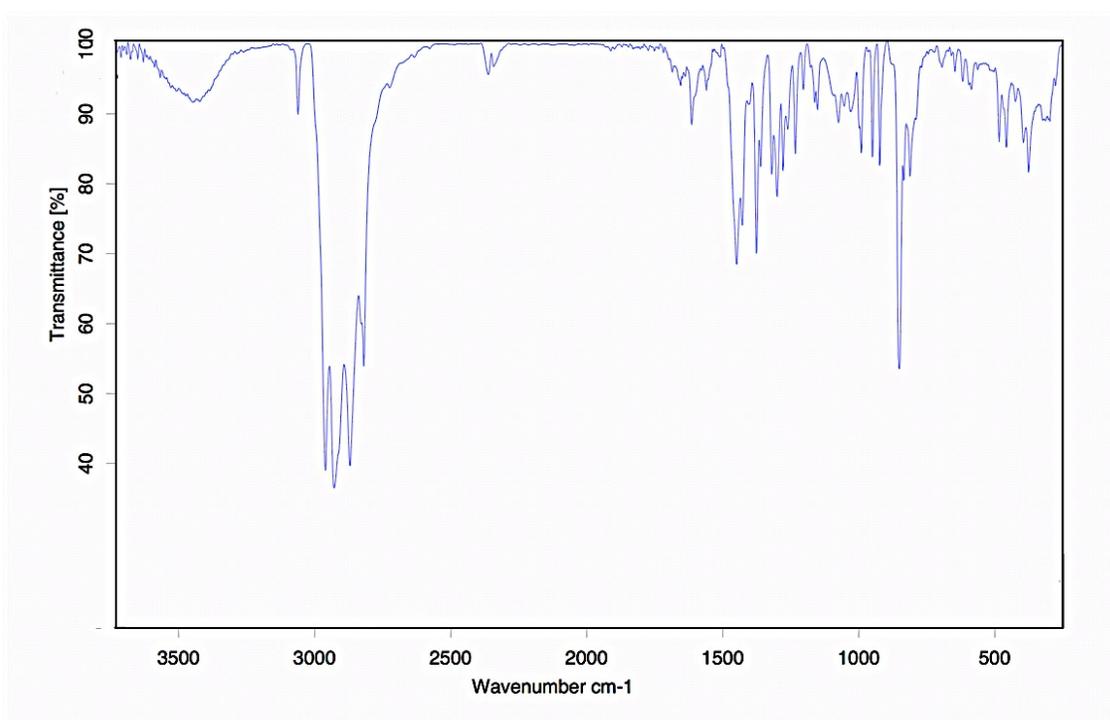


Figura 74 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Rh-Rh] en nujol.

Con respecto al complejo [Ir-Ir] al igual que su homólogo de rodio se observan 4 señales correspondientes al fragmento metálico IrCOD entre los 2500 y los 2700 cm^{-1} y una señal a 1510 cm^{-1} correspondiente a C=C de los anillos aromáticos.

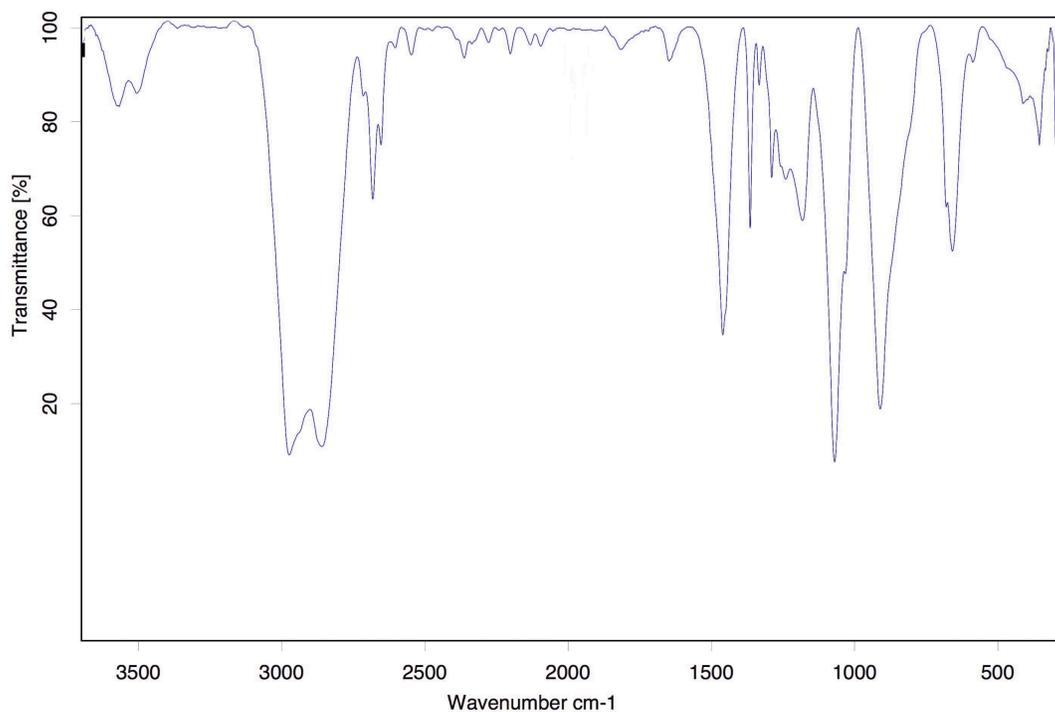


Figura 75 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Ir-Ir] en nujol.

Para el complejo de [Ru-Ru] se observan las diferencias mas grandes presentando dos señales alrededor de 2100 cm^{-1} , además una señal a 1620 cm^{-1} correspondiente a la banda de C=C de los anillos aromáticos, y al igual que el complejo de iridio y rodio tres señales alrededor de 3000 cm^{-1} del frgamento RuCOD, este desplazamiento de bandas se debe a que este complejo posee un cloruro en su estructura lo que hace que el enlace se alargue y se torne mas débil, por lo que desplaza estas señales a longitudes de onda mas bajas, la señal del cloruro presente en el complejo se observa a bajas frecuencias alrededor de los 270 cm^{-1} la cual no se observa en los espectros medidos ya que éstos se midieron hasta los 400 cm^{-1} .

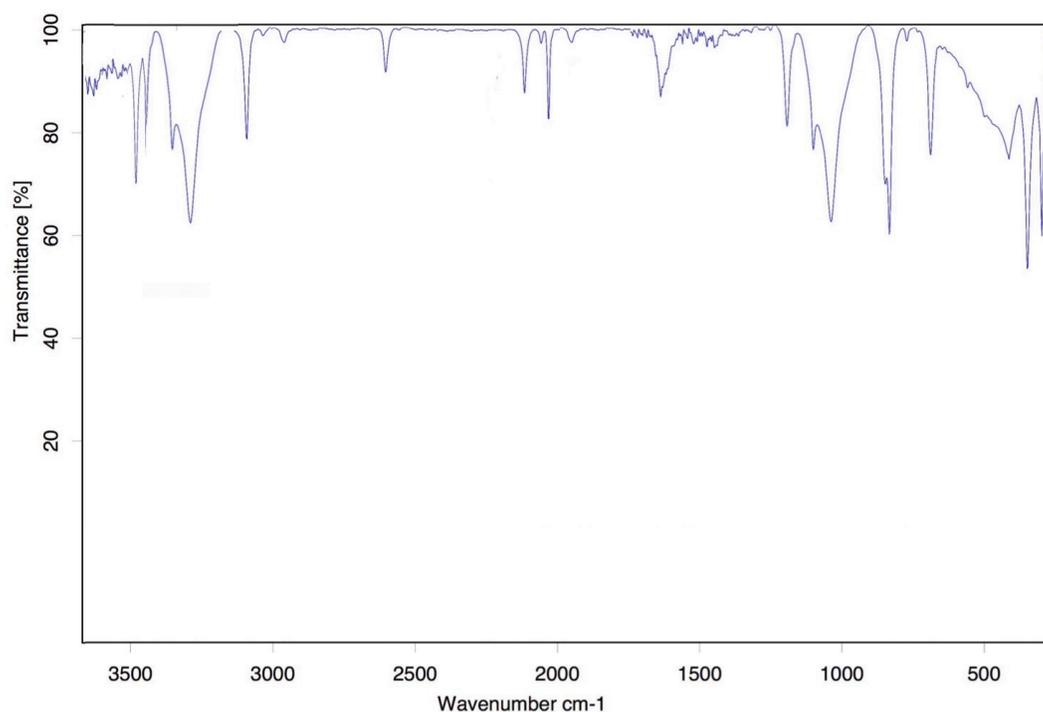


Figura 76 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Ru-Ru] en nujol.

Como se observa en la figura 77 para el complejo heterobimetálico [Ru-Rh]^[86] se observan 3 bandas correspondientes a la vibración simétrica tipo A₁ y a la asimétrica degenerada cercanas a los 3000 cm⁻¹ correspondientes al fragmento metálico RuCp* y dos señales entre los 2200 cm⁻¹ correspondientes al fragmento metálico RuCp* junto a 2 señales cercanas a los 1620 cm⁻¹ correspondientes A C=C de los anillos aromáticos, la banda Ru-Cl no se alcanza a ver en este rango de medición.

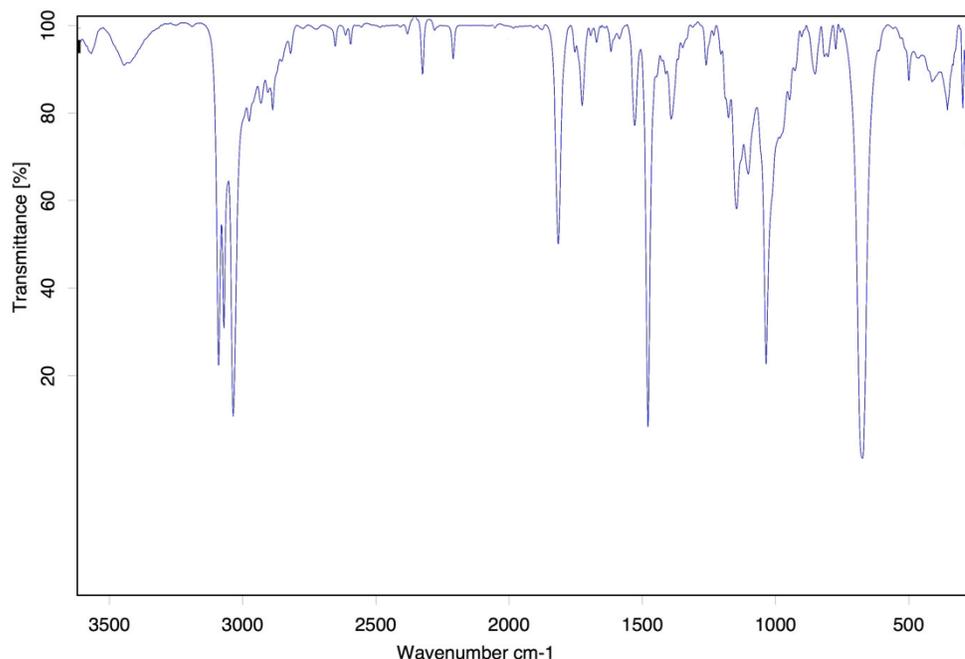


Figura 77 Espectro Infrarrojo del sistema heterobimetálico [Ru-Rh] en nujol.

3.2.6 Propiedades electroquímicas

Es ampliamente conocido que la voltamperometría cíclica es una herramienta que puede proporcionar información importante para sistemas binucleares tal como el grado de comunicación de los centros metálicos puenteados por un ligando que favorece la comunicación entre los metales. Sin embargo, en el contexto de esta tesis el comportamiento electroquímico es fundamental para el estudio de una posible reducción del CO₂ con estos sistemas.

Si existe una fuerte interacción entre dos centros metálicos, la primera oxidación de un electrón se produce fácilmente y la segunda oxidación es extremadamente difícil debido a la estabilización de una especie de valencia mixta. Por lo tanto, cuanto mayor sea la diferencia entre los picos de oxidación primero y segundo, mayor será la estabilidad y mayor será la comunicación que estas moléculas representan^[83].

Con las condiciones anteriormente descritas y de trabajos anteriores obtenidos por nuestro grupo de trabajo son conocidos los potenciales para los complejos *Syn* [Rh-Rh] y *Anti* [Ru-Rh] que se observan en la tabla 9, que nos ayudaran a dilucidar los procesos redox de los complejos nuevos obtenidos.

Tabla 9 Voltametría cíclica de los complejos [Rh-Rh] y [Ru-Rh].

Complejo	E _a ^b (V)	ΔE ^c (V)	I _c /I _a	ΔE ₂ ^d (V)
anti [(COD)Rh-s-Ic-Rh(COD)] ^[82]	0,46	0,17	1,0	0,96
syn [(COD)Rh-s-Ic-Rh(COD)] ^[82]	0,37	0,09	1,8	1,05
anti [Cp*Ru-s-Ic-Rh(COD)] ^[86]	0,079	0,178	1,0	0,359
syn [Cp*Ru-s-Ic-Rh(COD)] ^[86]	0,102	0,210	1,0	0,628

^aValor potencial primer peak anódico, ^bDiferencia entre los peak catódicos,

^cDiferencia entre análogo mononuclear para la primera oxidación^[82,86].

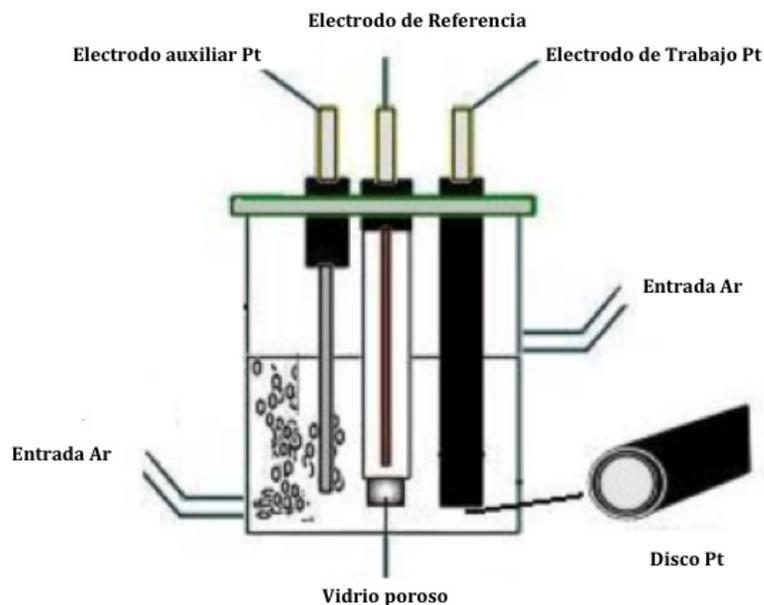


Figura 78 Celda electroquímica utilizada.

3.2.7 Voltametría cíclica de complejos binucleares

En este estudio se utilizó diclorometano recién destilado sobre pentóxido de fósforo, junto con tetrafluoroborato de tetrabutilamonio 0,1 M como el electrolito de soporte y el complejo respectivo de una concentración 2mM. Un burbujeo de argón por un periodo de 30 segundos en la solución asegura una eliminación completa de cualquier traza de oxígeno. Esto se puede comprobar por la ausencia de un pico de reducción de oxígeno grande cerca de -850 mV.

Los electrodos utilizados fueron un disco de platino para el electrodo de trabajo, y un alambre de platino como electrodo auxiliar, un electrodo saturado de calomelano (SCE) para fines de referencia.

El complejo *Anti* [Re-Re], muestra tres ondas catódicas irreversibles de intensidad decreciente en 1,40; 1,00 y 0,70 V.

La señal a -1,40 V se asigna a la oxidación del grupo carbonilo, la corriente de pico de la primera onda catódica en ambos complejos es de aproximadamente 85-90% de la corriente de pico para la oxidación del carbonilo, lo que indica que las ondas catódicas son reducciones de un electrón^[132-134].

Del voltamograma figura 80 observamos una señal a 1,40 V que es asignada a la oxidación del metal $\text{Re(I)} \rightarrow \text{Re(II)}$ ^[16].

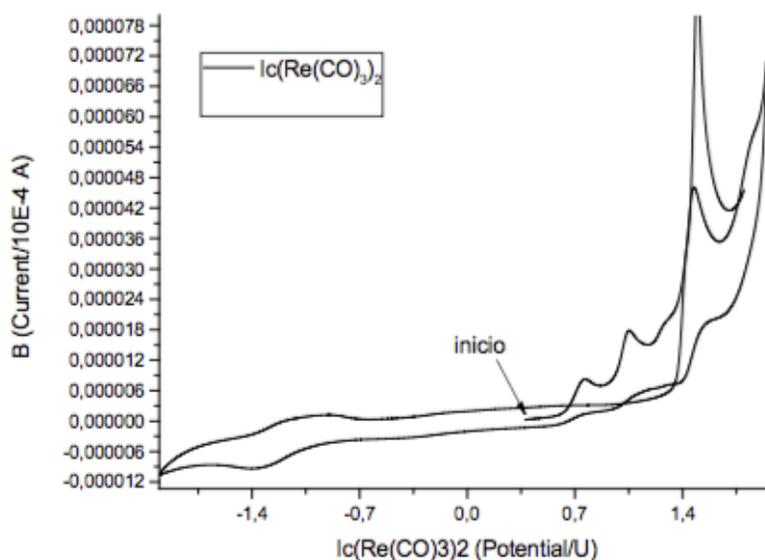


Figura 79 Voltametría cíclica [Re-Re] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de $\text{TBAPF}_6/\text{DMF}$, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.

El pico de corriente decreciente de las olas catódicas por debajo de -1,50 V para el complejo puede explicarse por la formación de un precipitado en la superficie del electrodo que se asigna a la reducción del metal $\text{Re(I)} \rightarrow \text{Re(0)}$.

La electrólisis a potencial controlado para el complejo de -1,75 V no tuvo éxito debido a que el paso de corriente ha disminuido en cuestión de minutos producto de la formación de un sólido aislante negro sobre la superficie del electrodo.

El complejo *Anti* [Rh-Rh] muestra ondas irreversibles observadas en los potenciales de 1,24; 1,00; 0,71 y 0,40 V para el complejo.

Estas nuevas señales de corriente similares a las ondas catódicas originales, que indican la producción de una especie reducida relativamente estable. La onda a 0,50 V para el complejo se convirtió en dos ondas superpuestas en 0,47 y 0,61 V, la oxidación exhaustiva en estos potenciales llevó a una reemergencia de la onda catódica reducida originalmente, lo que indica un proceso químicamente reversible como se observa en la figura 81.

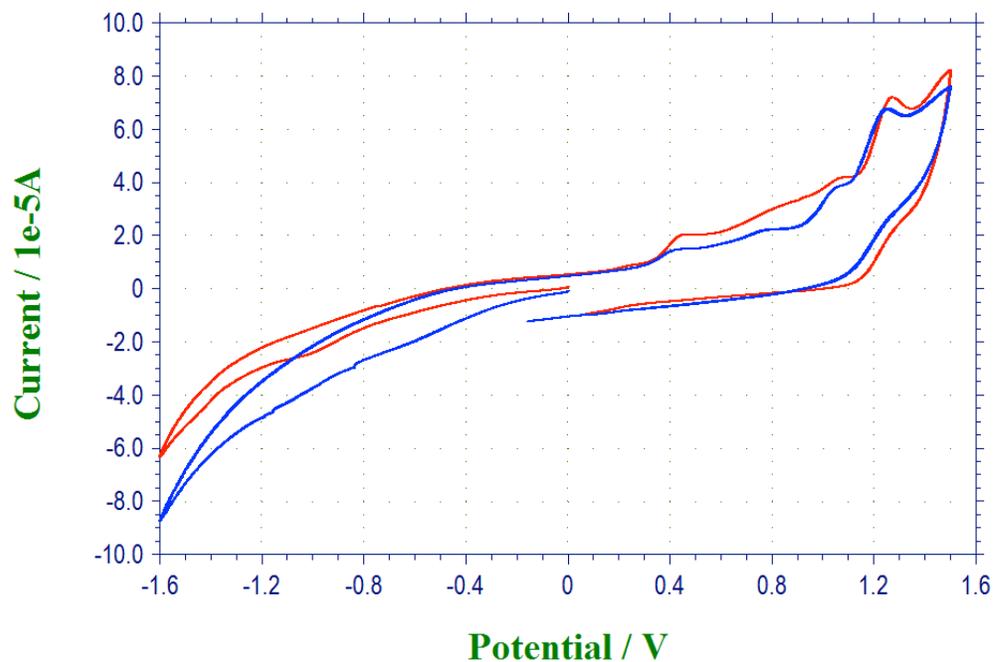


Figura 80 Voltamperograma del complejo [Rh-Rh] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF₆/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.

El complejo *Syn* [Ir-Ir] presenta 4 procesos de reducción de muy baja intensidad en $-0,4$ V; $-1,1$ V figura 82, siendo los tres últimos responsables de las ondas de oxidación presentes en $0,3$ V y $0,6$ V en el barrido inverso. En el caso de la oxidación se aprecia la existencia de una única onda intensa en $1,1$ V y posteriormente se descarga el solvente. Este proceso de oxidación del compuesto en $1,1$ V da origen a una especie, la cual se reduce en el barrido de reversa en $-0,1$ V. Aquí también se aprecia que la oxidación ubicada en $0,6$ V no pertenece al compuesto original, sino que proviene de la formación de especies reducidas figura 82.

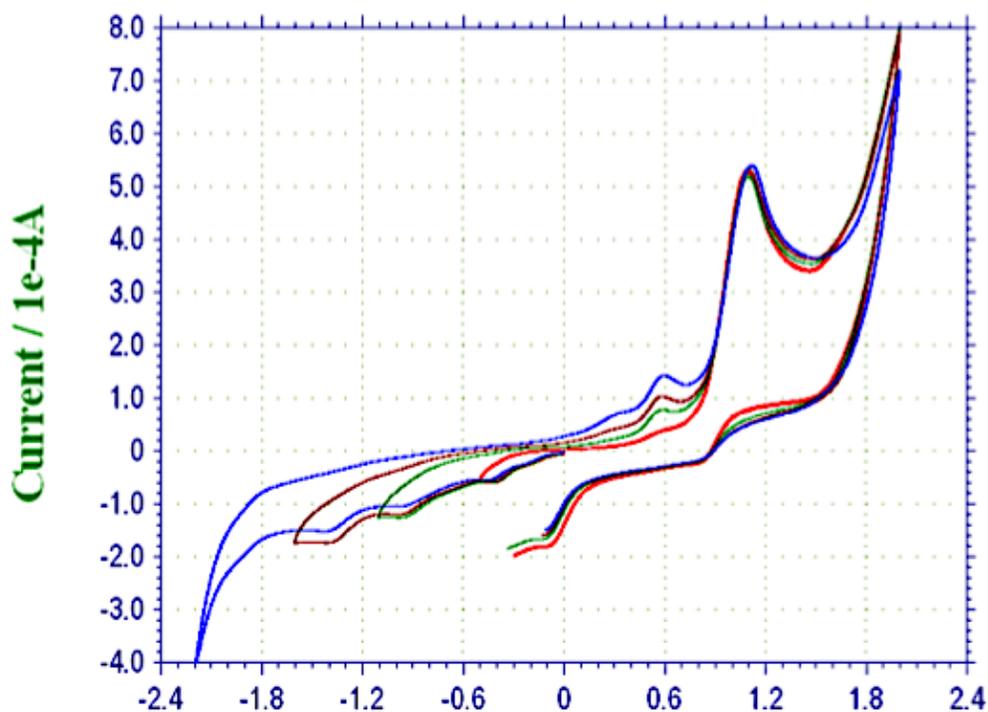


Figura 81 Voltamperograma del complejo [Ir-Ir] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF6/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.

El complejo [Ru-Ru] muestra ondas irreversibles observadas en los potenciales de -1,45; -1,15; -0,10; 0,15; 0,35; 0,57 para el complejo figura 83.

Este complejo presenta dos ondas catódicas en -1,45 y -1,15 V todas las ondas catódicas permanecieron electroquímicamente irreversibles hasta una velocidad de barrido de 1000 mV/s.

Muestra una onda anódica a 0,33 V debido a la oxidación del cloro libre del complejo. La corriente de pico de la primera onda catódica es de aproximadamente 85-90% de la corriente de pico para la oxidación del cloro, lo que indica que las ondas catódicas son reducciones de un electrón.

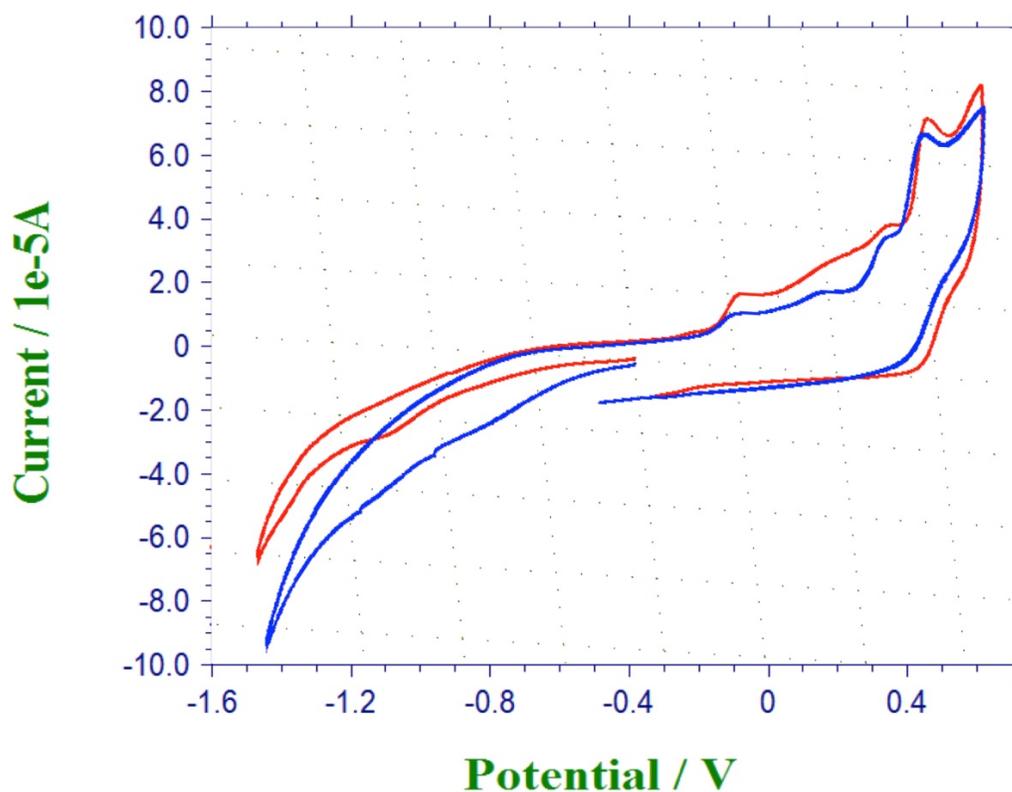


Figura 82 Voltamperograma del complejo [Ru-Ru] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF6/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.

El complejo [Ru-Rh] mostró un comportamiento similar con dos ondas catódicas irreversibles observadas en los potenciales de -1,45; -0,10; 0,15; 0,35; 0,57 figura 84.

Con el uso de un potencial controlado de electrólisis de aproximadamente 150 mV más negativo que el primero de onda catódica, se determinó que la primera onda de reducción es un proceso de transferencia de un electrón (0,91 F/mol para el complejo).

A medida que la electrólisis procedió, se observó un cambio de color en la solución de color café muy pálido al café mas oscuro, y una nueva onda anódica surgida en 0,57 V. Esta nueva onda tiene un pico de corriente similar a las ondas originales, que indican la producción de una especie reducida relativamente estable. La segunda onda no fue afectada por la reacción de transferencia de un electrón.

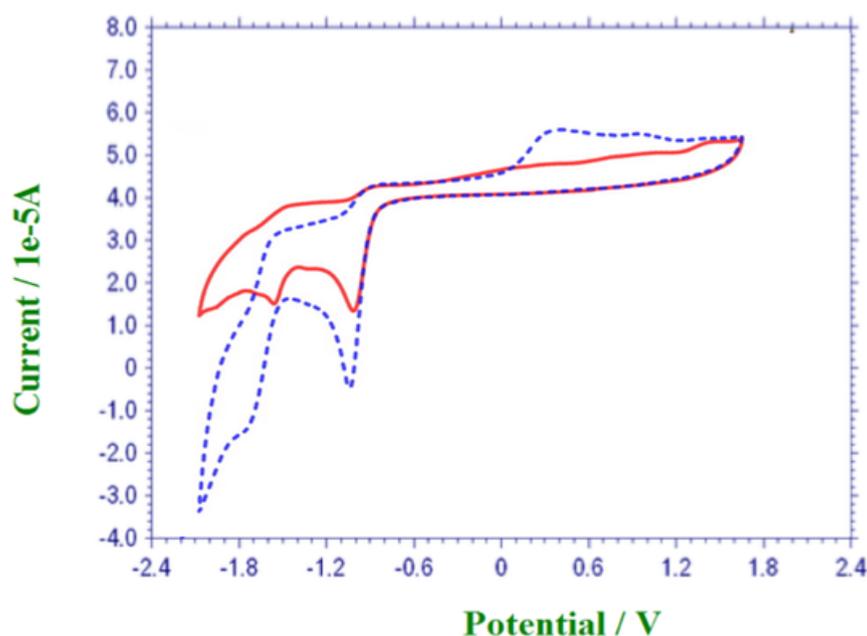


Figura 83 Voltametría cíclica [Ru-Rh] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF6/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia.

Por ejemplo, en un artículo publicado por O'Hare et al^[135] un análisis teórico exhaustivo del complejo homobinuclear [1,3,5,7-tetra-terbutil-s-indaceno] $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$, en la que la oxidación de un electrón por medios químicos y electroquímicos está centrada en el ligando, dando lugar a una especie completamente deslocalizada en la que el electrón no apareado se localiza en un orbital orgánico. Una situación similar ocurre con todos los complejos homobinucleares que tienen valores de cambio superiores a 400 mV y, en el caso de los complejos homobinucleares con COD sobre 1000 mV. Estos enormes valores pueden indicar que el diagrama orbital molecular en el artículo de O'Hare et al también puede aplicarse aquí, lo que implica un alto efecto cooperativo.

El electrón desempaquetado resultante de la oxidación de un electrón en el caso de complejos heterobinucleares puede estar más localizado en ciertos fragmentos de la molécula, si no se localiza directamente en el metal más electropositivo. En el caso del complejo heteronuclear, la diferencia de potencial es de sólo 48 mV, lo que indica que la carga de la especie oxidada en el complejo de hierro-rodio está probablemente centrada en el resto del ferroceno.

3.2.8 Espectrometría de masa

Esta técnica nos permite determinar la distribución de las moléculas de una sustancia en función de su masa mediante un electro-spray, este estudio se realizó para el complejo [Re-Re].

En las figuras 85 y 86 nos muestran el espectro de masa del isómero *Anti* del complejo [Re-Re] en los cuales se observan las señales de distribución másica del complejo.

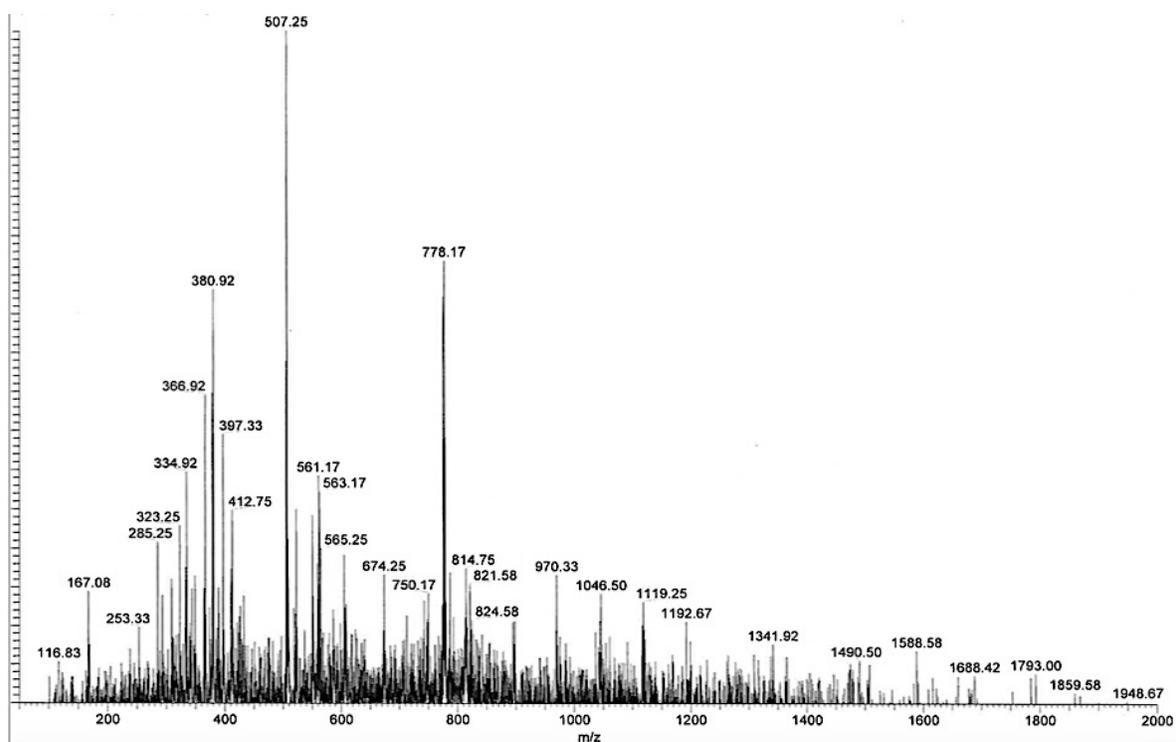


Figura 84 Espectro de masa de Electro-spray del complejo [Re-Re].

En la figura 85 se observa la señal de distribución másica de 778 m/z asignada al ion molecular $[C_{24}H_{20}O_6Re_2]^-$ del complejo, la señal para el complejo mono metálico $[C_{21}H_{20}O_3Re]^-$ a 507 m/z como ion molecular y la señal 187 m/z para e ion metálico $[Re]^-$.

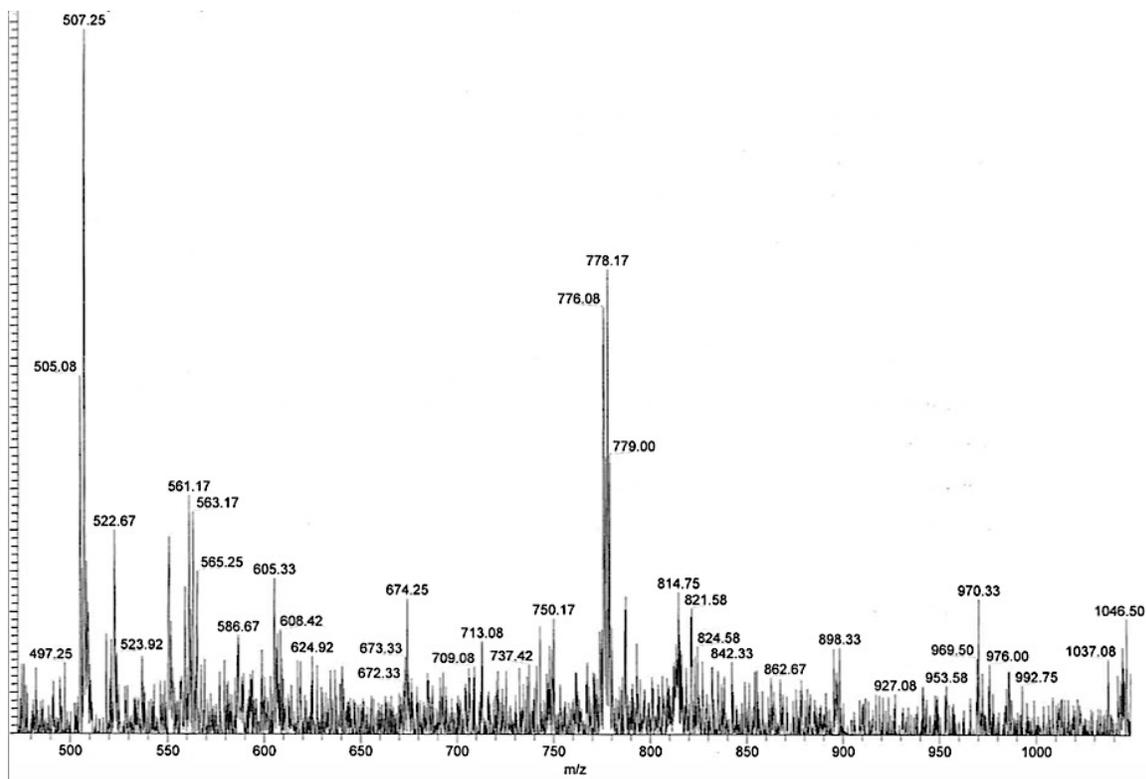


Figura 85 Espectro de masa de Electro-spray del complejo [Re-Re].

En la figura 86 se observa la señal a 779 m/z correspondiente al ion $[C_{24}H_{20}O_6Re_2]^+$ del complejo, la señal a 507 m/z y 505 m/z asignados al ion molecular mono metálico $[C_{21}H_{20}O_3Re]^-$, $[C_{21}H_{20}O_3Re]^+$ respectivamente.

3.3 Estudio de Complejos con s-indaceno parcialmente sustituido en la coordinación de CO₂

La utilización de CO₂ como materia prima para dar compuestos de mayor valor agregado, de un modo eficiente y selectivo se ha transformado en los últimos años, en una pieza clave dentro de la química moderna^[136].

Como se ha mencionado en la introducción, por lo general esta reacción requiere altas presiones, bases fuertes, altas temperaturas o complejos que permitan una inserción en un enlace M-L (L = C, H, N, O, P) y lleva implícita la reducción del anhídrido carbónico a un radical inestable CO₂^[18]. La reducción de CO₂ es una tarea difícil debido a la alta estabilidad del dióxido. Se requiere un alto potencial de reducción para la activación electroquímica (-1.9 V vs NHE / -2.14 V vs SSCE) al anión radical inestable CO₂⁻. Sin embargo, la reducción de CO₂ puede aprovechar las reacciones de transferencia de electrones acopladas a protones para proceder a potenciales más bajos. En estos casos los productos de reacción suelen ser CO, y/o CH₃OH,^[8]. Un ejemplo esquemático se muestra en la figura 87.

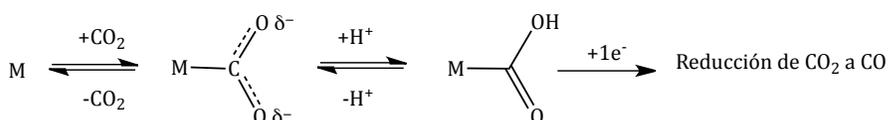


Figura 86 Equilibrio propuesto para la protonación del enlace M-CO₂^[20].

Con lo anterior en mente se procedió a realizar los primeros estudios de nuestros compuestos en presencia de CO₂ y de protones.

3.3.1 Estudio de los complejos binucleares frente a una atmósfera de anhídrido carbónico y una fuente de protones

Nuestros estudios comenzaron replicando el método descrito en literatura para la coordinación de CO_2 por compuestos organometálicos^[98,99]. De este modo a una solución de cada complejo sintetizado en benceno deuterado, se dejó bajo atmósfera de CO_2 por tres horas. Al finalizar este periodo de tiempo, se adicionó ácido clorhídrico. Terminada la reacción se procedió a estudiar los posibles productos obtenidos por IR, cromatografía gaseosa y ^{13}C -RMN.

Se realizó un estudio cinético para ver cuánto tiempo requería llegar a la obtención de una concentración aceptable de los productos. Para este estudio cinético se eligió el complejo de [Rh-Rh].

La figura 87, muestra el estudio cinético a través de espectroscopía IR desde el tiempo cero a 240 minutos. En los espectros se puede observar que los productos se forman a los pocos minutos y que al aumentar el tiempo solo aumenta su concentración. Se eligió un tiempo de 3 horas como estandar para estudiar esta reacción pues la concentración ya es detectable.

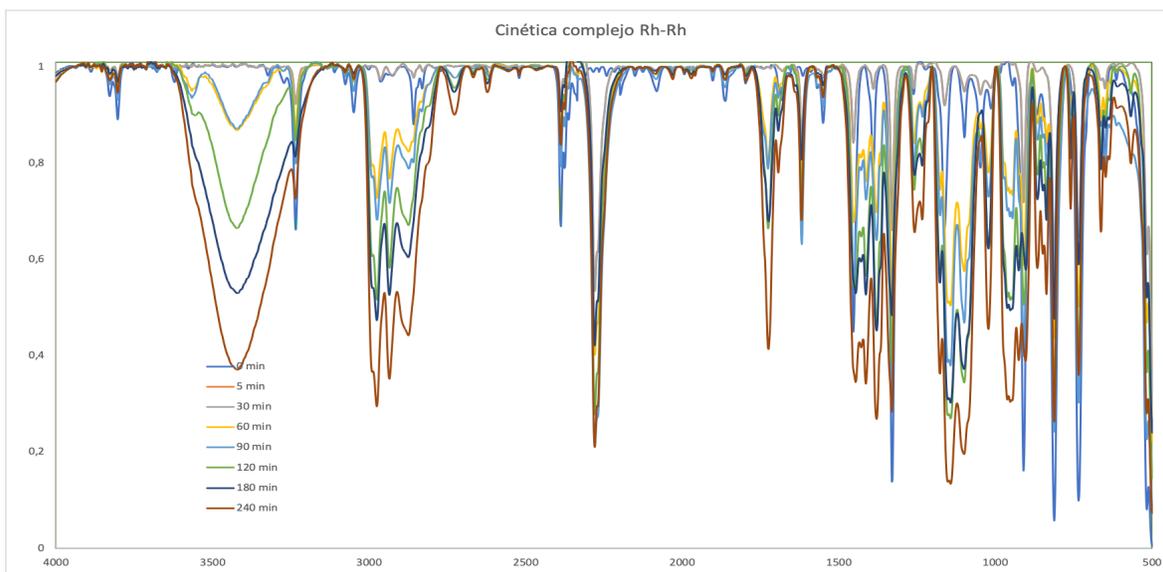


Figura 87 Espectros Infrarrojos de la cinética para el sistema homobimetálico [Rh-Rh] en C_6D_6 a 25°C .

3.3.2 Caracterización mediante IR.

Se compararon los espectros IR de los complejos en ausencia de dióxido de carbono, con aquellos sometidos a un burbujeo de CO₂ por 3 horas y posterior adición de protones.

En todos los complejos, se observan nuevas bandas entre 1600-1300 cm⁻¹ que según bibliografía indicarían la posible coordinación del CO₂ en forma η^{1[98][137]} y 1500-650 cm⁻¹ que corresponderían a bandas de grupos alquilo. Adicionalmente se observa una señal ancha entre 3422 (Rh-Rh; Ru-Rh, Ir-Ir) y 3567 cm⁻¹ asignable al modo de estiramiento del grupo OH⁻.

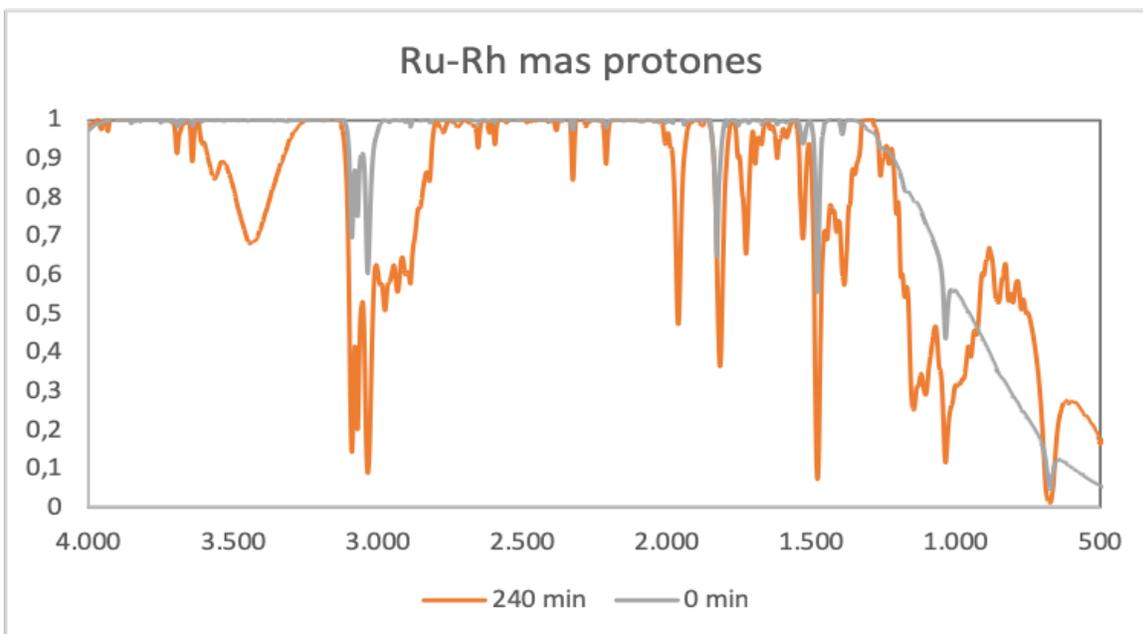


Figura 88 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico [Rh-Rh] en C₆D₆ a 25°C.

3.3.3 Caracterización por ^1H -RMN

Aunque los complejos en general al estado sólido, son estables al oxígeno y humedad ambiente, la adición de protones en solución acuosa a nuestros complejos puede provocar grandes cambios, incluida su descomposición.

El ^1H -RMN, del complejo [Ru-Rh] después de la reacción con CO_2 y la adición de protones, mostraría en principio, un corrimiento de la señal correspondiente a los protones del anillos de tipo ciclopentadienyl del *s*-indaceno a campo más bajo, indicando una ambiente diferente al inicial y más electronegativo, alta complejidad en la región del COD, con señales que podrían indicar mezcla de COD libre, y mezcla de COD coordinado, más la señal del protón del metanol, las cuales aparecen todas ellas en la región ente 4.7 a 4.0 ppm. No se observan grandes modificaciones en las otras señales

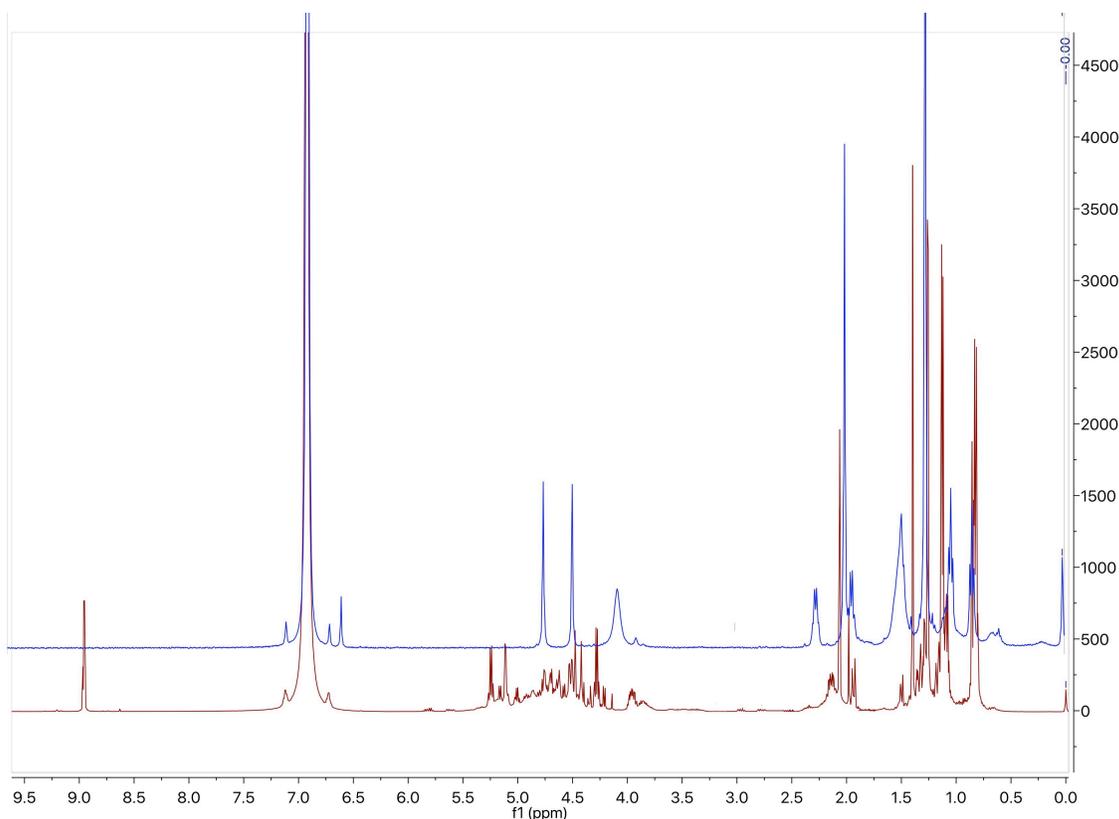


Figura 89 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protones para el complejo [Ru-Rh] en C_6D_6 a 25°C .

3.3.4 Caracterización mediante ^{13}C -RMN.

A las muestras expuestas a burbujeo de CO_2 por un periodo de 3 horas y en ambiente ácidos, se les registró su espectro ^{13}C -RMN

En la figura 91 a 93 se observan los espectros de ^{13}C -RMN de los compuestos estudiados bajo las condiciones descritas.

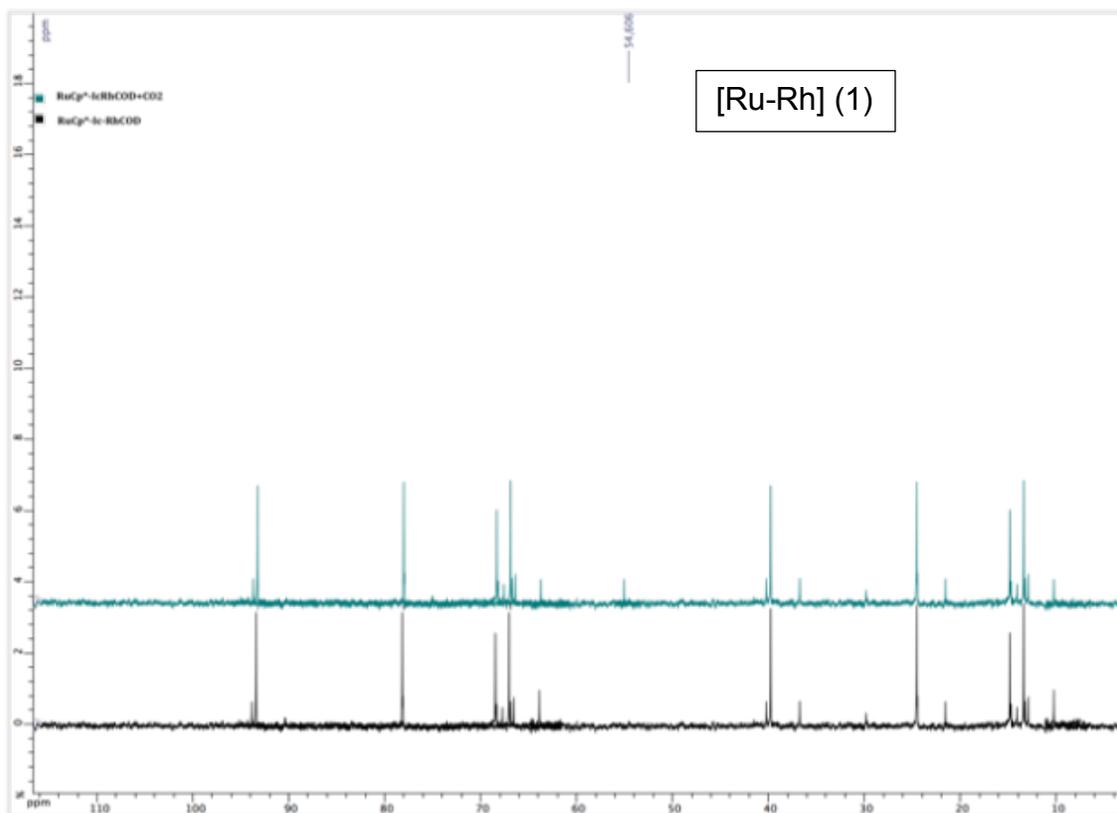


Figura 90 Espectros ^{13}C -RMN. En negro en ausencia de CO_2 y en verde en presencia de CO_2 y HCl para el complejo $[\text{Ru-Rh}]$ en C_6D_6 a 25°C .

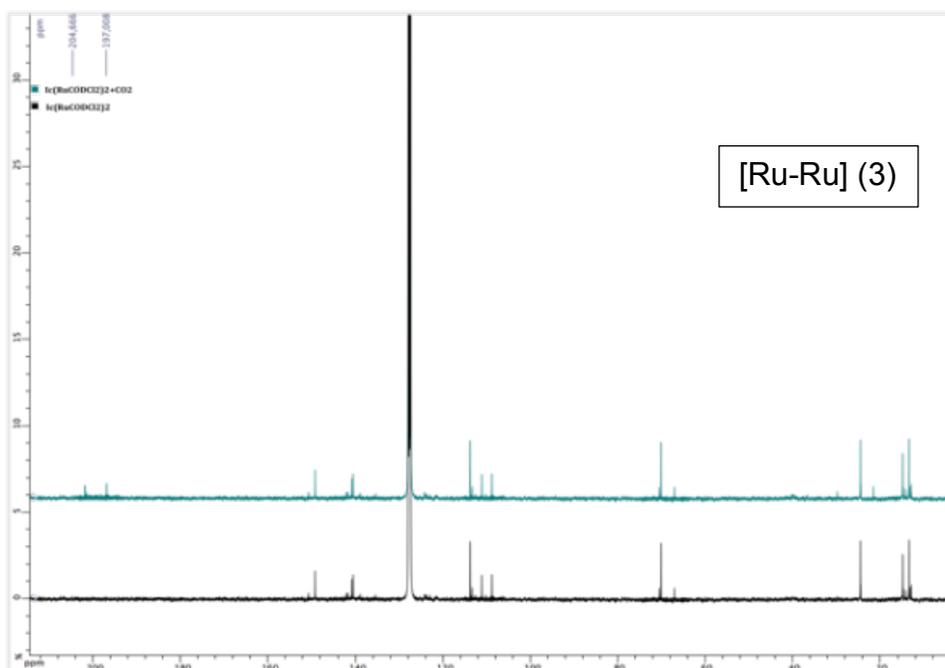
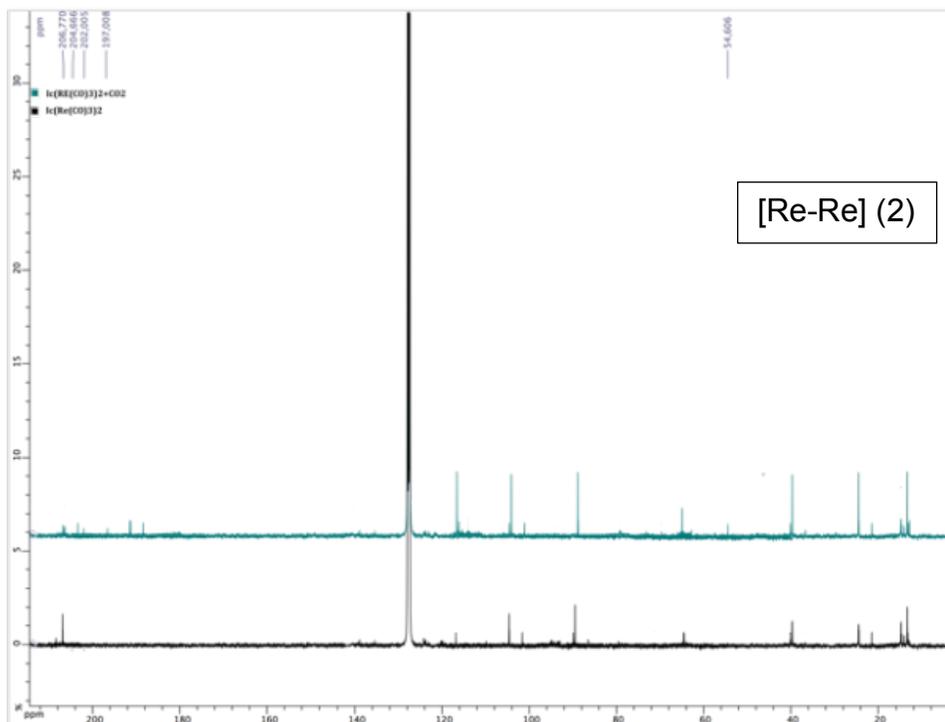


Figura 91 Espectros ^{13}C -RMN. En negro en ausencia de CO_2 y en verde en presencia de CO_2 y HCl para los complejo [Re-Re] y [Ru-Ru] en C_6D_6 a 25°C ..

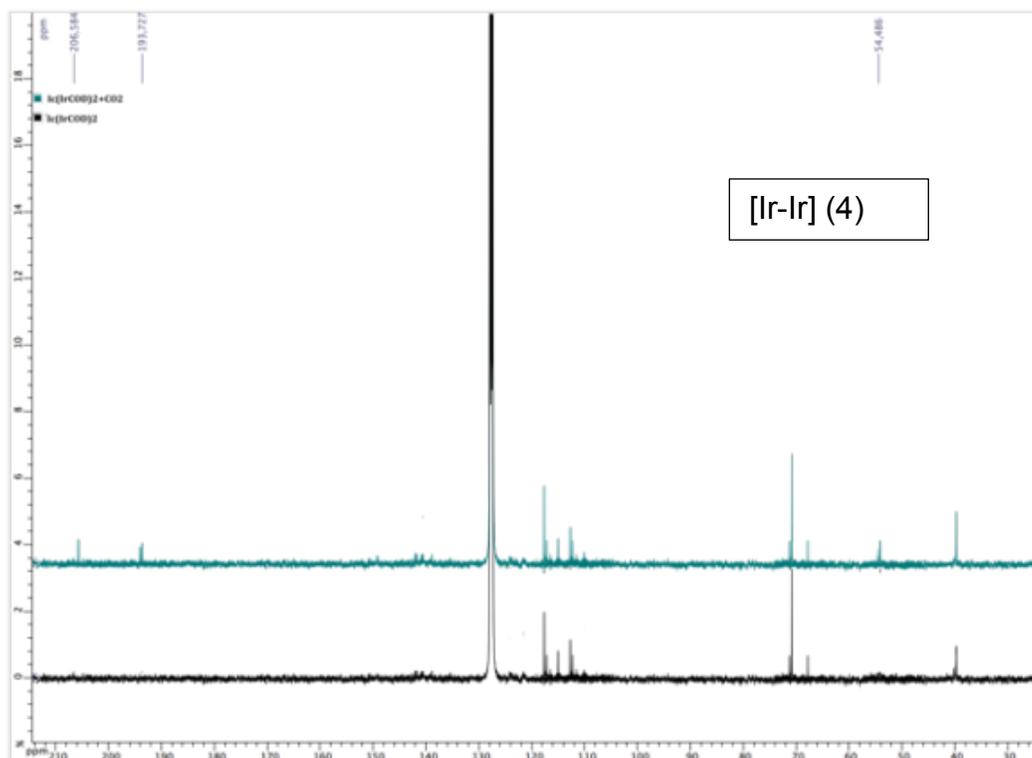


Figura 92 Espectros ^{13}C -RMN. En negro en ausencia de CO_2 y en verde en presencia de CO_2 y HCl para el complejo $[\text{Ir-Ir}]$ en C_6D_6 a 25°C .

En los espectros de ^{13}C -RMN, se observan nuevas señales para los complejos de Re-Re, Ru-Ru, Ir-Ir asignables a carbonilos orgánicos y/o metálicos cerca de los 200 ppm para los complejos 2, 3 y 4, aunque no visible en el compuesto de $[\text{Ru-Rh}]$. Los compuestos $[\text{Re-Re}]$, $[\text{Rh-Rh}]$, $[\text{Ru-Rh}]$ muestran una nueva señal a 54 ppm, que puede ser asignada a un enlace carbinol C-O de un alcohol. Esta sin embargo no es observable en el complejo de $[\text{Ru-Ru}]$. Estas diferencias muestran que los complejos presentan distinta actividad frente al dióxido de carbono ya que fueron medidos bajo las mismas condiciones de reacción y en la misma concentración

A. Poater y col^[136] realizaron cálculos computacionales de tipo DFT con el fin de explorar el rol del metal en la fijación del dióxido de carbono en el enlace M-C con distintos metales (M=Cu I, Ni II, Co I, Rh I, Ir I) . Los resultados muestran que la barrera energética de inserción va en el siguiente orden Cu (20,8 Kcal/mol⁻¹), Rh (30 Kcal/mol⁻¹), Co (31,3 Kcal/mol⁻¹), Ir (37,5 Kcal/mol⁻¹), Ni (45,4 Kcal/mol⁻¹) y por lo tanto los complejos de Cu son los mejores para fijar el CO₂, seguidos por los derivados de Rh, y posteriormente de los compuestos de Ir. Esto podría insinuar que los derivados de Rh podrían ser más reactivos en esta reacción que los de Ir.

De una recopilación de trabajos en este tema realizado por K.A. Grice^[138], se desprende que en general complejos con metales de transición temprana, es decir del grupo III al VII dan como producto de la inserción M-CO₂, principalmente metanol^[138] ya sea estequiométricos o en forma catalítica^[138].

3.3.5 Caracterización mediante Cromatografía Gaseosa

Este análisis preliminar se realizó utilizando estándares de los posibles productos a formarse en la reacción como ser metanol, acetona y formaldehído. Estos productos fueron identificados mediante cromatografía gaseosa bajo las mismas condiciones experimentales descritas en literatura para este método.

En la figura 94 y 95 se observan los cromatogramas obtenidos para los complejos *Anti* [Re-Re] y para el complejo heteronuclear *Anti* [Ru-Rh].

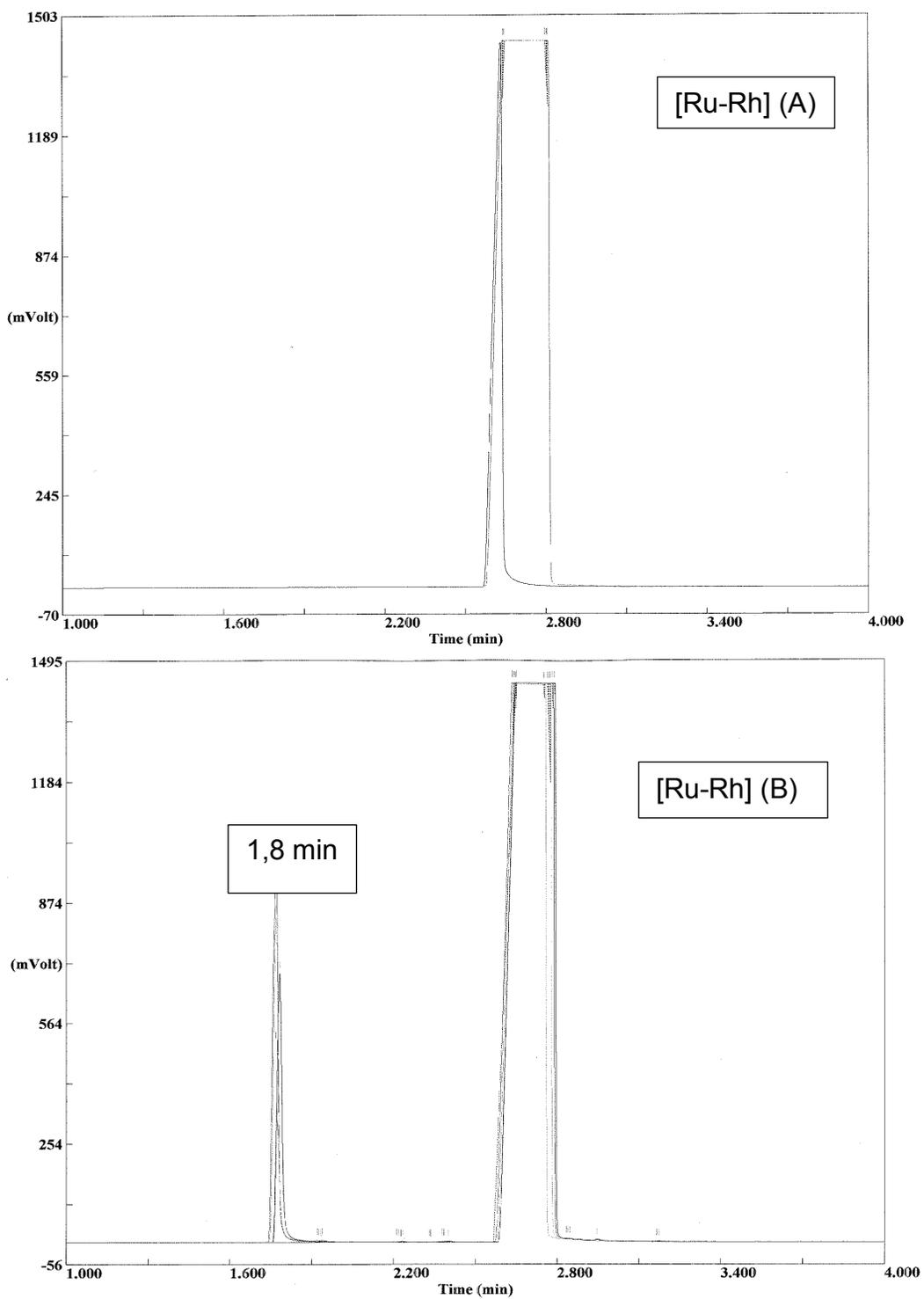


Figura 93 Cromatogramas para los complejos [Ru-Rh], donde: (A) corresponde al tiempo 0 y (B) corresponde a 3 horas de reacción con CO₂ y Hcl en C₆D₆ a 25°C.

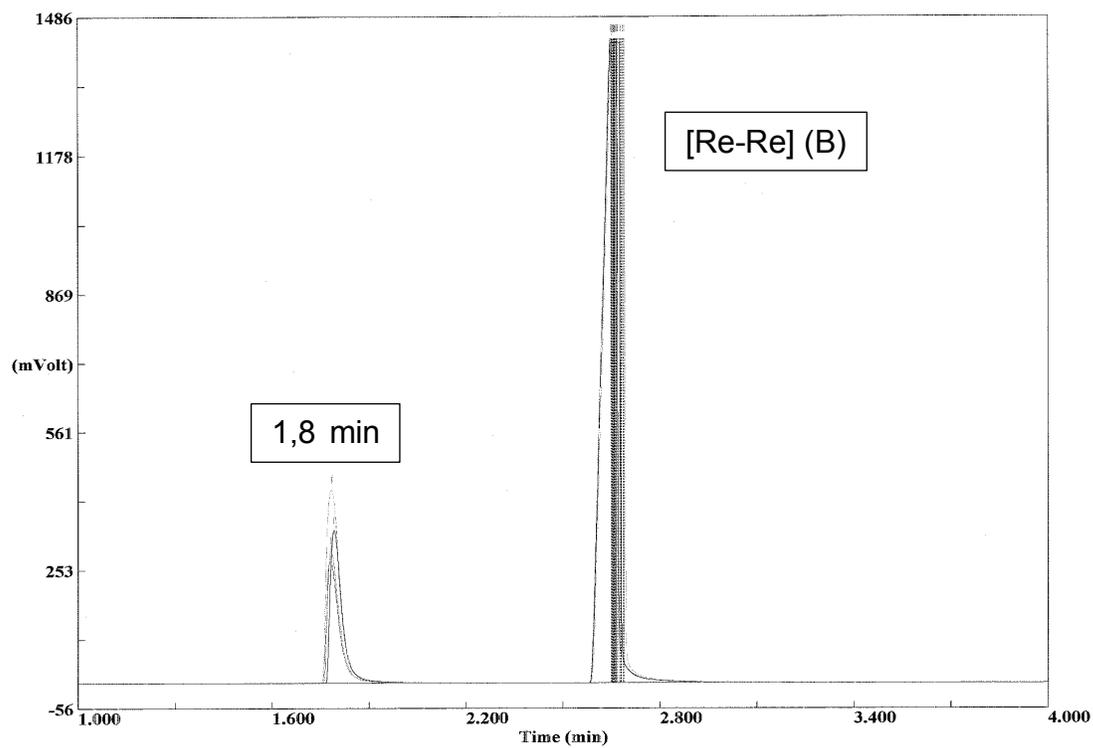
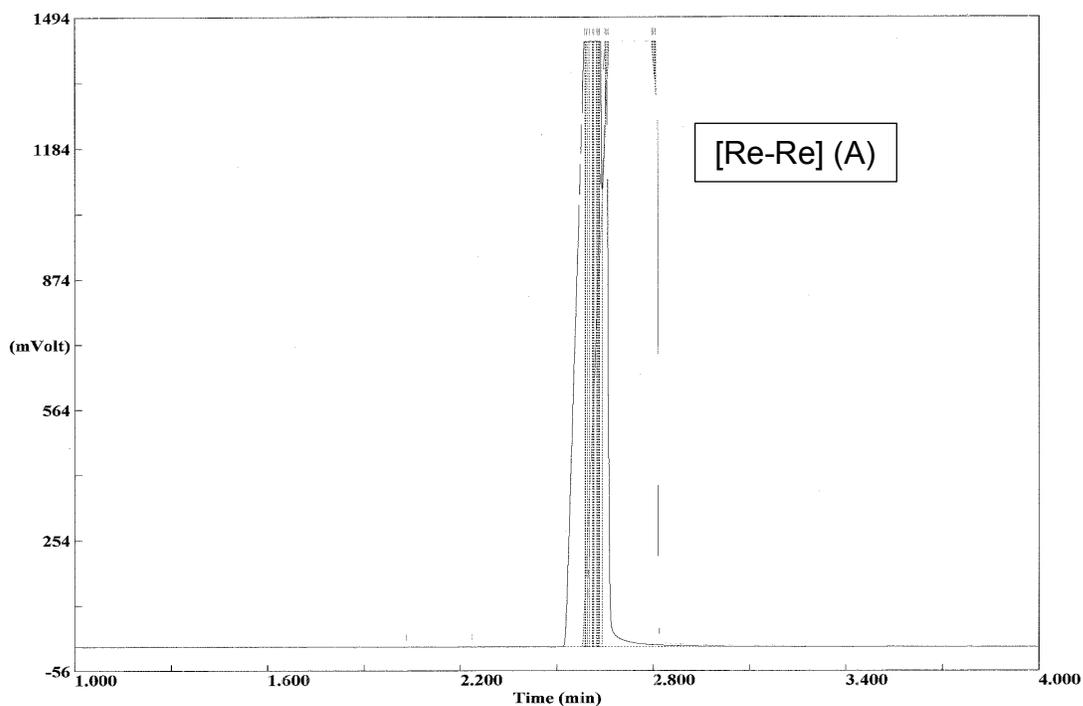


Figura 94 Cromatogramas para los complejos [Re-Re], donde: (A) corresponde al tiempo 0 y (B) corresponde a 3 horas de reaccion con CO_2 y Hcl en C_6D_6 a 25°C .

Las Figuras 94 B muestran claramente la aparición de una nueva señal a 1,80 minutos correspondiente al tiempo de retención del metanol, tal como aparecía en los patrones registrados bajo las mismas condiciones cromatográficas. Adicionalmente, estos cromatogramas sugieren en base a la intensidad de la señal de metanol que el complejo [Ru-Rh], es más activo en la producción de metanol que el complejo de [Re-Re]

Para el complejo de [Re-Re], se midió la cinética de reacción midiendo la aparición de la señal del alcohol. El metanol ya se ve a los 15 minutos de reacción y va aumentando en el tiempo hasta llegar a las tres horas como se muestra en la figura 96.

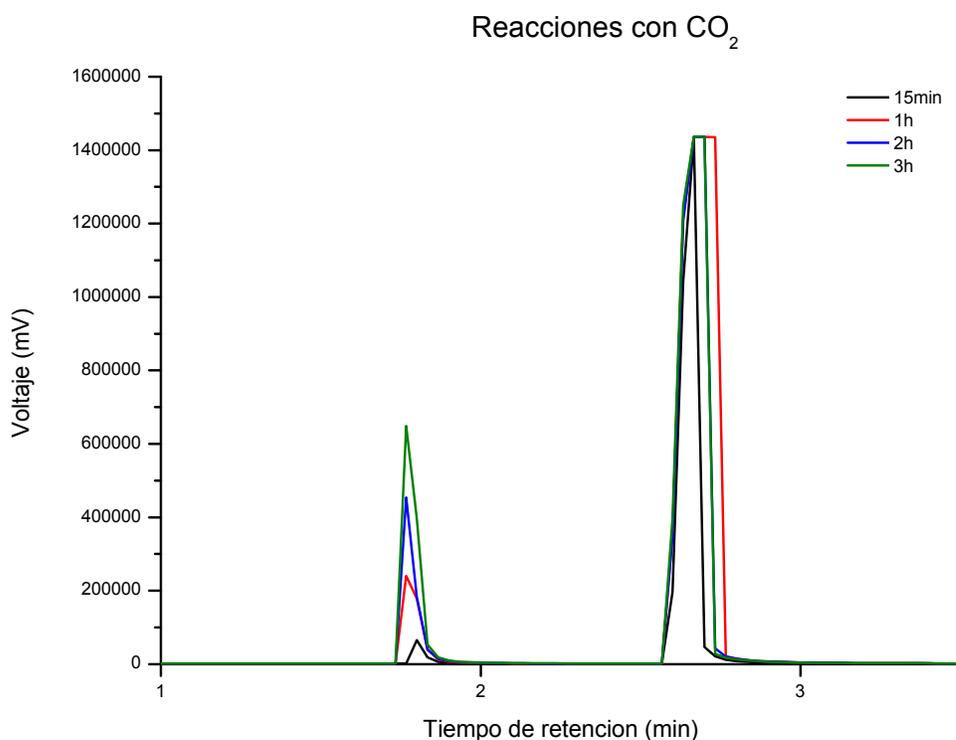


Figura 95 Cromatograma de reacción del complejo [Re-Re] con CO₂ y protones: negro 15 min, verde una hora, amarillo 2 horas y rojo tres horas, mostrando el aumento de la concentración de MeOH con el tiempo en C₆D₆ a 25°C.

De los compuestos de Re estudiado en catálisis de anhídrido carbónico, la gran mayoría no son del tipo metalocénicos^{[35][139]}.

Hay diversos estudios reportados en bibliografía, de derivados de Re, incluyendo algunos de estudios teóricos, que muestran una posible ruta de acceso desde M-CO a metanol, como la mostrada por S. Wedner y A.M. Appel^[140], quienes calcularon las energías de las barreras energéticas para la transformación de $[\text{CpRe}(\text{PPh}_3)(\text{NO})(\text{CO})]$ en $[\text{CpRe}(\text{PPh}_3)(\text{NO})(\text{MeOH})]$ y donde ellos tras su estudio, proponen el ciclo mostrado en la figura 97.

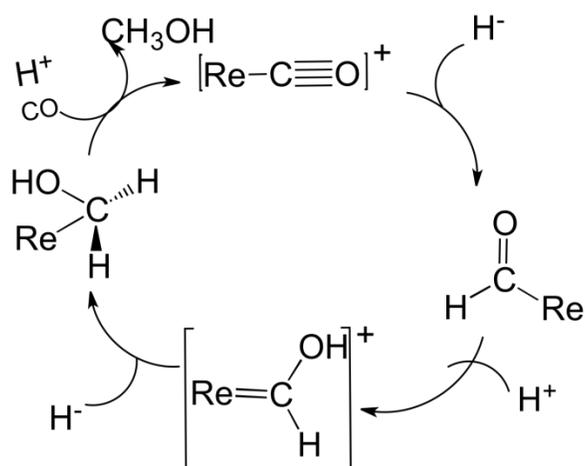


Figura 96 Ciclo propuesto por S. Wedner y A.M.Appel para la producción de MeOH desde un fragmento $[\text{Re}(\text{CO})]^+$ ^[140].

Otro ejemplo de que la adición de protones ayuda a facilitar la reacción con CO_2 es el complejo $\text{fac-Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{-dimethyl-2,2'\text{-bipyridyl})((\text{E})\text{-2-}((3\text{-amino-pyridin-4-ylimino)-methyl)\text{-4,6-di-tert-butylphenol}))$ ^[141]. Este complejo presenta una reducción de CO_2 electro catalítica, que con la adición de protones se ve favorecida en su cinética.

3.3.6 Caracterización mediante electroquímica.

Hay variados reportes en bibliografía de la reducción de CO₂ con electrodos modificados en presencia de protones^[8]. Idealmente, la fuente de protones debe ser lo suficientemente fuerte para protonar un CO₂ activado.

Se usó una celda electroquímica que contenía tetrafluoroborato de tetrametilamonio, como electrolito soporte, expuesta a un burbujeo de CO₂ y N₂ en ambiente acidificado con HCl, al cual se le adicionaron las diferentes muestras de los complejos en diclorometano.

Los electrodos utilizados fueron un disco de platino como electrodo de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de Ag/AgNO₃ para fines de referencia.

3.3.7 Caracterización mediante electroquímica.

La adición de pequeñas cantidades (5, 10 μL) de HCl para los complejos *Anti* [Ru-Rh] y *Anti* [Re-Re] da lugar a un pequeño aumento de la onda catódica más negativa. Resultado que contrasta con el estudio electroquímico que utiliza electrocatalizadores tales como Mn(bpy-tBu)(CO)₃Br donde ácidos débiles, como TFE conducen a grandes aumentos en la onda catódica con CO₂ presente.^[138]

Sin embargo, al agregar una mayor cantidad de HCl (200 μL, 10 mM) a una solución de *Anti* [Re-Re] se presentó un aumento de la onda catódica más negativa, bajo burbujeo de CO₂, lo que indica que el complejo es capaz de reducir iones H⁺ para formar H₂ como se ve en la figura 98, este estudio realizo solo para los complejos mencionados.

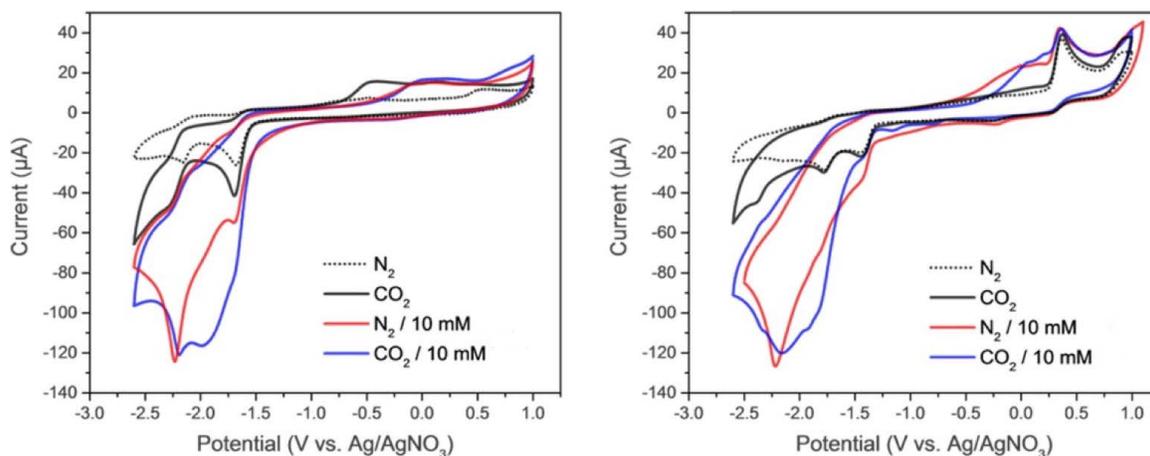


Figura 97 Voltametría cíclica de complejos [Re-Re] (izquierda) y 4 [Ru-Rh] (derecha) soluciones de 0,1 M de TBAPF6/DMF bajo N₂ y CO₂ con y HCl 200 µL 10 mM, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de Ag/AgNO₃ como referencia

3.3.8 Segundo estudio de los complejos binucleares frente a una atmósfera de anhídrido carbónico

Reacción con CO₂ utilizando complejos de s-indaceno parcialmente sustituido.

A una solución los complejos binucleares sintetizados [Rh-Rh], [Ru-Rh], [Re-Re], [Ru-Ru], [Ir-Ir], en benceno deuterado, contenidos en un tubo Young se le burbujó CO₂ por 3 horas. Los posibles productos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía IR, ¹³C-RMN, UV-Vis, electroquímica y cromatografía gaseosa.

3.3.9 Espectroscopía Infrarroja.

En el espectro FT-IR del dióxido de carbono en forma gaseosa directamente medido del balón que se utilizó, se observan dos bandas principales a 2349 y 667 cm⁻¹, las que corresponden a los modos de vibración de estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente.

En la figura 99 (A) se observa que en el caso del complejo [Rh-Rh] aparecen nuevas señales de gran intensidad a 1998, 1600 1200 y 1100 cm⁻¹. La señal de 1998 cm⁻¹ es característica de un carbonilo organometálico. Las otras dos bandas cerca de la región de 1600 cm⁻¹ podrían corresponder a grupos cetónicos o aldehídicos. Las dos bandas entre 1300 y 1000 cm⁻¹ podrían ser asignadas al enlace C-O. Por otro lado, en bibliografía se muestra que en el complejo [Rh(diars)₂Cl(CO₂)]^[106] se observan dos nuevas señales a 1610(s) y 1210(s) cm⁻¹ que fueron asignadas a la coordinación de tipo η¹ del Rh al CO₂.

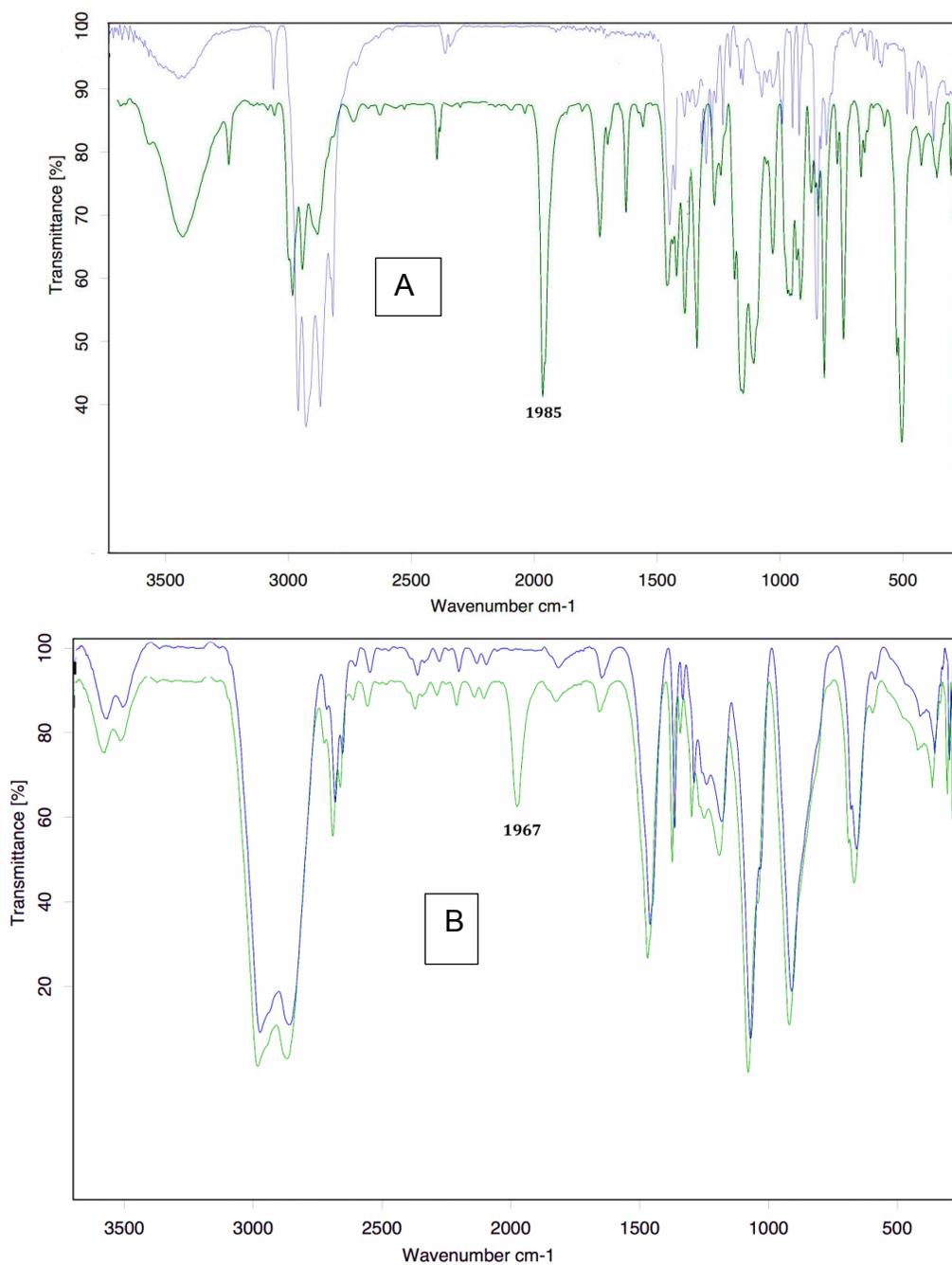


Figura 98 Espectros Infrarrojos de los complejos $\text{syn} [\text{Rh-Rh}]$ (A) y $\text{syn} [(\text{Ir-Ir})]$ (B). En presencia de CO_2 en color azul y en ausencia de CO_2 en color verde en C_6D_6 a 25°C .

Sin embargo A. Paparo y J.Okuda^[142] en una actualización de la interpretación de los datos dados en bibliografía para la coordinación de M-CO₂, indica que esta coordinación η^1 es en realidad $\mu^3-\eta^0:\eta^2:\kappa^2\text{O}$,o figura 100, la explicación de este nuevo tipo de coordinación se basa en que la oxidación del Rh I a Rh III, lleva a la formación de CO₂ a carbonita (CO₂²⁻)

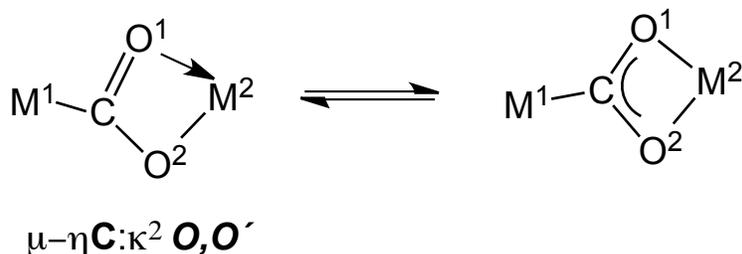


Figura 99 Modo de enlace del CO₂ del tipo $\mu-\eta^1\text{C}:\kappa^2\text{O},\text{O}'$ propuesto para la coordinación de Rh.

Estos nuevos antecedentes hacen prever que un complejo binuclear *Syn* está mucho más favorecido para reaccionar que un complejo binuclear *Anti* ó un sistema mononuclear

El derivado binuclear *Syn* [Ir-Ir] muestra solo una nueva banda de alta intensidad a 1967 cm⁻¹ asignada nuevamente a un carbonilo organometálico.

El complejo *Syn* [Ru-Ru], muestra una nueva señal de alta intensidad a 2200 cm⁻¹, que podría asignarse según bibliografía a una reducción del CO₂ a CO^[140]. Se ve además la señal de un carbonilo organometálico a 1998 cm⁻¹ y una señal intensa y ancha entre 1200 y 1100 cm⁻¹ que podría indicar coordinación de CO₂ en forma η^1 ó η^2 ó enlace de tipo M-C-O₂-M' .

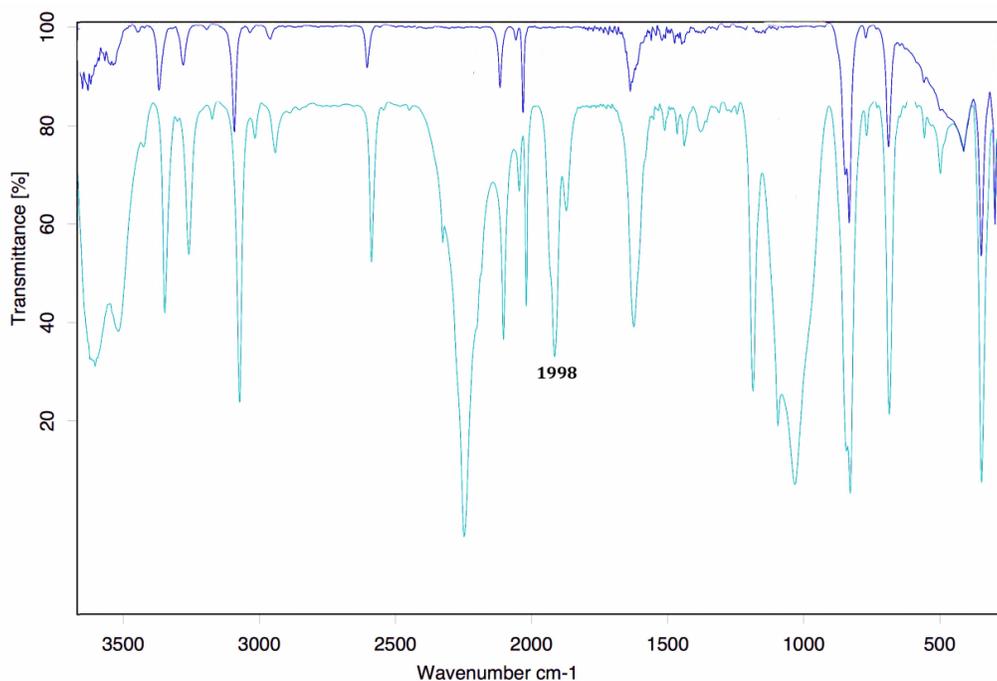


Figura 100 Espectros Infrarrojos de los complejos *syn* [Ru-Ru] (C). En presencia de CO₂ en color azul y en ausencia de CO₂ en color verde en C₆D₆ a 25°C.

En resumen para los espectros FT-IR, en todos los complejos binucleares *Syn* coordinados a COD como ligando auxiliar, después de la reacción con CO₂, se observa principalmente una nueva banda alrededor de 1900 cm⁻¹ vibración característica de un carbonilo organometálico. Hay otras dos bandas cerca de la región de 1600 cm⁻¹ que podrían corresponder a grupos cetónicos o aldehídicos o indicar coordinación η^1 de CO₂ al metal y otras dos bandas entre 1300 y 1000 cm⁻¹ características del enlace C-O de un éster como se ve en la figura 99 A, ó corroborar la coordinación de tipo η^1 ó la posibilidad de un enlace como el mostrado en la figura 100.

En la figura 102 se presenta el espectro FT-IR para los compuestos bimetálico *Anti* [Re-Re] y *Anti*- [Ru-Rh]

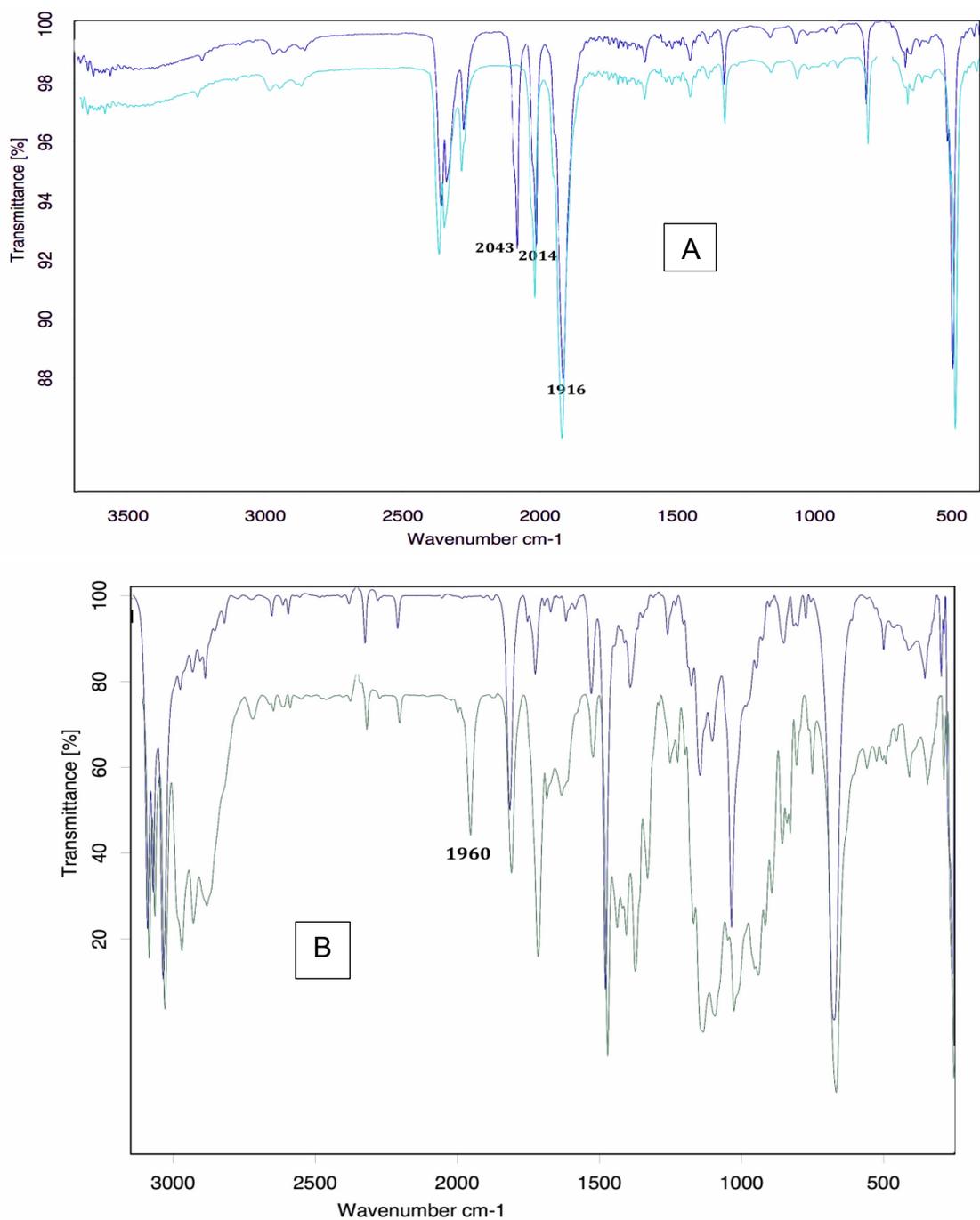


Figura 101 Espectro Infrarrojo del sistema homobimetálico Anti [Re-Re] (A) en presencia de CO₂ en color azul y en ausencia de CO₂ en color celeste y Anti [Ru-Rh] (B) en presencia de CO₂ en color verde y en ausencia de CO₂ en color azul en C₆D₆ a 25°C.

Al comparar ambos espectros FT-IR del complejo en el complejo *Anti* [Re-Re] se observa que en presencia de CO₂ aparece una nueva señal a 2043 cm⁻¹ la cual puede ser asignada a CO libre, producto usual en complejos de Re, cuando este metal se coordina a CO₂ indicando que al menos uno de los CO auxiliares se transformó en grupo saliente, y/o de una reducción del CO₂ a CO^[140].

Con respecto al espectro infrarrojo del compuesto heterobinuclear *Anti* [Ru-Rh] en atmósfera de CO₂, se observan dos bandas nuevas, con la formación de un carbonilo organometálico a 1960 cm⁻¹ y una banda ancha entre 1200 y 1000 cm⁻¹ que podría corresponder a la señal del enlace C-O de un éster junto a otra a 1960 cm⁻¹ o coordinación η¹ o el mostrado en la figura 101 del tipo μ-ηC:k²O,O'.^[142]

La asignación de la coordinación η¹ ha sido realizada en base a los trabajos de Mascetti y Tranquille^[143] quienes observaron aductos de CO₂ con rodio y cobalto cuya banda simétrica aparece a 1349 cm⁻¹ y cuyas bandas asimétricas aparecen a 1308 o 1685 cm⁻¹. De estos datos se puede esperar que la coordinación η¹ esté relacionada con metales unidos al radical aniónico del CO₂ (·-CO₂). Adicionalmente según los autores deberían observarse bandas en el espectro FT-IR a 1637 y 1405 cm⁻¹ correspondientes a vibraciones "stretching" y vibraciones bending para O-C-O respectivamente^[32]. Esta asignación puede ser un poco ambigua pues reportes dados en bibliografía en los últimos años demuestran que la coordinación η² se encuentra en este mismo rango o coordinada por reacciones más complejas^[142], además existen numerosos grupos que presentan modos de vibración en este rango como los ésteres.

3.3.10 Resonancia Magnética Nuclear ¹H-RMN

En la figura 103, se muestra un ejemplo del espectro ¹H-RMN del producto de reacción para el complejo [Re-Re]. El espectro obtenido se compara con el espectro del mismo complejo en presencia de CO₂. Como se puede apreciar hay una nueva señal a bajo campo que podría corresponder a un cambio del entorno

del metal coordinado al anillo Cp del *s*-Indaceno, y como era esperado, las señales de las cadenas alquílicas se ven solo ligeramente afectadas.

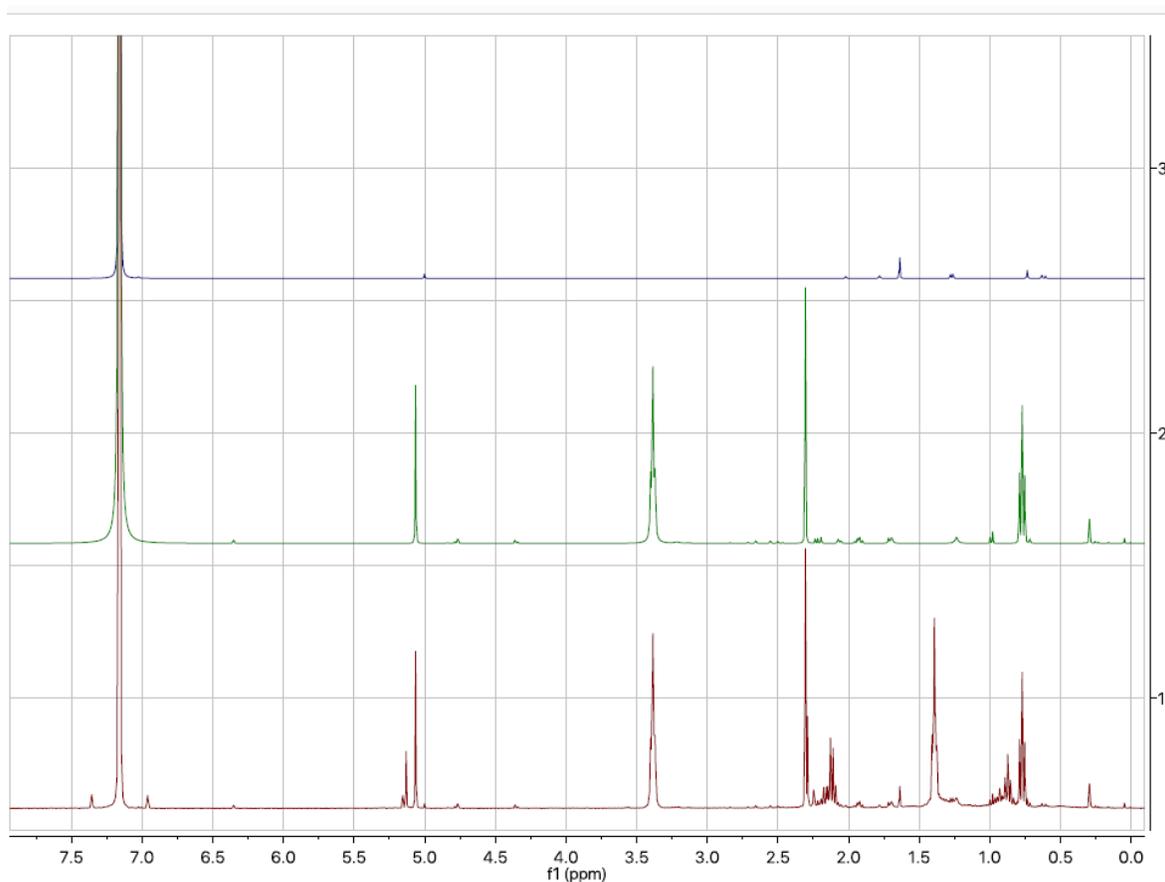


Figura 102 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protones para el complejo [Re-Re] en verde en ausencia de CO₂ y rojo en presencia de este gas en C₆D₆ a 25°C.

Una posible explicación sería una coordinación de tipo η^2 como la reportada en los trabajos de A. Paparo y J.Okuda^[142] figura 100.

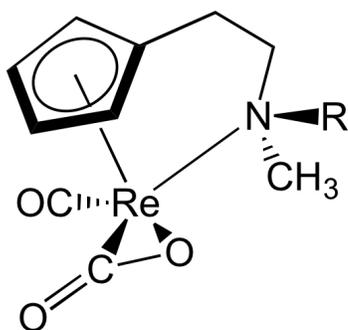


Figura 103 Complejo $\eta^5:\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Re}(\text{CO})$ con modo de coordinación $\eta^2\text{-CO}_2$ ^[42].

Este compuesto de Re obtenido por T.F. Wang y colaboradores figura 106 fue caracterizado por las espectroscopías IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y por difracción de rayos X^[42].

El estudio de posibles productos y su caracterización en los complejos bajo atmósfera de CO₂ mediante ¹H-RMN es más compleja que en los respectivos espectros de ¹³C-RMN, razón por la cual se procedió a estudiar las reacciones solo por ¹³C-RMN.

3.3.11 Caracterización mediante ¹³C-RMN complejos binucleares en presencia de CO₂.

El estudio de los espectros de ¹³C-RMN para los complejos sintetizados fue realizado después de dejar reaccionar los respectivos complejos en atmósfera de CO₂ por 3 horas.

El CO₂ disuelto en solventes polares y no polares se encuentra dentro del rango de 124-126 ppm, esta señal se desplaza a un campo más alto o más bajo después de la coordinación de un metal de transición. Los valores informados para los productos de reacción cubren un rango relativamente amplio de 150-270 ppm para una coordinación $\eta^1\text{-CO}_2$ ^{[98][137]} o η^2 .

En la figura 104 y 105 se observan los espectros para los complejos *Anti* [Re-Re] y *Anti* [Ru-Rh] y se compara los espectros con su homólogo en ausencia de CO₂

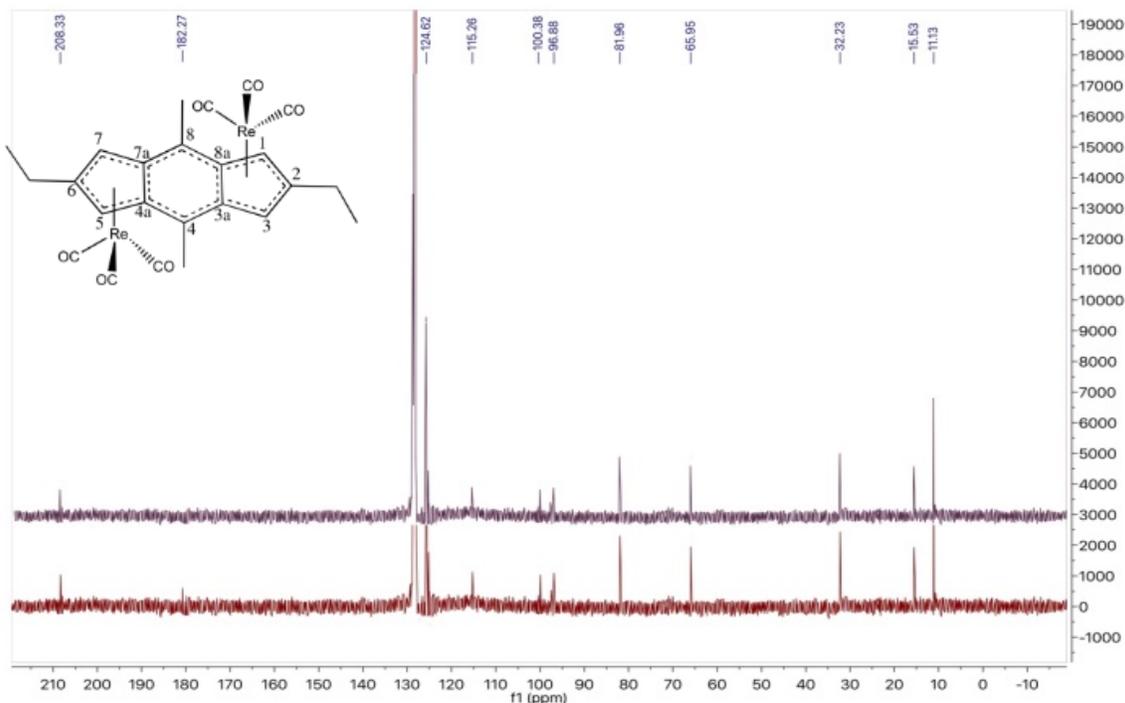


Figura 104 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo anti [Re-Re] en ausencia de CO₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO₂ en la parte inferior de color rojo en C₆D₆ a 25°C.

Transcurrido las 3 horas de reacción el complejo *Anti* [Re-Re], el espectro de ¹³C RMN presenta una nueva señal alrededor de 182 ppm. Esta señal a sido asignada por T.F. Wang, a CO₂ coordinado a Re en forma η^2 figura 106^[42].

Al tratar de corroborar esta coordinación por los espectros IR, aunque la simetría de los complejos es distinta, por lo general se observan nuevas señales entre 950 a 780 cm⁻¹, región donde debería aparecer la vibración del enlace Re-O, sin embargo, en nuestro caso no hay nuevas señales en este rango. El espectro IR muestra sin embargo la presencia de CO libre, producto observado en bibliografía en la reacción de CO₂ donde el complejo tiene como metal Re^[42].

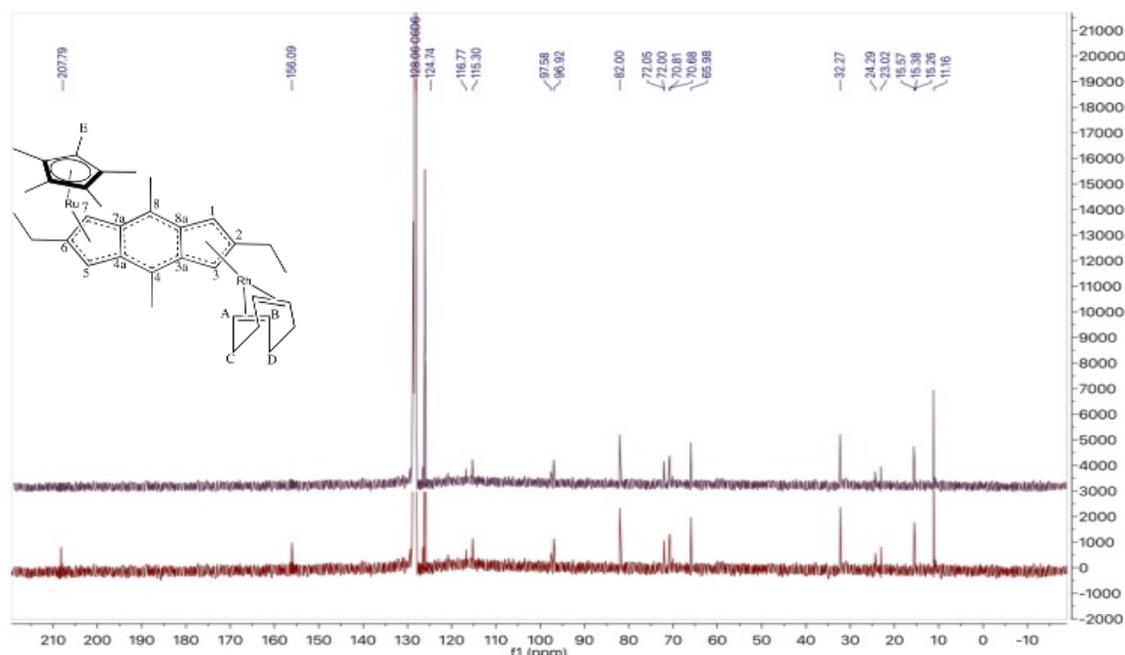


Figura 105 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo anti [Ru-Rh] en ausencia de CO₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO₂ en la parte inferior de color rojo en C₆D₆ a 25°C. `

Para el complejo heteronuclear *Anti* [Ru-Rh] después de dejarlo reaccionar con CO₂ la caracterización mediante ¹³C-RMN muestra la presencia de un carbonilo orgánico metálico a 207ppm, además presenta una señal en 156 ppm que correspondería a una señal del COD libre, lo que insinuaría que el carbonilo metálico se coordinaría al centro metálico rompiendo parcial o totalmente el enlace –RhCOD.

Para el complejo *Syn* [Rh-Rh] se observan nuevas señales en la región de los 200 ppm, que pueden ser atribuidas a la unión mostrada en la figura 101, donde una especie carbonita presenta ambos Rh. La señal a 203 ppm puede ser asignada a un carbonilo organometálico, el cual puede ser corroborado por el espectro FT-IR.

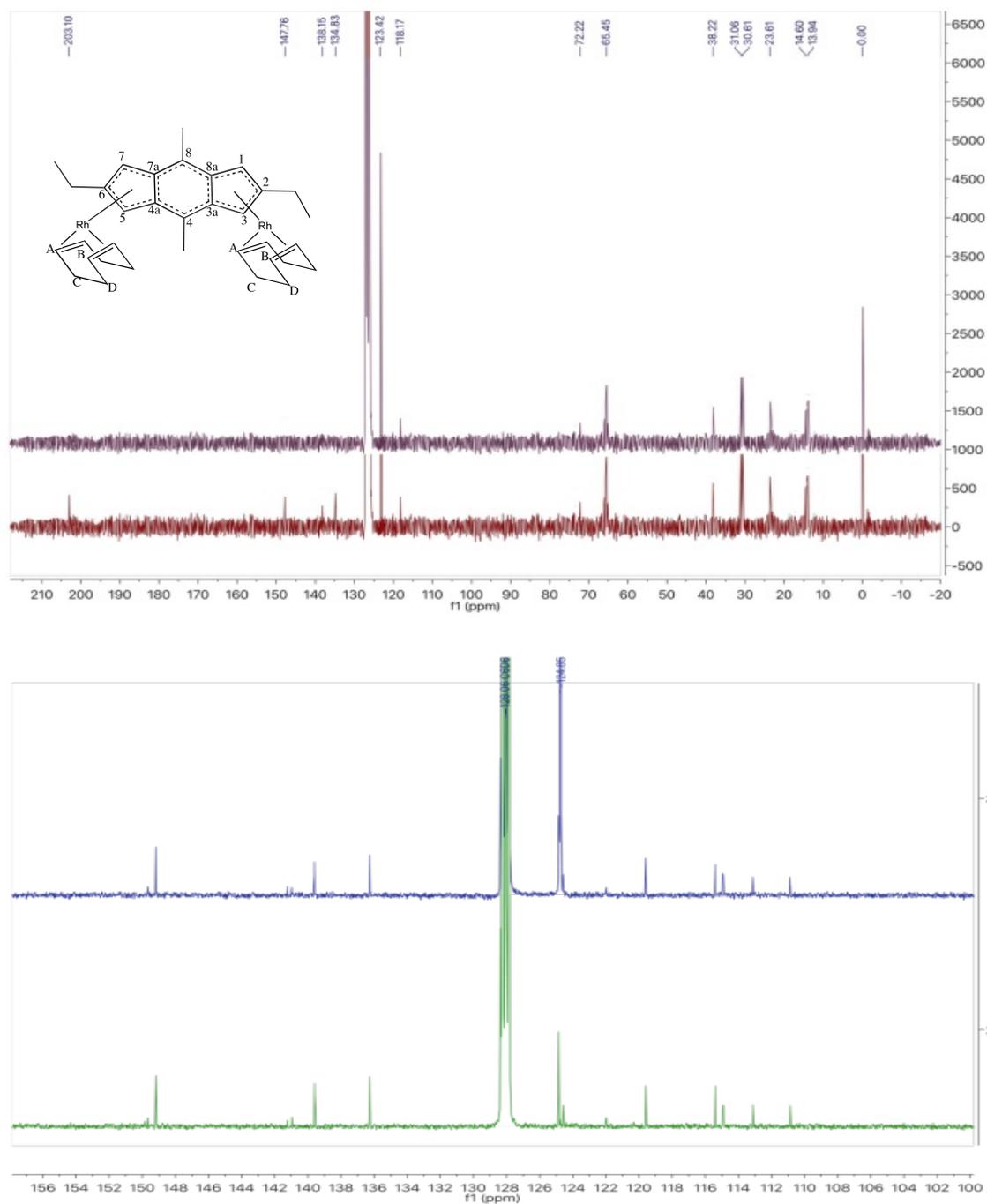


Figura 106 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo syn [Rh-Rh] y complejo mononuclear [1c-Rh(COD)]. CO₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO₂ en la parte inferior de color rojo en C₆D₆ a 25°C.

Un estudio realizado para el complejo mononuclear [1c-Rh(COD)], el cual se dejó reaccionar durante tres horas bajo atmósfera de CO₂ con ¹³CO₂ marcado, no mostró reacción alguna, con una exclusión total de nuevos productos.

La ausencia de productos en la reacción del complejo mononuclear de Rh podría ser atribuida a que la activación del dióxido de carbono como se ha demostrado en los últimos años en un gran número de complejos se produce a través de una especie binuclear según los últimos reportes de literatura en un gran número de complejos.

Esta activación binuclear puede producirse ya sea por el uso de un complejo bimetalico o por la dimerización de una especie mononuclear^[136,138,142].

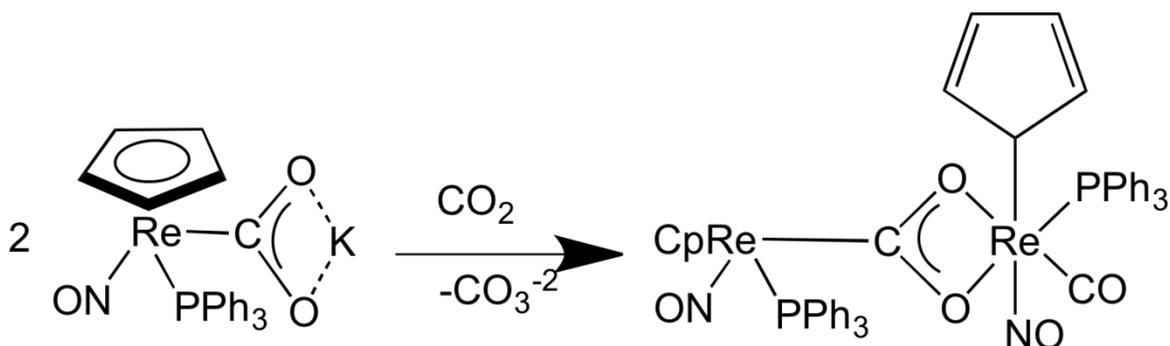


Figura 107 Esquema de la formación del complejo Re₂(μ₂-η³-CO₂) por Stephen M y colaboradores: [Cp-(Ph₃)(NO)ReCO₂Re(CO)(NO)(Ph₃)(η¹Cp)].

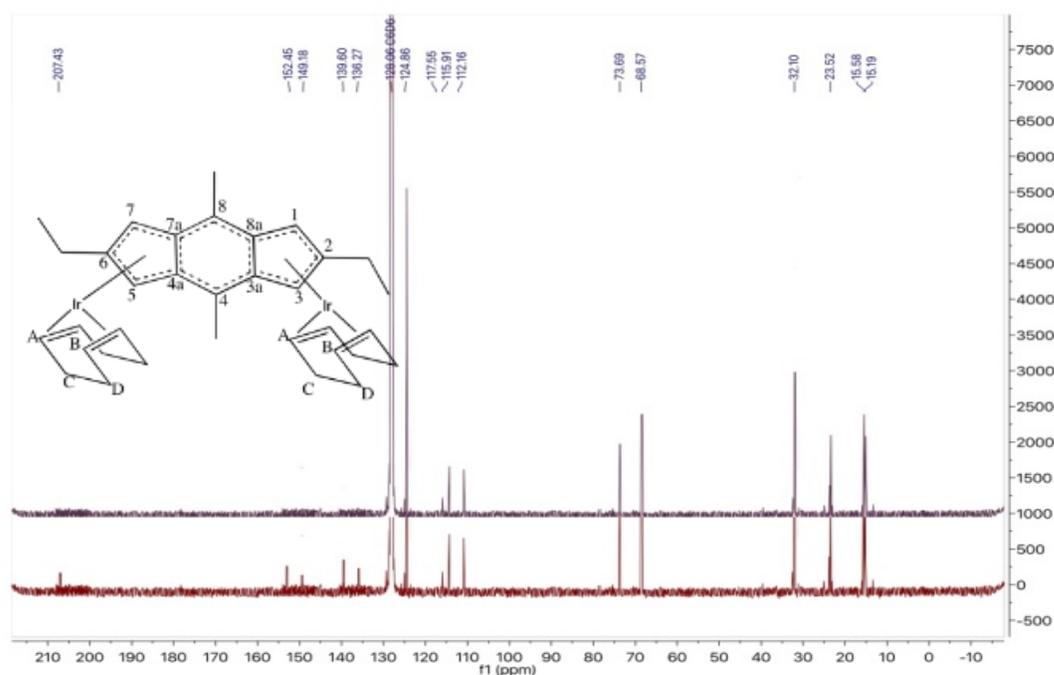


Figura 108 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo syn [Ir-Ir] se observa el espectro en ausencia de CO₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO₂ en la parte inferior de color rojo en C₆D₆ a 25°C.

Para el sistema Syn [Ir-Ir] bajo atmósfera de CO₂, figura 109, al igual que en el complejo anterior se observa una nueva señal a 207 ppm correspondiente a una señal de carbonilo metálico que se corrobora gracias al espectro FT-IR, junto con las señales en 149, 139 y 136 ppm las cuales indican COD libre y una señales correspondiente a productos de tipo ésteres o carboxilatos^[144]. Se espera que el mecanismo de inserción y de reducción del CO₂ sea análogo al de Rh, pero un poco menos reactivos como lo predicen los cálculos teóricos^[125].

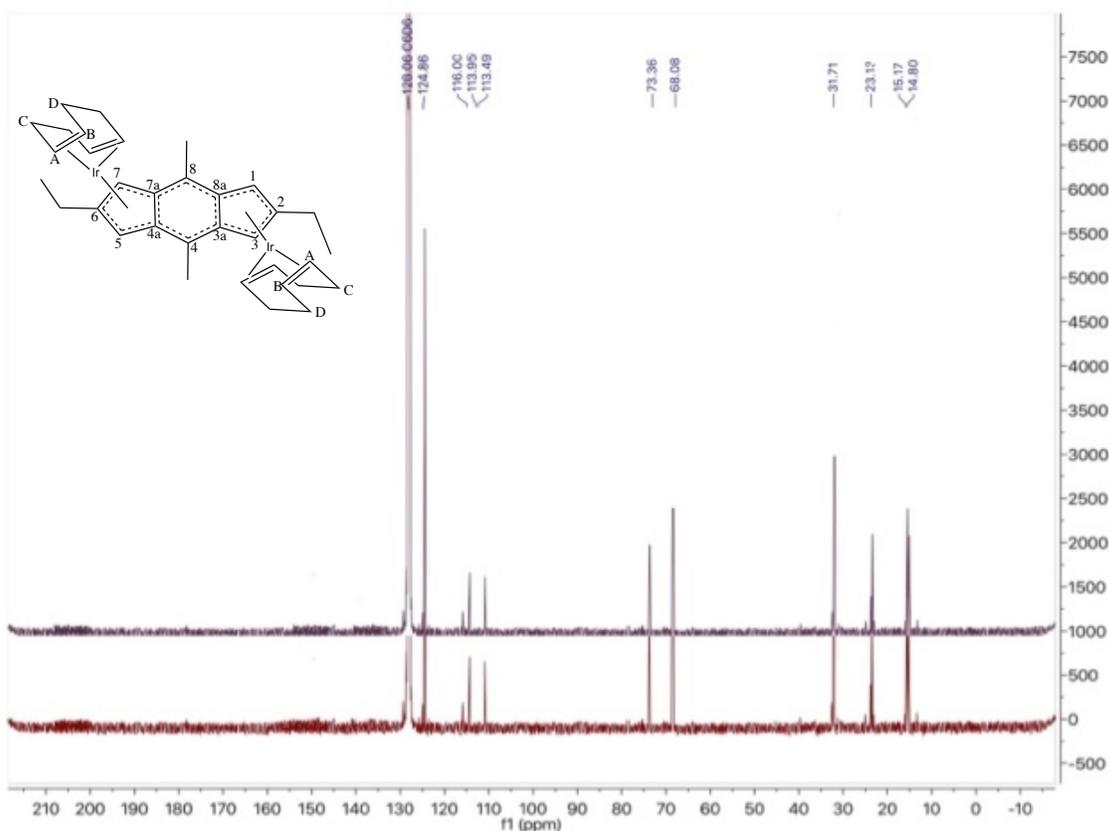


Figura 109 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo anti [Ir-Ir]. se observa el espectro en ausencia de CO₂ en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO₂ en la parte inferior de color rojo en C₆D₆ a 25°C.

Por otro lado, cuando se realizó el mismo estudio con el complejo *Anti* [Ir-Ir], es decir burbujeo de CO₂ durante tres horas y su posterior espectro ¹³C-RMN no se observó ninguna señal nueva en su espectro figura 110.

En base a lo reportado en literatura es factible que la baja reactividad del isómero *Anti* se deba al hecho de que este isómero dificulta la dimerización como la reportada en literatura para complejos de Ir del tipo [Ir(cod)(IⁱPr)XR] figura 111^[136,138], donde la inserción del CO₂ en el enlace Ir-X (X= C, O, N) (A) en el complejo procede vía un ataque nucleofílico de X en el átomo de C del CO₂ mediante un estado de transición con la formación de un ciclo de 4 miembros (B).

Adicionalmente el complejo formado (C) puede reaccionar con una segunda molécula del complejo inicial (A) formando un producto dimerizado (2) con la liberación de una molécula de agua^[145].

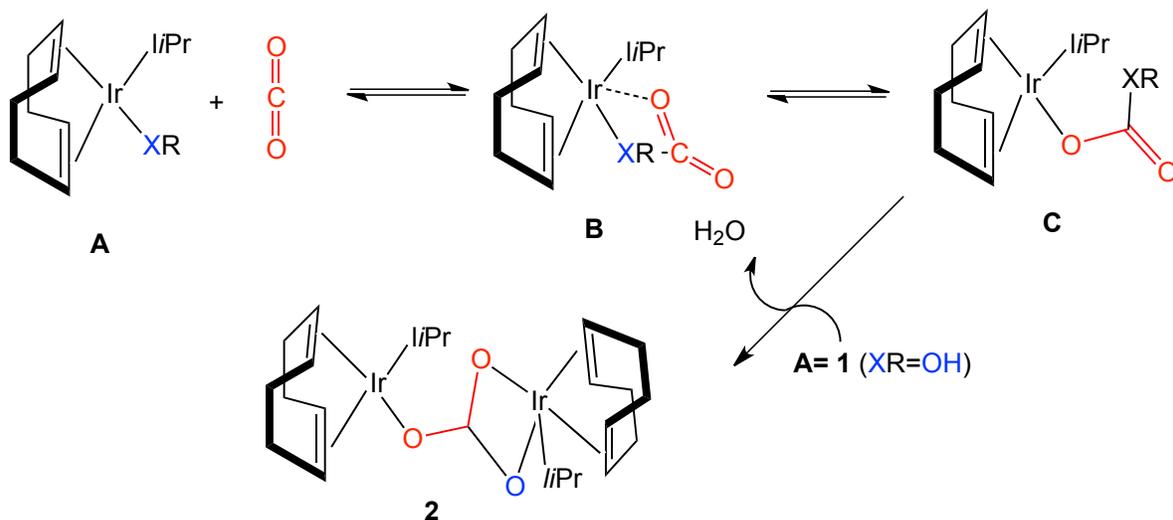


Figura 110 Dimerización de complejo de Ir por la inserción del CO_2 a un enlace Ir-X.

Este resultado nos indica que nuestra hipótesis de que complejos binucleares puenteados por un ligando que permite la comunicación entre los metales podría actuar en esta reacción permitiendo por efecto cooperativo, la coordinación y posterior activación de CO_2 . De acuerdo a esto, la configuración *Syn* debería ser más efectiva que la *Anti*.

Para el sistema [Ru-Ru] se observa su espectro en la figura 112.

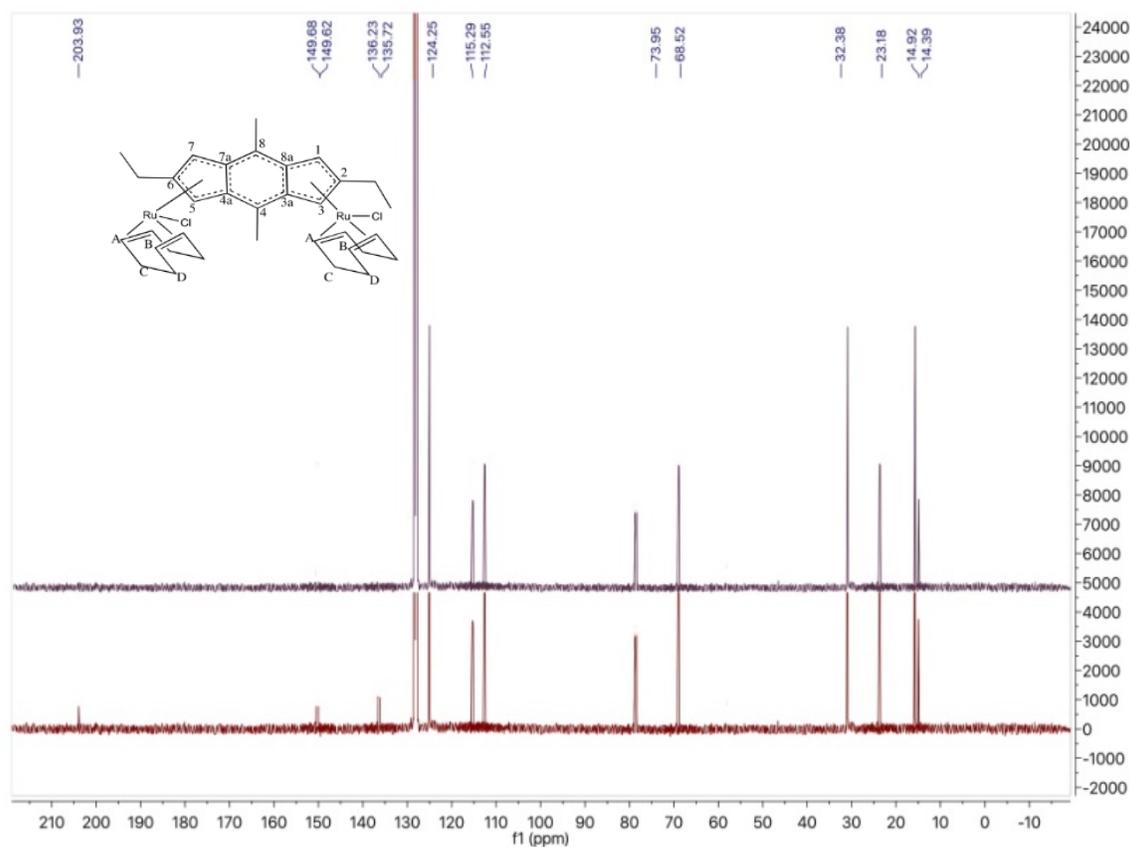


Figura 111 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de carbono para el complejo syn [Ru-Ru] en ausencia de CO_2 en la parte superior en color morado y cuando ha reaccionado por 3 horas con CO_2 en la parte inferior de color rojo en C_6D_6 a 25°C .

Como se observa en la figura 112, al reaccionar el complejo con CO_2 aparece una señal a 203 ppm lo que indica una señal de carbonilo metálico la cual se corrobora con el espectro FT-IR, además, de señales a 149, 136 y 135 ppm que al igual que en los complejos de rodio e iridio indicarían una posible coordinación de tipo carboxilato, al igual que los complejos anteriores.

No hay mucha información en literatura acerca de complejos de Ru que reaccionen con CO₂. La gran mayoría se refiere a compuestos [Ru(bipy) μ L_n] como el mostrado en la figura 113.

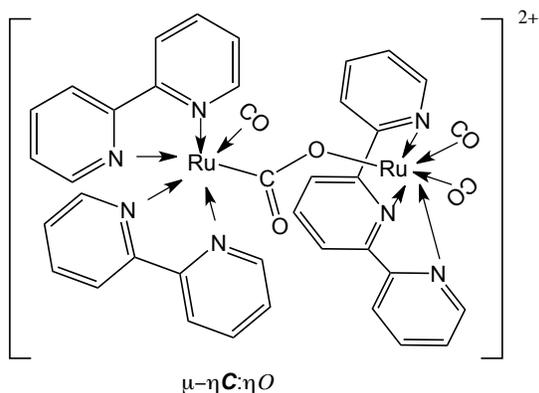


Figura 112 Complejo del tipo [Ru(bipy) μ L_n] con coordinación $\mu\text{-}\eta\text{C}:\eta\text{O}$ ^[142]

K.Koike y col.^[146] publicaron un nuevo complejo de [Ru(II)-Re(I)] como un sistema fotocatalítico para la reducción de CO₂. En este compuesto se excita el complejo de Ru a 532 nm y en el estado excitado se produce una transferencia de carga MLCT desde el Ru al Re. Este es un ejemplo donde se podría considerar que la activación del CO₂ es a través de efectos cooperativos.

Durante el 2018 A.Berben^[147] reportó un trabajo donde el complejo [Fe₄N(CO)₁₂]⁻² reduce CO₂ a formato en forma selectiva, resultado notorio ya que por lo general estas reacciones con metales de transición conduce a la formación de varios productos.

3.3.12 Espectroscopia Electrónica

Para el análisis de UV-Vis se prepararon dos muestras para cada complejo. La primera fue la muestra que contenía el complejo sin reacción con CO₂ y la segunda es la muestra con el complejo que ha estado en una atmósfera de CO₂ por un periodo de exposición de 3 horas.

La medición de los espectros se realizó bajo condiciones normales preparando soluciones de $1,5 \times 10^{-5}$ de cada complejo en benceno deuterado.

En la figura 83 se observa el espectro UV-Vis para el complejo [Re-Re].

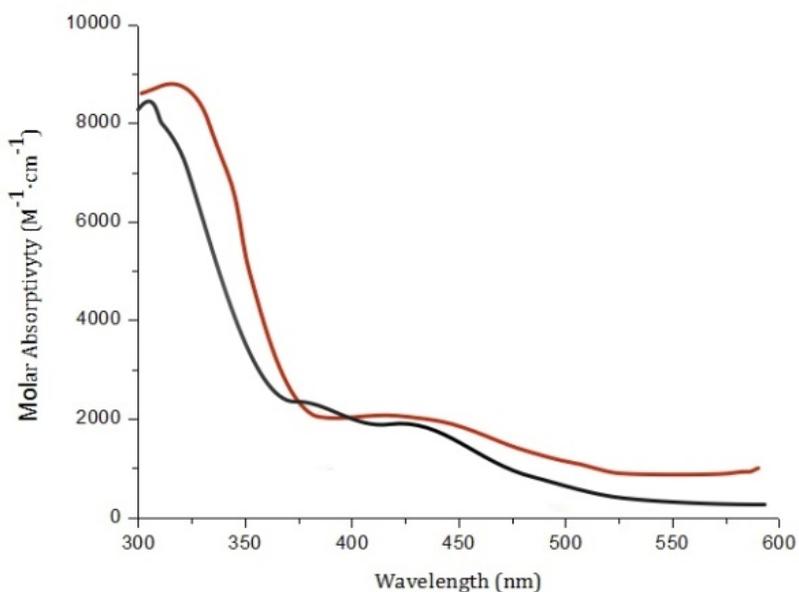


Figura 113 Espectro UV-Vis para el complejo [Re-Re], en presencia de CO₂ en color rojo y en ausencia de CO₂ en color negro a $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C.

Se observa un pequeño desplazamiento de la señal a 375 nm. Esta banda corresponde a una transferencia de carga del tipo ligando anciliares al fragmento M-s-Ic correspondiente a la transición HOMO-1 → LUMO.

En la figura 115 se observan los espectros para el complejo *Syn* [Rh-Rh] en atmósfera de anhídrido carbónico en el cual se observa un cambio drástico debido a la desaparición de la banda a 300 nm, señal que ha sido asignada a la transferencia de carga desde los ligandos auxiliares al fragmento M-s-lc. Esto junto a los resultados de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, indican que en presencia de CO_2 , el COD pasa a ser un grupo saliente, de modo tal que el metal se pueda coordinar al CO_2 , activándolo.

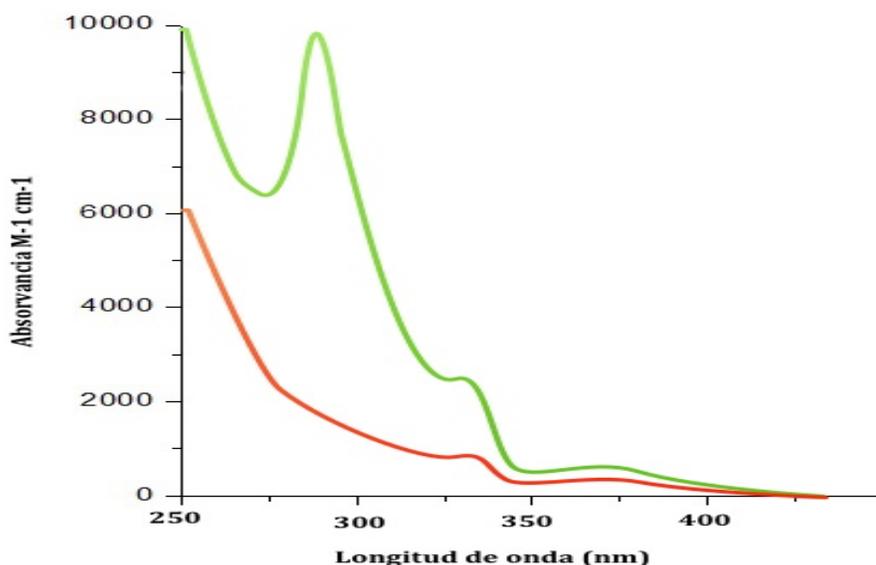


Figura 114 Espectro UV-Vis para el complejo *syn* [Rh-Rh] (A) espectro en verde corresponde al complejo en ausencia de CO_2 y el espectro en rojo corresponde al espectro en presencia de CO_2 $1,5 \times 10^{-5}$ M en THF a 25°C .

Para los derivados del complejo *Syn* [Ir-Ir], mostrado en la figura 116 A se observa un desplazamiento de las bandas hacia el rojo mejorando la resolución de las señales. Esto indica cambio del entorno del metal con transiciones electrónicas de menor energía.

El complejo *Syn* [Ru-Ru] mostrado en la figura 116 B muestra una nueva banda centrada en 425 nm y un aumento de intensidad de las bandas a 285-380 nm, bandas asignadas a transferencias de cargas desde ligandos auxiliares a M-s-lc.

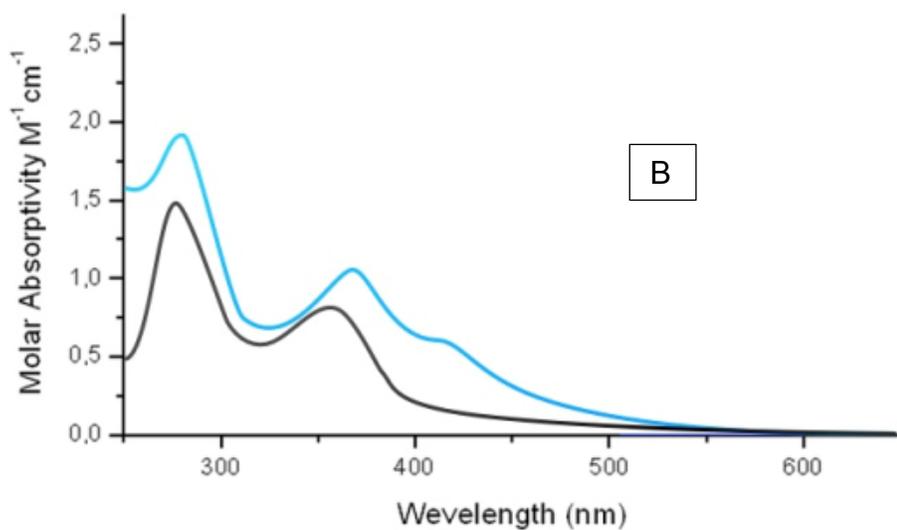
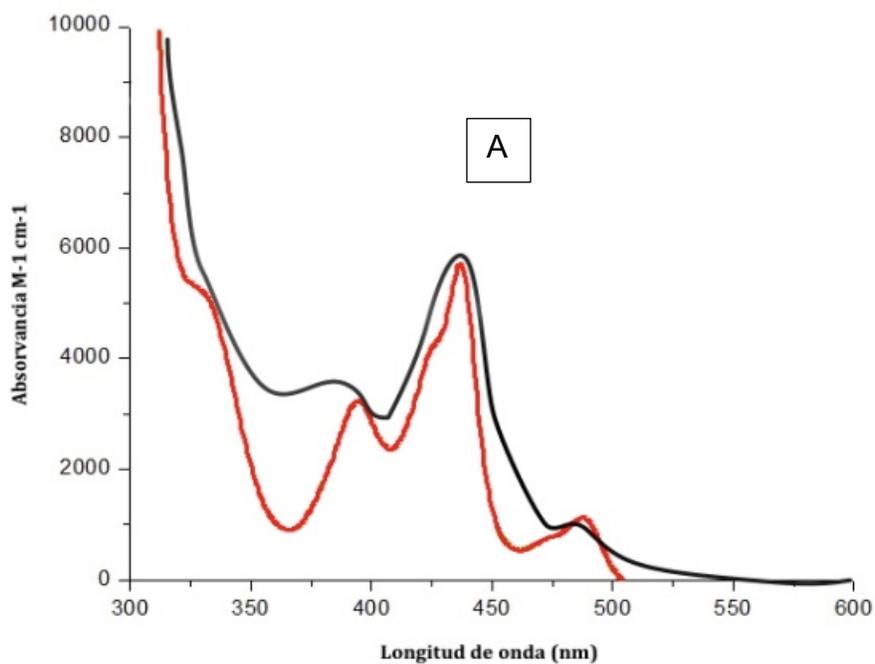


Figura 115 Espectro UV-Vis para el complejo syn [Ir-Ir] (A) y syn [Ru-Ru] (B) espectro en negro corresponde al complejo en ausencia de CO₂ y el espectro en celeste y rojo corresponde al espectro en presencia de CO₂ 1,5X10⁻⁵ M en THF a 25°C.

El complejo *Syn* [Ru-Rh] mostrado en la figura 117 muestra una nueva banda centrada en 350 nm y una desaparición de las bandas a 377 nm, señal que ha sido asignada a la transición de carga desde los ligantes anciliares al fragmento M-s-Indaceno.

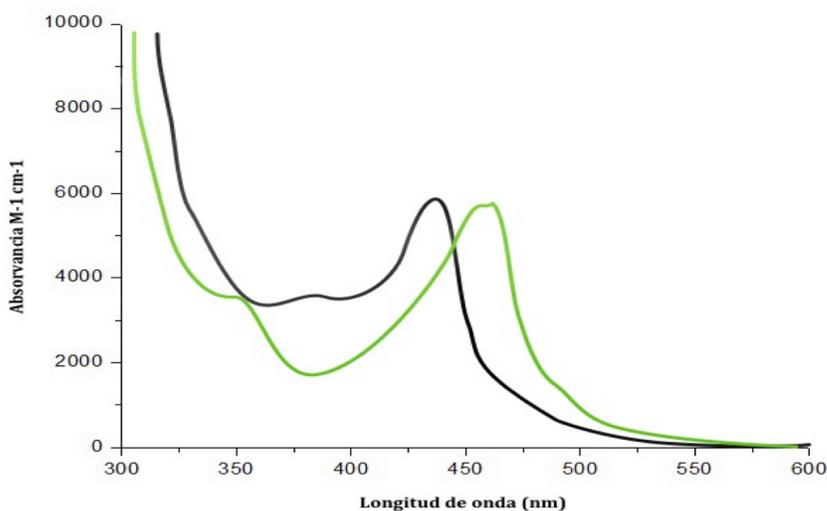


Figura 116 Espectro UV-Vis para el complejo *Anti* [Ru-Rh], en negro corresponde al complejo en ausencia de CO₂ y el espectro en verde corresponde al espectro en presencia de CO₂ 1,5X10⁻⁵ M en THF a 25°C.

3.3.13 Caracterización electroquímica

El estudio se llevó a cabo mediante la implementación de un sistema en el cual se usó una celda electroquímica que contenía una concentración de 0,1 M TBAPF₆, como electrolito soporte expuesta a un burbujeo de CO₂ y N₂, al cual se le adicionaron las diferentes muestras de los complejos las que a su vez fueron preparadas a concentraciones de 2 mM en diclorometano.

Los electrodos utilizados fueron un disco de platino como electrodo de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de Calomelano como electrodo de referencia.

El complejo [Re-Re], muestra tres ondas catódicas irreversibles de intensidad decreciente en 1.40, 1.00 y 0.7 V como se observa en la figura 117.

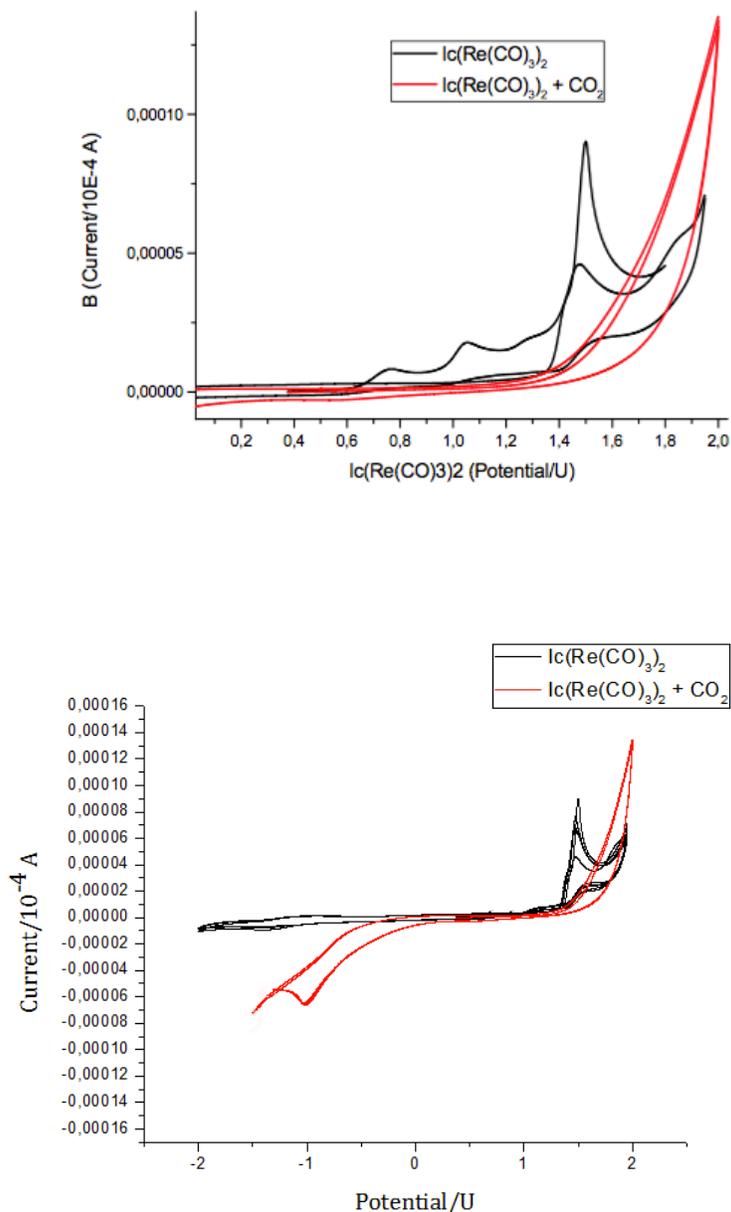


Figura 117 Voltametría cíclica [Re-Re] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF6/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia, bajo N₂ y CO₂.

Al burbujear CO_2 su potencial de reducción disminuye drásticamente a 1,0V lo que indica una notable mejora en la energía necesaria para reducir el CO_2 .

Al saturar con CO_2 la solución con el complejo [Rh-Rh] por burbujeo de CO_2 durante 10 min, se observa una mejora significativa en la corriente catódica para ambas ondas en el complejo como se observa en la figura 86 A, lo que es característico de alguna reactividad o interacción con CO_2 .^[138]

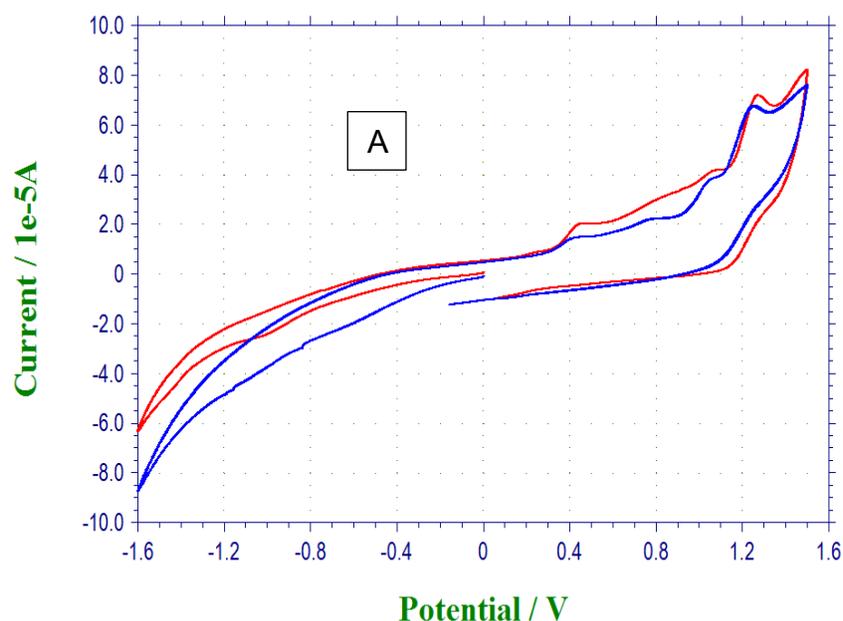


Figura 118 Voltametría cíclica de los complejos Syn [Rh-Rh] (A) 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF6/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia, bajo N_2 y CO_2 .

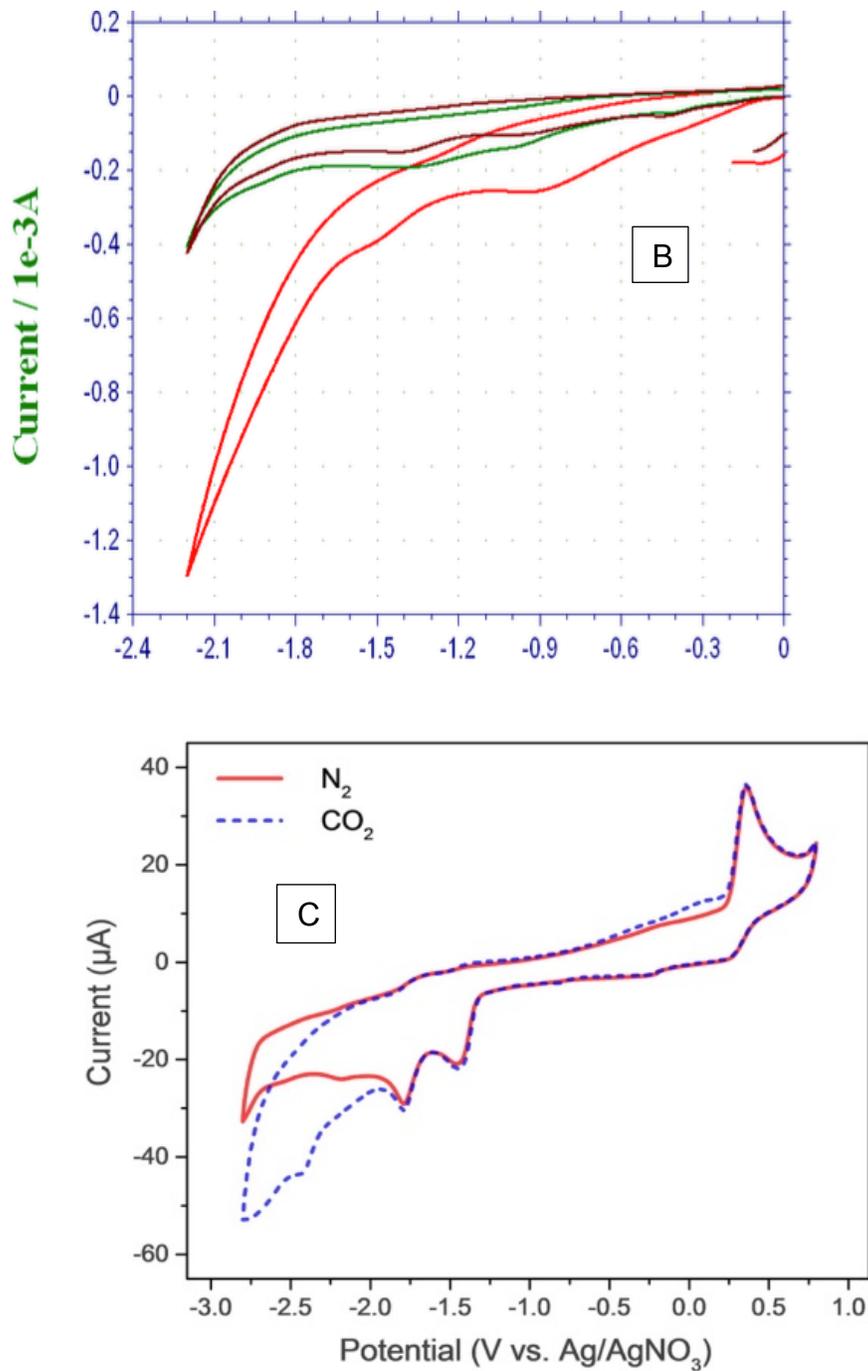


Figura 119 Voltametría cíclica de los complejos $\text{syn}[\text{Ir-Ir}]$ (B) y $\text{syn}[\text{Ru-Ru}]$ (C) 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF₆/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia, bajo N_2 y CO_2 .

La voltametría cíclica del complejo también muestra una amplia característica anódica de -0,65 a 0,50 V en presencia de CO₂ después de la reducción en la primera y segunda onda catódica.

Para el complejo *syn* [Rh-Rh], todas las ondas catódicas permanecieron electroquímicamente irreversibles hasta una velocidad de barrido de 1000 mV/s tal como el complejo anterior, con la diferencia, de que en éste último no se formó un sólido aislante.

En el complejo [Ir-Ir] hay un cambio leve de intensidad de corriente en atmósfera de CO₂ que indica una electrocátalisis discreta como se observa en la Figura 120 B. Se obtiene también una descarga importante de corriente electrocatalítica en presencia de CO₂. Además, se observa una onda de reducción de -1,0 V que debería corresponder a la reducción de CO₂ y una descarga de corriente que probablemente corresponda a la reducción de H⁺ a hidrógeno.

Al saturar con CO₂ las soluciones con el complejo [Ru-Ru] por burbujeo de CO₂ durante 10 min figura 120 C. Se observa poca o ninguna mejora actual en las dos ondas. Una diferencia que se puede destacar es el amplio incremento en la corriente que se observa más allá de -2,1 V para este complejo, la cual corresponde a una corriente de fondo de la reacción directa de CO₂ en la superficie del electrodo.

La voltametría cíclica para complejo [Ru-Rh] que se observa en la figura 121 también muestra dos señales anódicas de -0,65 a 0,50 V en presencia de CO₂ después de la reducción en la primera y segunda onda catódica, lo que indica la formación de una nueva especie que pudiera ser un hidruro.

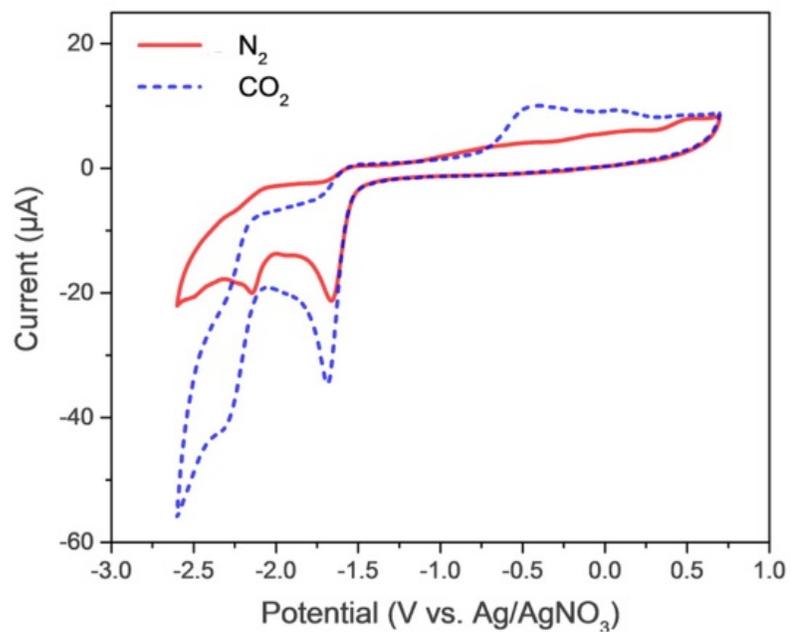


Figura 120 Voltametría cíclica [Ru-Rh] 2 mM en diclorometano, soluciones de 0,1 M de TBAPF₆/DMF, electrodos de disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomelano como referencia, bajo N₂ y CO₂.

3.3.14 Estudio de espectroscopia de Masa de los isómeros anti de los complejos de *Anti* [Re-Re] y *Anti* [Ru-Rh] al reaccionar con CO₂

Durante los últimos años se han desarrollado nuevos complejos activos y más selectivos frente a la reducción de CO₂. Se sabe que la reducción a 2 e, produce CO y formiato^{[66],[70]}. Con los elementos de los primeros grupos se sabe que en ambiente hasta de humedad se obtiene metanol y en algunos casos donde la selectividad es mayor se puede llegar a producir metano^[148].

Dependiendo de las condiciones de reacción, el tipo de ligando, del metal, del número de oxidación los productos pueden variar obteniendo, CO libre o coordinado, CO₂⁻, CO₂⁻² y oxalato^[142].

Los espectros de masa fueron medidos en el sistema SCIX triple QuadTM 4500 CG-MS. Los productos fueron identificados mediante cromatografía gaseosa bajo las mismas condiciones experimentales descritas en literatura para este método mediante inyección directa de los productos obtenidos en las 3 horas de reacción. En el espectro de masa se observan las señales m/z aniónicos de los productos.

En la figura 122 se observa el cromatógrama obtenido para el complejo de renio [Re-Re] la cual muestra 3 señales con distintos tiempos de retención de los productos obtenidos; la primera a 1,273 minutos la segunda señal a 1,340 minutos y la tercera señal a 1,986 minutos. Los posibles productos que se formaron son el metanol y el CO junto y el CO₂ aun presente en la muestra los cuales se verificaron mediante espectroscopia de masa.

En el espectro de masa se muestran las señales de los productos obtenidos al reaccionar el complejo anti [Re-Re] por 3 horas con CO₂, destacándose la formación de CO con una señal a 28 m/z, el metanol a 31 m/z y la señal a 43 m/z que correspondería a CO₂ disuelto y posiblemente a HCOO⁻.

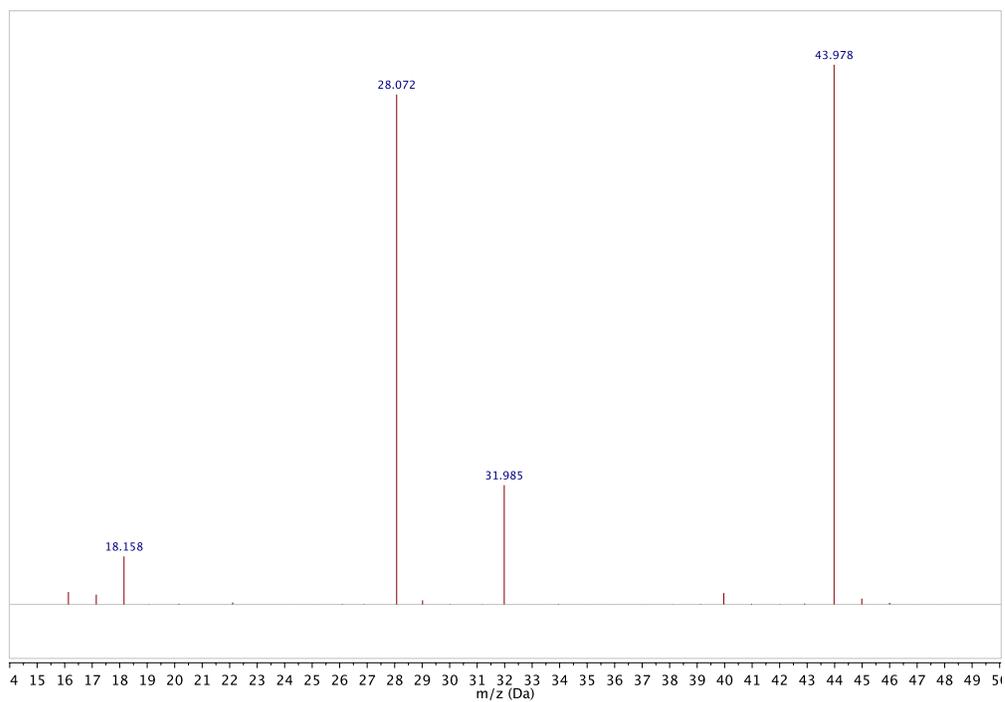
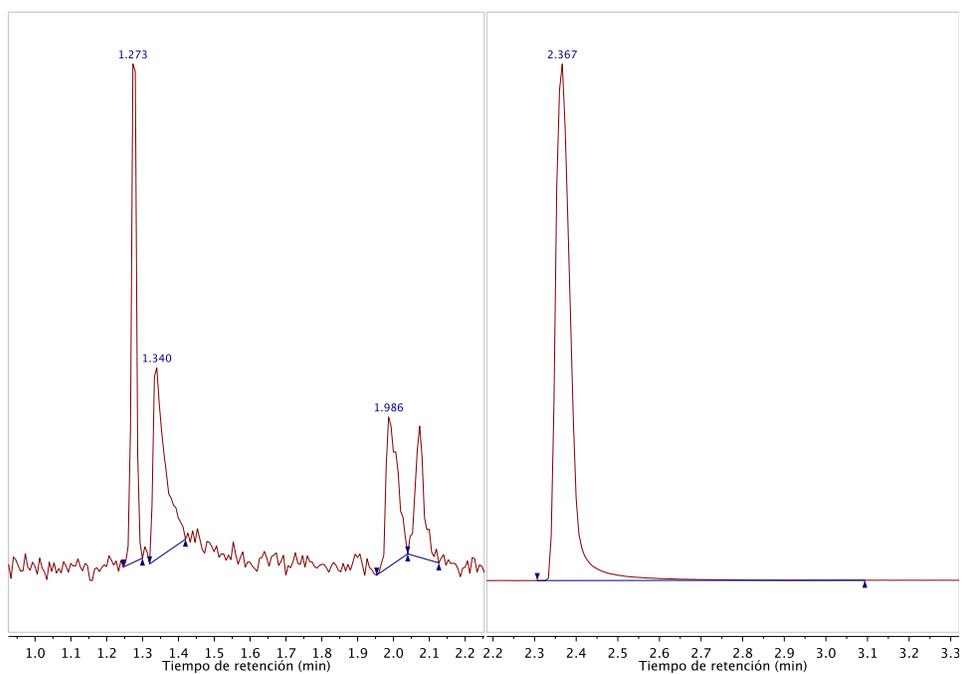


Figura 121 Cromatogramas y espectro de masa de los productos formados al reaccionar el complejo anti [Re-Re] en C_6D_6 a $25^\circ C$ con CO_2 .

Bajo las mismas condiciones cromatográficas se estudiaron los productos obtenidos al burbujear CO_2 a una solución del complejo [Ru-Rh], obteniéndose los cromatogramas que se observan en la figura 123 que presentan dos nuevas señales, la primera señal a 1,273 minutos y la segunda señal a 1,346 minutos correspondientes a los tiempos de retención de los productos que se formaron entre los cuales destacan el monóxido de carbono y el metanol.

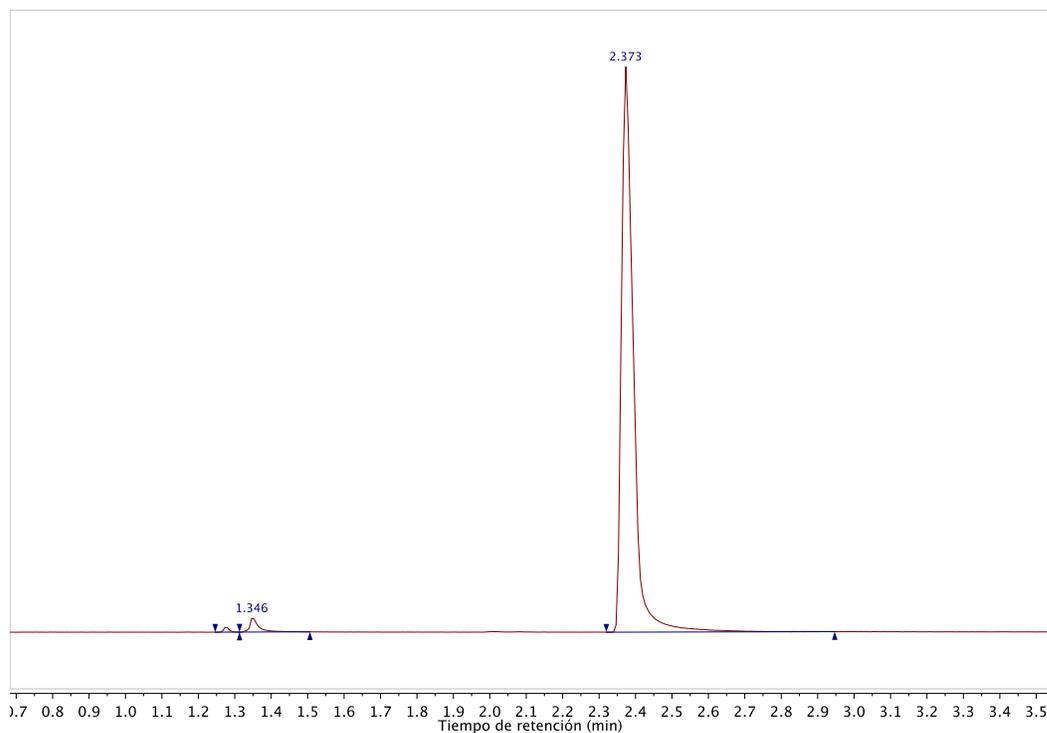


Figura 122 Cromatogramas para los complejos [Ru-Rh] en C_6D_6 a 25°C CO_2 .

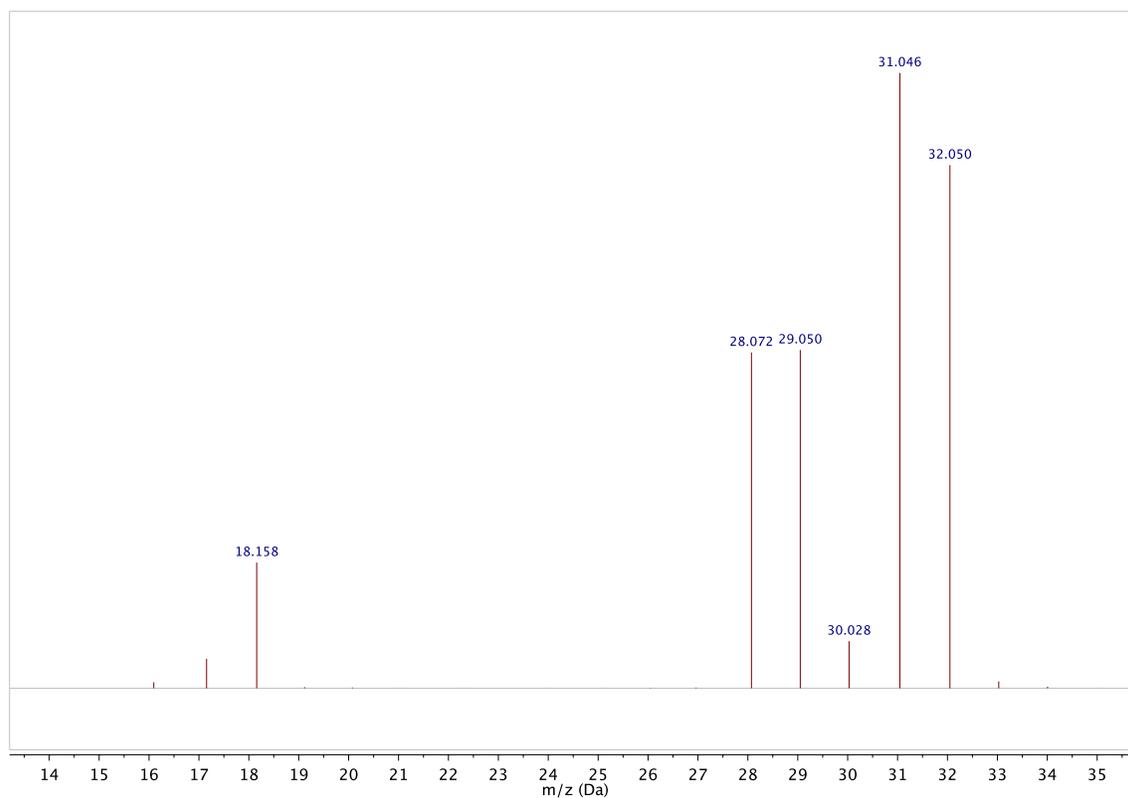


Figura 123 Espectro de masa de los productos formados al reaccionar el complejo en C_6D_6 a $25^\circ C$ CO_2 .

Estos productos fueron corroborados mediante espectroscopia de masa en la cual se observa la señal a 31 m/z correspondiente a metanol como producto mayoritario, a 28 m/z CO y el ion formilo con una señal de 29 m/z como producto intermediario en la formación del metanol como se explica en la introducción con el mecanismo^{[66],[70]} en la figura 11.

4 Conclusiones



4.1 Conclusiones

- Se sintetizaron 3 nuevos complejos binucleares, [Ru-Ru] e [Ir-Ir], y [Re-Re], puenteados por s-indaceno parcialmente alquilado.
- En el complejo [Re-Re], no se observa formación de isómeros y su caracterización indica que el complejo está en la conformación anti
- Los complejos Ru-Ru, Rh-Rh, Ir-Ir dan una mezcla de isómeros. Se logró aislar los isómeros syn de cada uno de estos derivados
- La síntesis del [10]paraciclofano fue exitosa, aunque en bajo rendimiento.
- Tanto el complejo mononuclear [s-Ir-Rh(COD)] como el anti de [Ir-Ir] no mostraron actividad frente a una atmósfera de CO₂. Esto indica que el isómero Syn está más favorecido frente a la coordinación y posterior activación de CO₂.
- Cuando los complejos poseen como ligando auxiliar COD, bajo atmósfera de CO₂, en todos los compuestos se observa un nuevo enlace metal-carbonilo.
- Bajo ambiente ácido todos los complejos tratados con CO₂ llevan a la formación de metanol.
- Tanto en ausencia como en presencia de protones el complejo [Re-Re] da CO y metanol.
- Los Complejos [Ru-Ru], [Rh.Rh], [Ir-Ir] y [Ru-Rh] bajo atmósfera de CO₂ presentaron la formación de CO, formaldehído, formiato y metanol.
- En el caso del complejo de iridio, los estudios de voltametría cíclica en ambiente de CO₂, muestran la formación de un hidruro.
- Los resultados indican en forma preliminar que el mecanismo por el cual ocurre la coordinación de CO₂ depende del metal siendo del tipo $\mu\text{-}\eta\text{C}:\kappa^2\text{O},\text{O}$, para el Rh e Ir, de tipo η^2 para el Re y del tipo $\mu\text{-}\eta\text{C}:\eta\text{O}$ para el Ru
- En ninguno de los estudios realizados se obtuvo oxalato.

Bibliografía

- [1] J. Hansen, M. Sato, P. Kharecha, D. Beerling, R. Berner, V. Masson-Delmotte, M. Pagani, M. Raymo, D. L. Royer, J. C. Zachos, *Open Atmos. Sci. J.* **2008**, 2, 217–231.
- [2] J. Rockström, W. Steffen, K. Noone, Å. Persson, F. S. Chapin, E. Lambin, T. M. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H. J. Schellnhuber, et al., *Ecol. Soc.* **2009**, 14, DOI 10.5751/ES-03180-140232.
- [3] A. K. Tripathi, C. D. Roberts, R. A. Eagle, *Science (80-.)*. **2009**, 326, 1394–1397.
- [4] B. P. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard, A. F. Sammells, R. L. Cook, N. S. Lewis, G. A. Shreve, F. R. KEENE, B. P. P. Sullivan, K. W. FRESE, et al., *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Elsevier, **1993**.
- [5] J. Costamagna, G. Ferraudi, B. Matsuhira, M. Campos-Vallette, J. Canales, M. Villagrán, J. Vargas, M. J. Aguirre, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 125–164.
- [6] H. a Schwarz, C. Creutz, N. Sutin, *J. Amercian Chem. Soc.* **1985**, 24, 433–439.
- [7] C. Amatore, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5021–5023.
- [8] E. E. Barton, D. M. Rampulla, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6342–6344.
- [9] R. H. Wijffels, M. J. Barbosa, *Science (80-.)*. **2010**, 330, 913.
- [10] J. Shi, Y. Jiang, Z. Jiang, X. Wang, X. Wang, S. Zhang, P. Han, C. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5981–6000.
- [11] X. Chang, T. Wang, J. Gong, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 2177–2196.
- [12] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, R. S. Varma, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 1445–1514.
- [13] M. Rakowski Dubois, D. L. Dubois, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1974–1982.

- [14] J.-M. Savéant, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2348–78.
- [15] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *A Review of Catalysts for the Electroreduction of Carbon Dioxide to Produce Low-Carbon Fuels*, **2014**.
- [16] Y. Toda, H. Hirayama, N. Kuganathan, A. Torrisi, P. V. Sushko, H. Hosono, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–8.
- [17] G. R. and C. R. (2012) Nimit Patel, K. A. Sap, J. A. A. Demmers, S. Yücel, P. Terzioğlu, D. Özçimen, *Intech* **2016**, *6*, 111–133.
- [18] J. A. Martens, A. Bogaerts, N. De Kimpe, P. A. Jacobs, G. B. Marin, K. Rabaey, M. Saeys, S. Verhelst, P. Styring, E. A. Quadrelli, et al., *Chem. Rev.* **2010**, *6*, 1709–42.
- [19] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, DOI 10.1038/ncomms6933.
- [20] R. N. Compton, P. W. Reinhardt, C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3821.
- [21] M. Limbach, in (Ed.: P.J.B.T.-A. in O.C. Pérez), Academic Press, **2015**, pp. 175–202.
- [22] M. Hollering, B. Dutta, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *309*, 51–67.
- [23] E. Kirillov, J.-F. Carpentier, E. Bunel, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 16212–16223.
- [24] P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425–2442.
- [25] Y. Iwashita, A. Hayata, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2525–2528.
- [26] M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 567–581.
- [27] M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 636–637.
- [28] T. Shimanouchi, *Natl. Stand. Ref. Data Ser.* **1972**, *39*, 1–160.
- [29] J. C. Calabrese, T. Herskovitz, J. B. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5914.

- [30] M. Aresta, C. F. J. Nobile, *Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1977**, 708.
- [31] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York,., **1970**.
- [32] Y. Shao, J. Paul, O. Axelsson, F. M. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 7652.
- [33] S. Komiya, M. Akita, N. Kasuga, M. Hirano, A. Fukuoka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1115.
- [34] W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steimann, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1982**, 21, 526–527.
- [35] S. M. Tetrick, C. Xu, J. R. Pinkes, A. R. Cutler, *Organometallics* **1998**, 17, 1861–1867.
- [36] C. Tejel, S. Sancho, J. A. López, M. A. Ciriano, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, 18, 15250–15253.
- [37] L. Contreras, M. Paneque, M. Sellin, E. Carmona, P. J. Perez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz, *New J. Chem.* **2005**, 29, 109–115.
- [38] D. W. Lee, C. M. Jensen, D. Morales-Morales, *Organometallics* **2003**, 22, 4744–4749.
- [39] J. Cámpora, P. Palma, D. del Río, E. Álvarez, *Organometallics* **2004**, 23, 1652–1655.
- [40] J. Cámpora, P. Palma, D. del Río, E. Álvarez, *Organometallics* **2004**, 23, 1652–1655.
- [41] R. G. Carden, J. J. Ohane, R. D. Pike, P. M. Graham, *Organometallics* **2013**, 32, 2505–2508.
- [42] T.-F. Wang, C.-C. Hwu, Y.-S. Wen, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 411–418.
- [43] G. Liger-Belair, E. Prost, M. Parmentier, P. Jeandet, J.-M. Nuzillard, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 7560–7563.
- [44] R. Alvarez, E. Carmona, J. M. Marin, M. L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2286–2294.

- [45] M. Aresta, R. Gobetto, E. Quaranta, I. Tommasi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4286–4290.
- [46] P. Mastrorilli, G. Moro, C. F. Nobile, M. Latronico, *Inorganica Chim. Acta* **1992**, *192*, 189–193.
- [47] C. Yoo, J. Kim, Y. Lee, *Organometallics* **2013**, *32*, 7195–7203.
- [48] C. Yoo, Y. Lee, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 849–855.
- [49] H. Tanaka, B. C. Tzeng, H. Nagao, S. M. Peng, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1508–1512.
- [50] P. Mastrorilli, G. Moro, C. F. Nobile, M. Latronico, *Inorganica Chim. Acta* **1992**, *192*, 189–193.
- [51] J. S. Anderson, V. M. Iluc, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10203–10207.
- [52] M. Devillard, R. Declercq, E. Nicolas, A. W. Ehlers, J. Backs, N. Saffon-Merceron, G. Bouhadir, J. C. Sloopweg, W. Uhl, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4917–4926.
- [53] M. Lutz, M. Haukka, T. A. Pakkanen, L. H. Gade, *Organometallics* **2001**, *20*, 2631–2634.
- [54] A. F. R. Kilpatrick, J. C. Green, F. G. N. Cloke, *Organometallics* **2015**, *34*, 4816–4829.
- [55] A. Paparo, J. S. Silvia, C. E. Kefalidis, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, C. C. Cummins, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 9115–9119.
- [56] H. Tanaka, B. C. Tzeng, H. Nagao, S. M. Peng, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1508–1512.
- [57] M. E. Giuseppetti, A. R. Cutler, *Organometallics* **1987**, *6*, 970–973.
- [58] Y.-E. Kim, J. Kim, Y. Lee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11458–11461.
- [59] M. W. Farlow, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2222–2223.
- [60] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863–864.
- [61] M. K. Whittlesey, R. N. Perutz, M. H. Moore, **1996**, *2*, 5166–5169.
- [62] J. Ni, Y. Qiu, T. M. Cox, C. a. Jones, C. Berry, L. Melon, S. Bott,

Organometallics **1996**, *15*, 4669–4671.

- [63] T. Hanna, A. Baranger, R. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11363–11364.
- [64] J. R. Pugh, M. R. M. Bruce, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 86–91.
- [65] H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Organometallics* **1987**, 181–186.
- [66] L. C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 365–384.
- [67] K. Tanaka, *Chem. Rec.* **2009**, *9*, 169–186.
- [68] M. R. M. Bruce, E. Megehee, B. P. Sullivan, H. H. Thorp, T. R. O'Toole, A. Downard, J. R. Pugh, T. Meyer, *J. Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4864–4873.
- [69] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *2*, 56–58.
- [70] Y. X. Yang, J. Evans, J. A. Rodriguez, M. G. White, P. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9909.
- [71] Y. Yang, C. A. Mims, D. H. Mei, C. H. F. Peden, C. T. Campbell, *J. Catal.* **2013**, *298*, 10–17.
- [72] S. Gambarotta, S. Gambarotta, F. Arena, F. Arena, C. Floriani, C. Floriani, P. F. Zanazzi, P. F. Zanazzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5082–5092.
- [73] J. C. Tsai, M. a Khan, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1991**, *10*, 29–30.
- [74] K. Tanaka, Y. Kushi, K. Tsuge, K. Toyohara, T. Nishioka, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 120–126.
- [75] U. R. Pokharel, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5883.
- [76] B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10923.
- [77] E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, C. Barra, M. Gonzalez, N. Munoz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez, *J. Am. Chem. Soc.*

1988, *110*, 6596–6598.

- [78] J. M. Manriquez, M. D. Ward, W. M. Reiff, J. C. Calabrese, N. L. Jones, P. J. Carroll, E. E. Bunel, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6182–6193.
- [79] A. Ceccon, A. Bisello, L. Crociani, A. Gambaro, P. Ganis, F. Manoli, S. Santi, A. Venzo, **2000**, *600*, 94–111.
- [80] C. Morales-Verdejo, I. Martínez-Díaz, C. Adams, J. F. Araneda, L. Oehninger, D. Mac-Leod Carey, A. Muñoz-Castro, R. Arratia-Pérez, I. Chávez, J. M. Manriquez, *Polyhedron* **2014**, *69*, 15–24.
- [81] Y. Endo, M. Hasegawa, T. Matsui, H. Yagi, S. Hino, Y. Mazaki, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5608–5611.
- [82] E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez, J. M. Manriquez, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, M. Rivière-Baudet, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3011–3017.
- [83] A. Feddoui, A. El Kadib, P. Rivière, F. Delpech, M. Rivière-Baudet, A. Castel, J. Manriquez, I. Chavez, Y. A. Ito, M. Ahbala, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 233.
- [84] and J. M. M. Mohamed R. Dahrouch, Paul Jara, Loreto Mendez, Yoany Portilla, Diana Abril, Geraldo Alfonso, Ivonne Chavez, *Organometallics* **2001**, *20*, 5591–5597.
- [85] C. Morales-verdejo, L. Oehninger, I. Martínez-díaz, D. M. Carey, R. Arratia-pérez, I. Chávez, J. Manuel, *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *394*, 132–139.
- [86] C. Adams, C. Morales-Verdejo, V. Morales, D. MacLeod-Carey, J. M. Manriquez, I. Chávez, A. Muñoz-Castro, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 784–791.
- [87] A. Ceccon, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, A. Gambaro, S. Santi, A. Venzo, *Inorganica Chim. Acta* **1993**, *204*, 15–26.
- [88] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Science* **2010**, *327*, 313–5.

- [89] D. D. Perrin, W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, **2009**.
- [90] and D. J. F. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, **2009**.
- [91] A. D. Becke, *J. Chem. Phys* **1993**, *98*, 5648.
- [92] a. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [93] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [94] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [95] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- [96] V. a. Rassolov, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- [97] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43–54.
- [98] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2096.
- [99] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. a Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. a Dixon, et al., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953.
- [100] L. . Somerville, C. F. H. Allen, *Org. Synth.* **1933**, *2*, 12.
- [101] A. T. BLOMQUIST, R. E. STAHL, Y. C. MEINWALD, B. H. SMITH, **1961**, *26*, 1687–1691.
- [102] P. W. Clutterbuck, H. S. Raper, *A STUDY Oxid. AMMONIUM SALTS Norm. Satur. Fat. ACIDS ITS Biol. SIGNIFICANCE.* **1925**, 385–396.
- [103] A. D. Cort, L. Mandolini, **1980**, 3923–3925.
- [104] F. A. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer, *Inorganica Chim. Acta* **1986**, *120*, 153–157.
- [105] J. Chatt, M. Vananzi, L, *J. Chem. Soc* **1957**, 4735–4741.
- [106] P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1843–1852.
- [107] J. J. Li, *Name Reactions. A Collection of Detailed Mechanisms and*

Synthetic Applications, 2014.

- [108] J. C. W. Evans, C. F. H. Allen, *Org. Synth.* **2003**, 2, 264.
- [109] E. Horning, D. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1036–1037.
- [110] P. W. Clutterbuck, H. S. Raper, *Biochem. J.* **1925**, 19, 385–396.
- [111] A. T. Blomquist, R. E. Stahl, Y. C. Meinwald, B. H. Smith, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1687 – 1691.
- [112] E. L. Martin, in *Org. React.*, **2011**.
- [113] E. Vedejs, in *Org. React.*, **2011**.
- [114] B. S. Furniss, A. J. HannaFord, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *VOGEL'S Textbook of Practical Organic Chemistry*, **1989**.
- [115] H. Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3301–3303.
- [116] H. Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2487–2488.
- [117] Horsley, in *Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, **1973**.
- [118] R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, D83.
- [119] J. J. Bloomfield, D. C. Owsley, J. M. Nelke, *Org. React.* **2011**, 299 – 311.
- [120] S. M. McElvain, **1948**, p. 258.
- [121] M. B. Rubin, S. Migdal, S. Speiser, M. Kaftory, *Isr. J. Chem.* **1985**, 25.
- [122] D. A. Dickman, A. I. Meyers, G. A. Smith, R. E. Gawley, *Org. Synth.* **1985**, 63, 136.
- [123] R. K. Crossland, K. L. Servis, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3195–3196.
- [124] A. Muñoz-Castro, D. Mac-Leod Carey, C. Morales-Verdejo, I. Chávez, J. M. Manríquez, R. Arratia-Pérez, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4175–4178.
- [125] X. Zarate, E. Schott, E. Bunel, J. M. Manríquez, I. Chávez, **2017**, 2017.
- [126] C. C. W. Bell, C. Eigenbrot, C. Pierpont, J. Robbins, J. Smart., *Organometallics* **1987**, 6, 266.
- [127] S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1996**, 15, 3483.
- [128] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637.
- [129] K. Hafner, B. Stowasser, H. P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Bohm, H. J. Lindner., *Angew. Chem.* **1986**, 25, 630.

- [130] P. Roussel, D. Cary, S. Barlow, J. C. Green, F. Varret, D. O'Hare, *Organometallics* **2000**, *19*, 1071.
- [131] C. Gellini, C. Cardini, P. Salvi, G. Marconi, K. Hafner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1286.
- [132] D. L. Dubois, A. Miedanerlt, R. C. Haltiwangert, *J. Amercian Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8753–8764.
- [133] J. Schneider, H. Jia, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2036.
- [134] A. Juris, S. Campagna, I. Bidd, J. M. Lehn, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4007–4011.
- [135] S. C. Jones, T. Hascall, S. Barlow, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11610–11611.
- [136] S. V. C. Vummaleti, G. Talarico, S. P. Nolan, L. Cavallo, A. Poater, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 19–23.
- [137] D. H. Gibson, J. M. Mehta, M. Ye, J. F. Richardson, M. S. Mashuta, *Organometallics* **1994**, *13*, 1070–1072.
- [138] J. M. Smieja, M. D. Sampson, K. a. Grice, E. E. Benson, J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2484–2491.
- [139] S. M., Tetrick, A. R. Cutler, **1999**, 1741–1746.
- [140] E. S. Wiedner, A. M. Appel, **2014**.
- [141] J. C. CANALES, A. CARREÑO, D. OYARZÚN, J. M. MANRÍQUEZ, I. CHÁVEZ, *J. Chil. Chem. Soc.* **2017**, *4*, 3765–3771.
- [142] A. Paparo, J. Okuda, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 136–149.
- [143] J. Mascetti, M. Tranquille, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2177.
- [144] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. a. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537.
- [145] S. V. C. Vummaleti, G. Talarico, S. P. Nolan, L. Cavallo, A. Poater, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4653–4657.
- [146] K. Koike, D. C. Grills, Y. Tamaki, E. Fujita, K. Okubo, Y. Yamazaki, M. Saigo, T. Mukuta, K. Onda, O. Ishitani, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2961–2974.

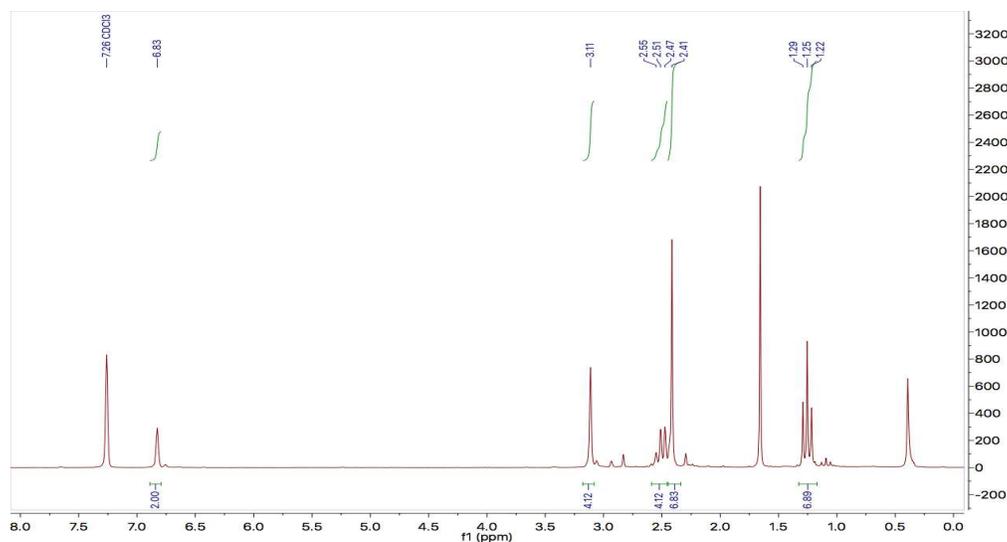
- [147] A. Taheri, N. D. Loewen, D. B. Cluff, L. A. Berben, *Organometallics* **2018**, *37*, 1087–1091.
- [148] T. Personality, R. Steinmayr, A. F. Weidinger, A. Wigfield, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *336*, 78–95.

Anexos

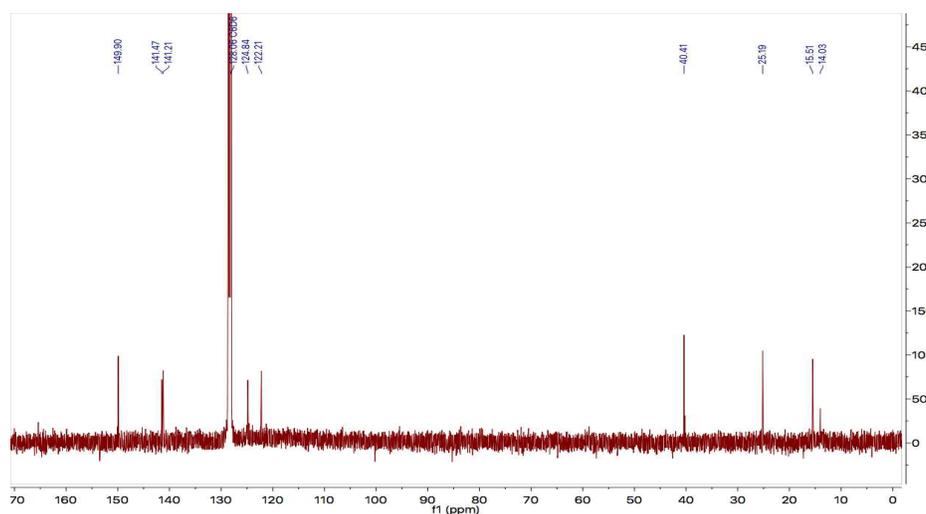


Tabla Desplazamientos químicos ppm de ^1H RMN para el ligando s-indaceno.

Grupos	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{C}_{(1,5)\text{-H}}$	$\text{CH}_3\text{-C}_{(4,8)}$	$\text{C}_{(3,7)\text{-H}_2}$
s-Indaceno	1,25	2,51	3,11	2,41	6,83

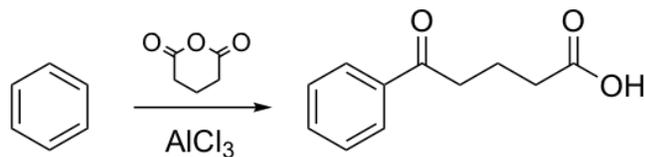


^1H RMN s-indaceno

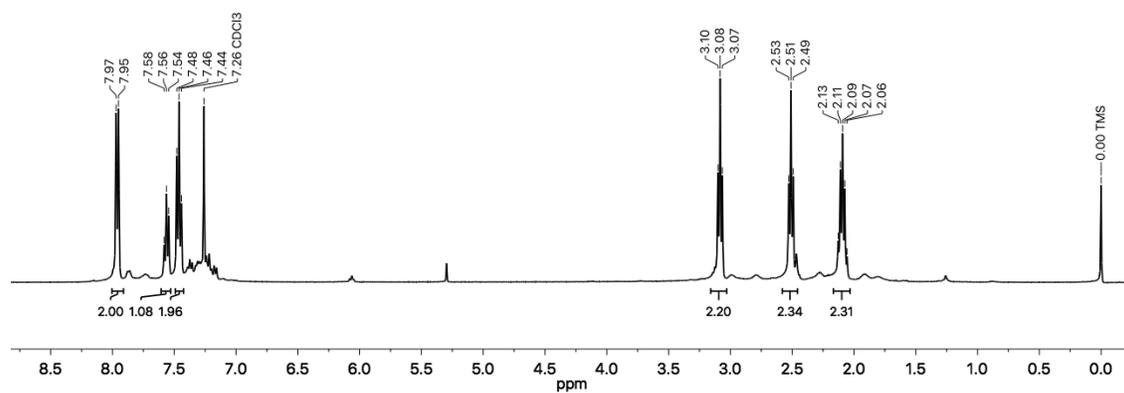


^{13}C RMN s-indaceno

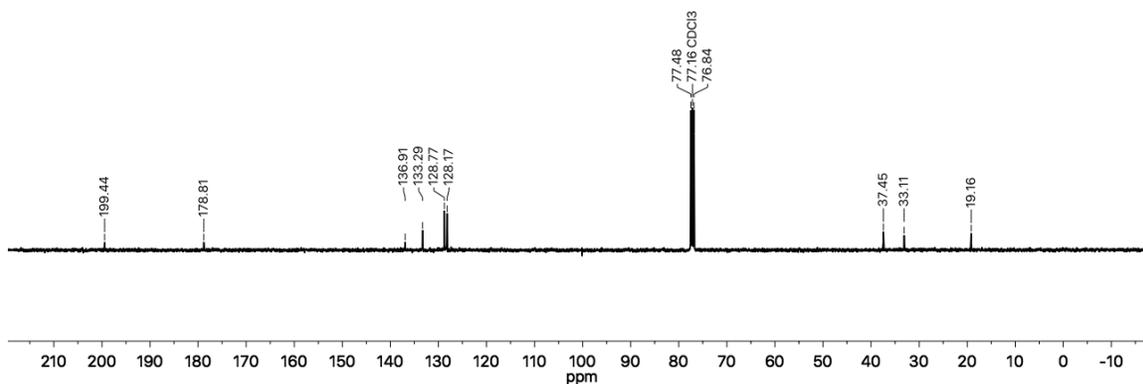
Síntesis de ácido 5-fenil-5-oxopentanoico^[50]



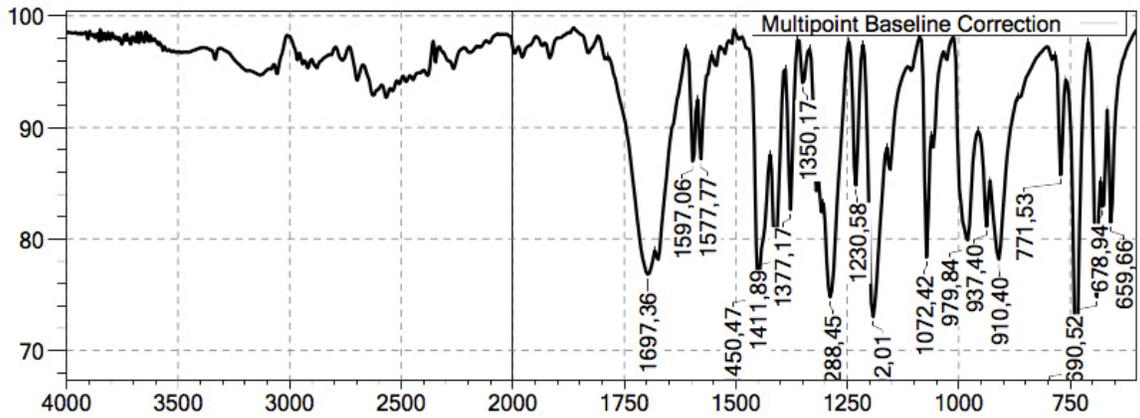
L2



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K)

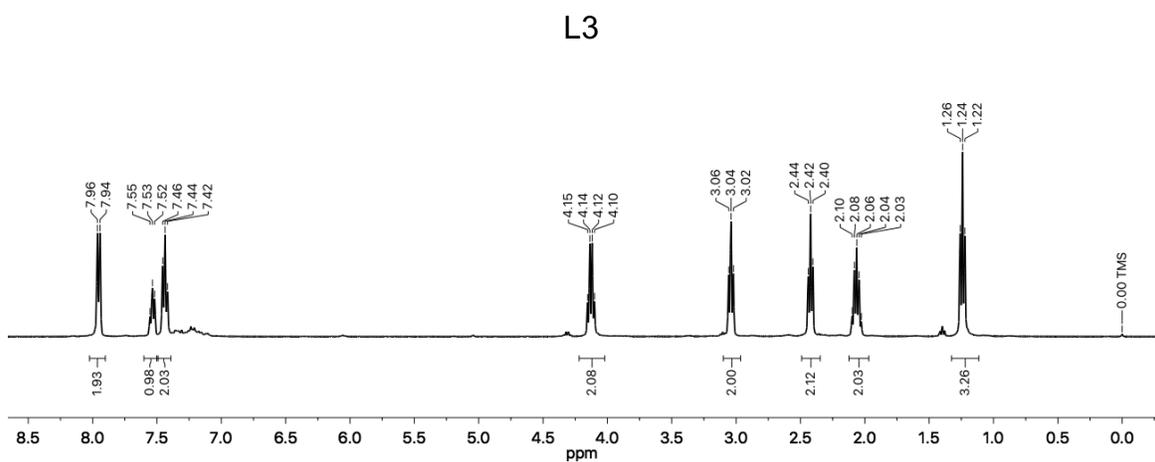
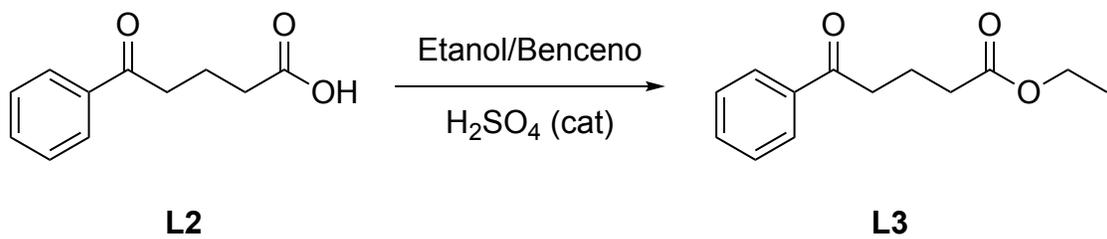


$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K)

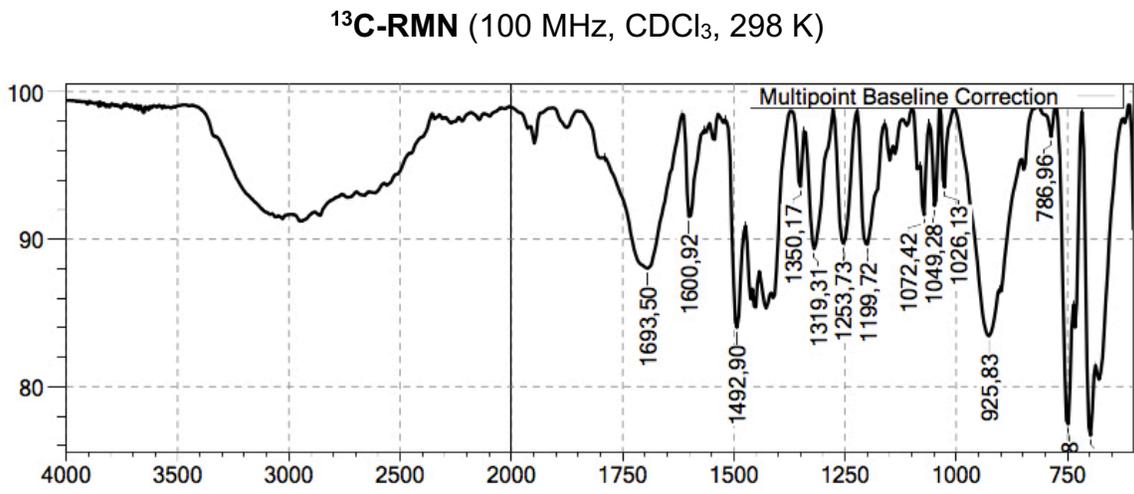
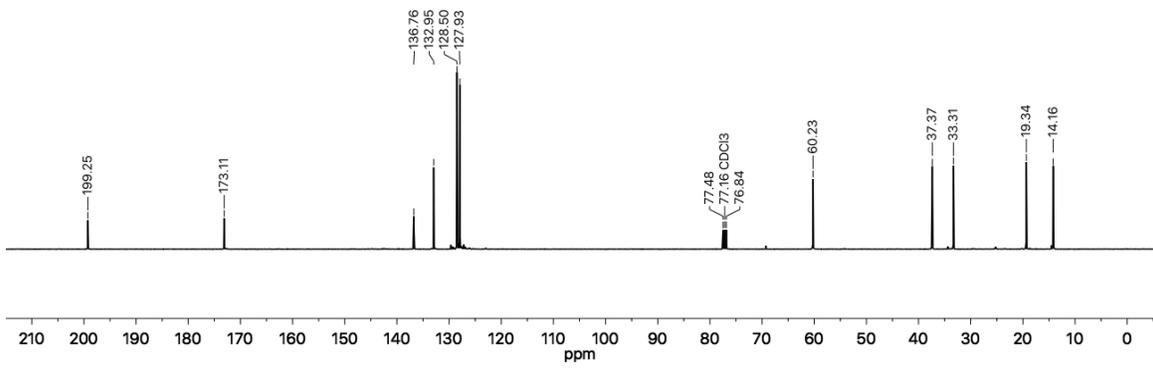


Espectro infrarrojo del ácido 5-fenil-5-oxopentanoico (L2)

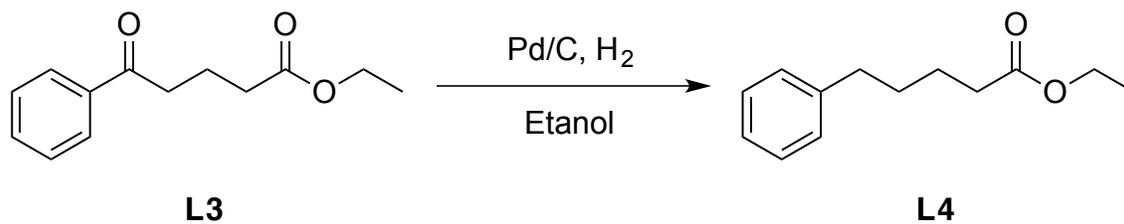
Síntesis de 5-fenil-5-oxopentanoato de etilo^[51]



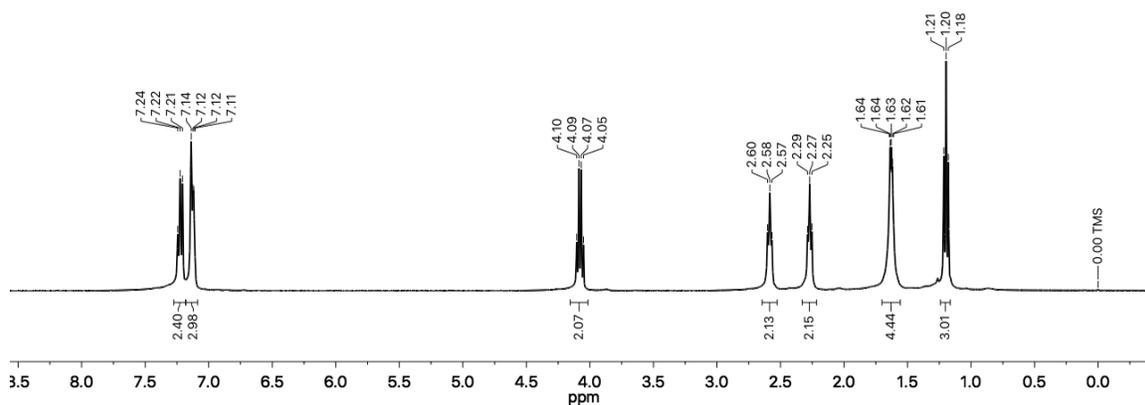
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K)



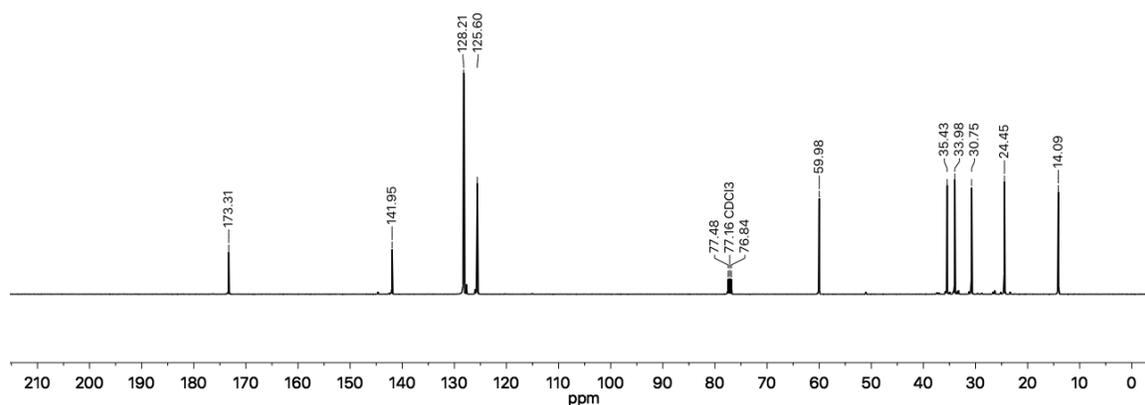
Síntesis de 5-fenilpentanoato de etilo^[52]



L4

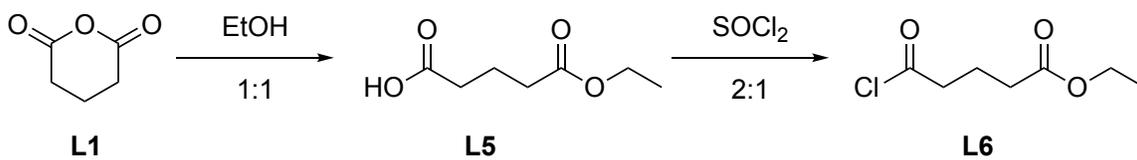


¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K)

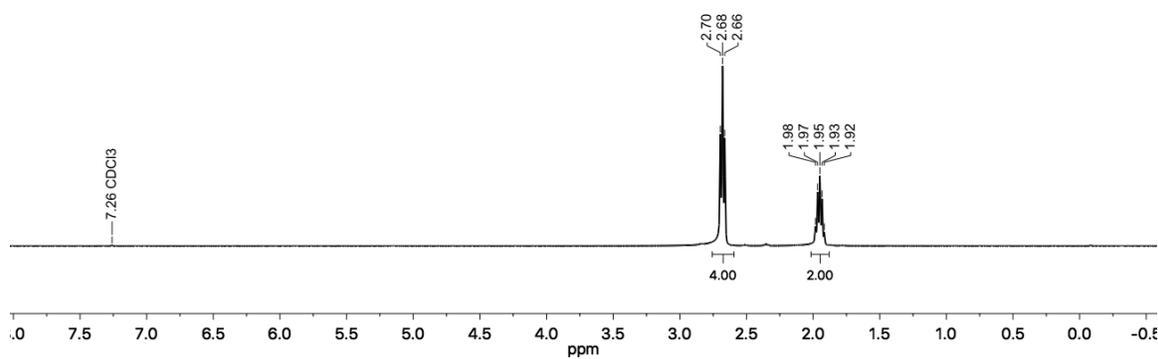


¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K)

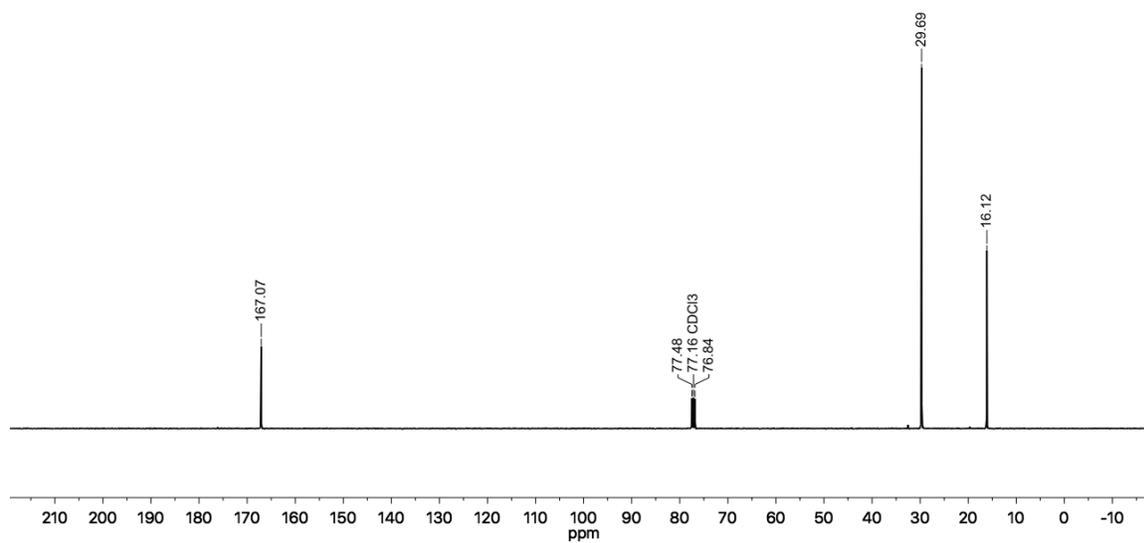
Síntesis de 5-cloro-5-oxopentanoato de etilo^[53]



L1

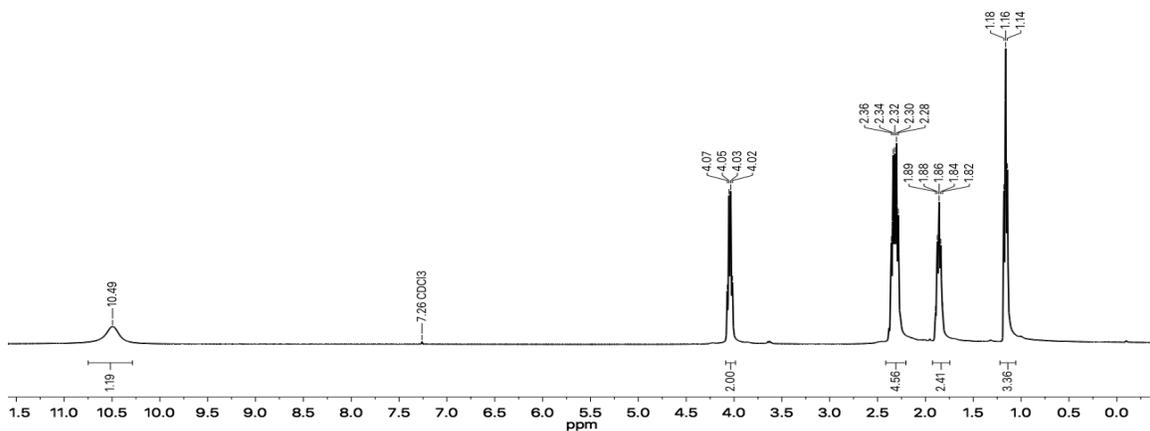


¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K)

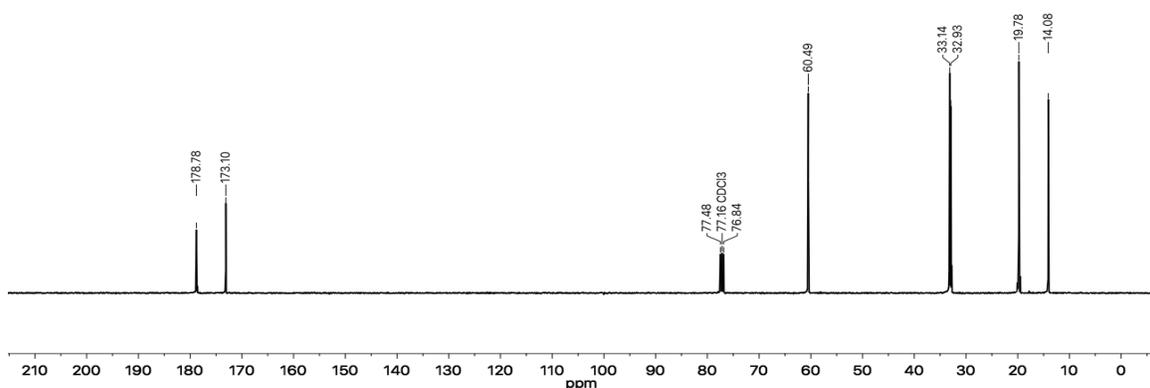


¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K)

L5

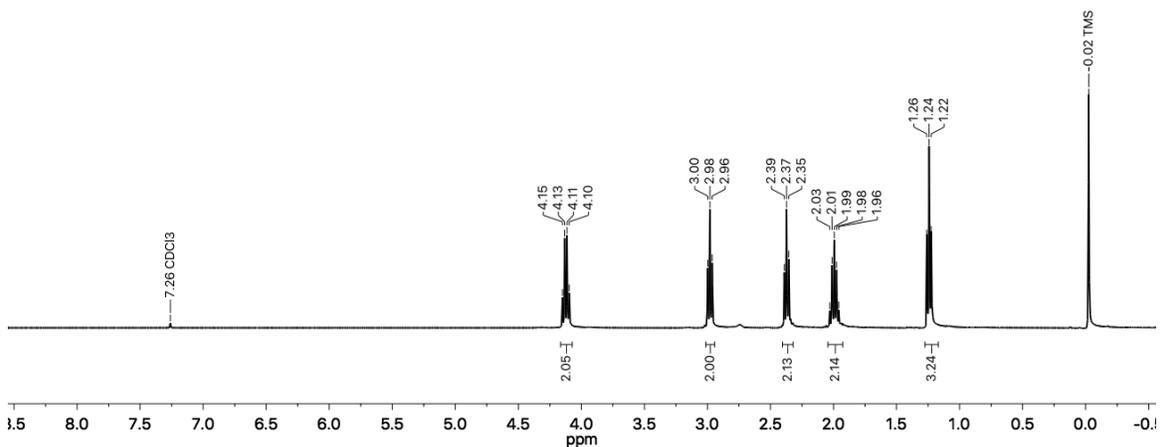


¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K)

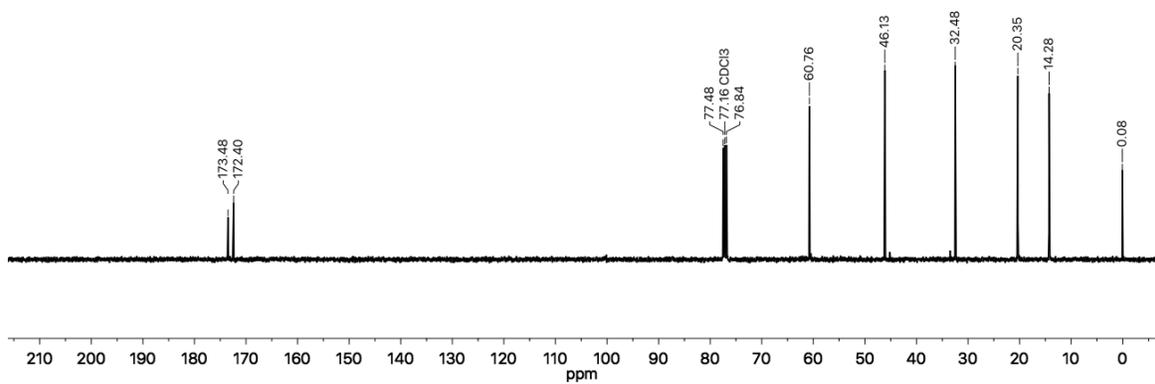


¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K)

L6

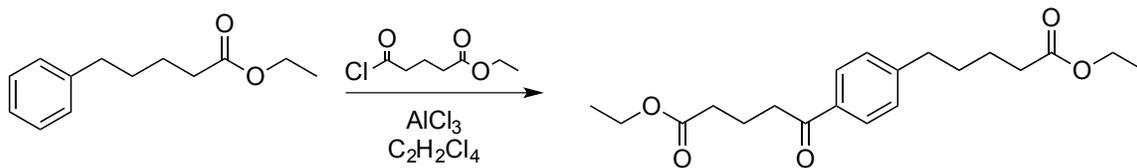


¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K)



¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K)

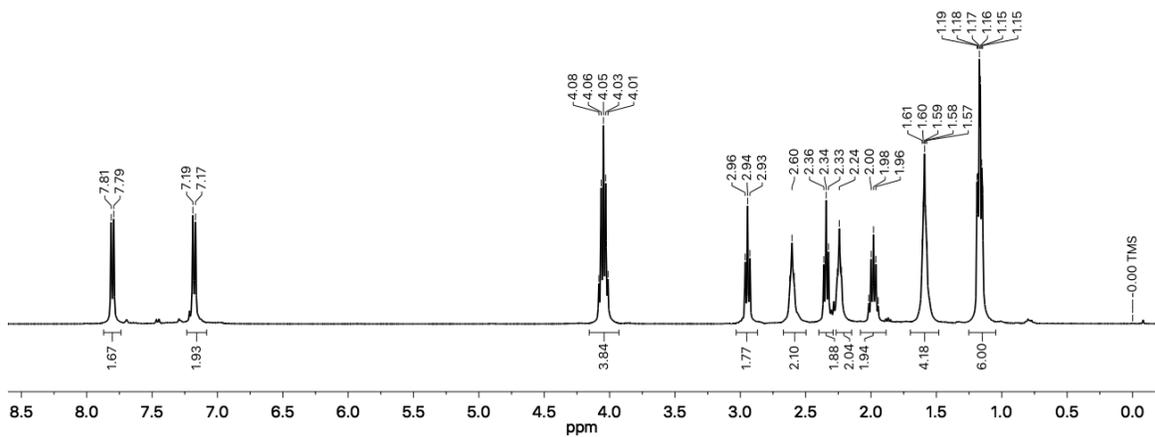
Síntesis de 5-(4-(5-etoxi-5-oxopentil)fenil)-5-oxopentanoato^[54]



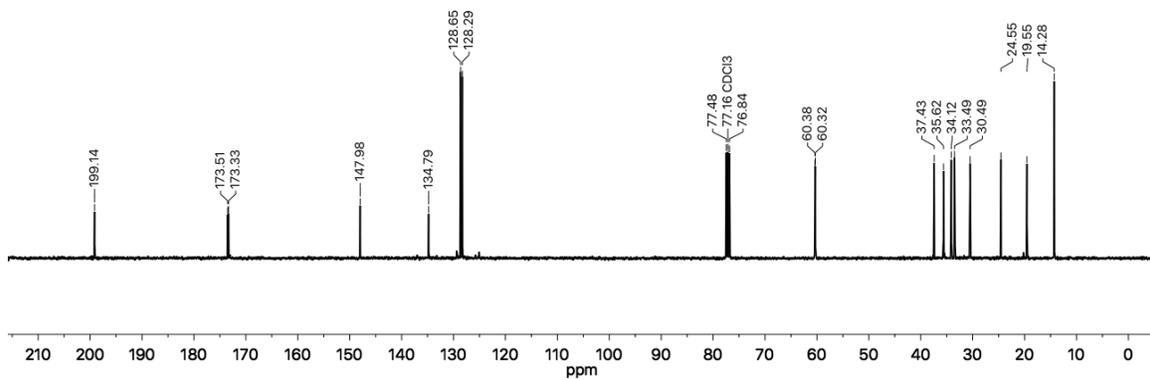
L4

L7

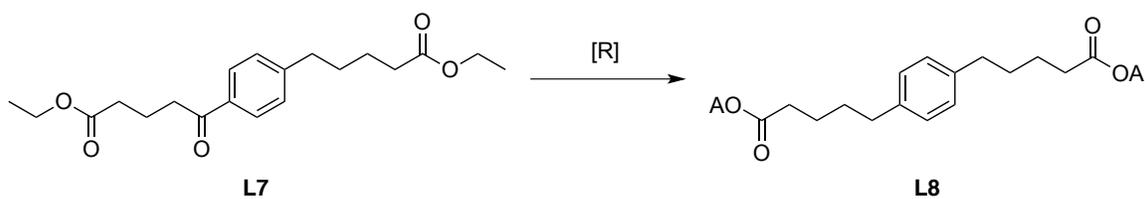
L7



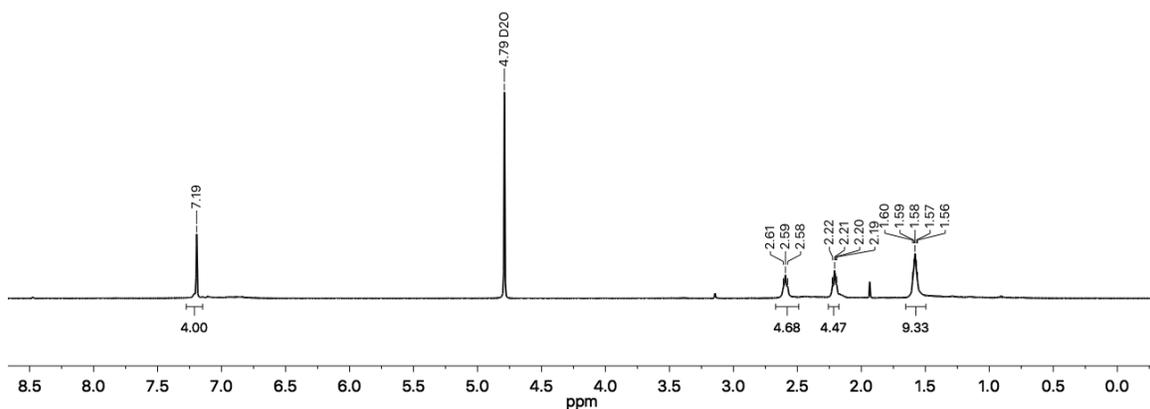
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K)

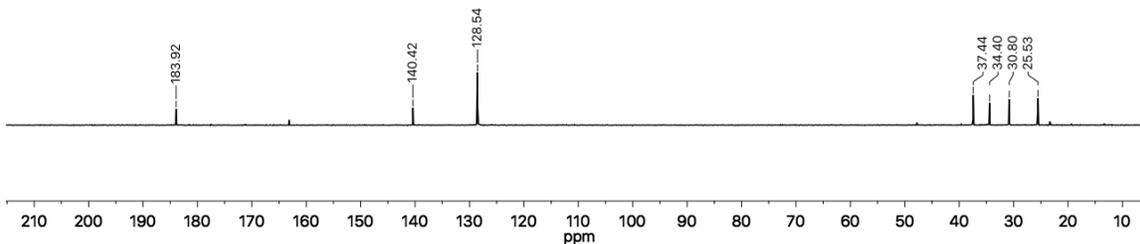


Síntesis de ácido 5-5'-(1,4-fenilen)dipentanoico

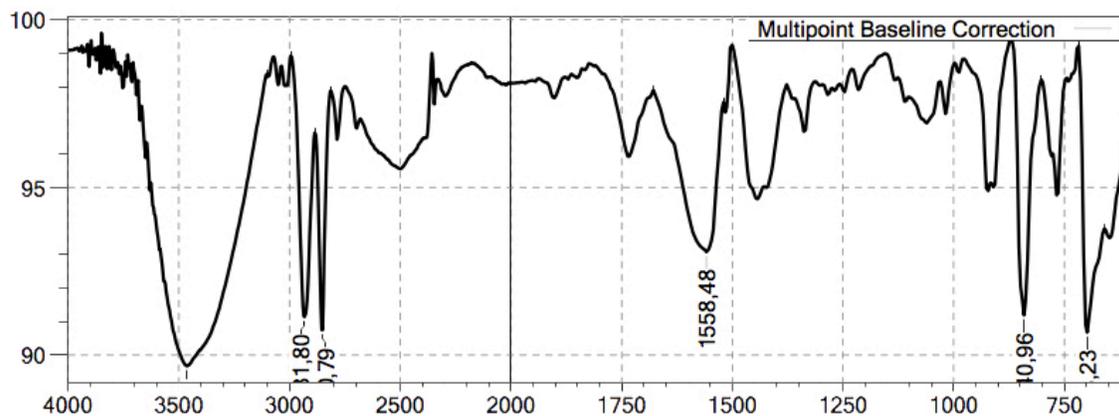


L8



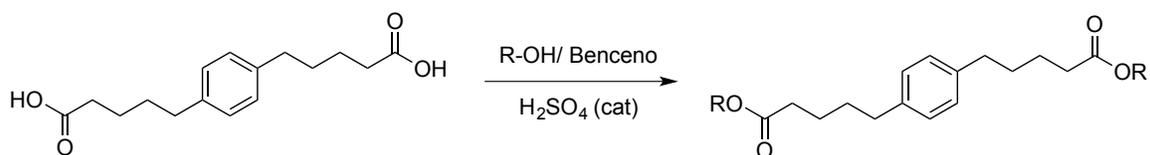


^{13}C -RMN (100 MHz, D_2O , 298 K)



Espectro infrarrojo de ácido 5-5'-(1,4-fenilén)dipentanoico (L8).

Síntesis de 5,5'-(1,4-fenilén)dipentanoato de alquilo^[51]

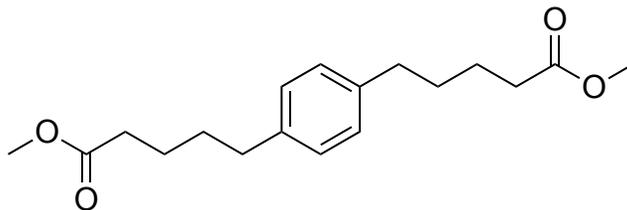


L8

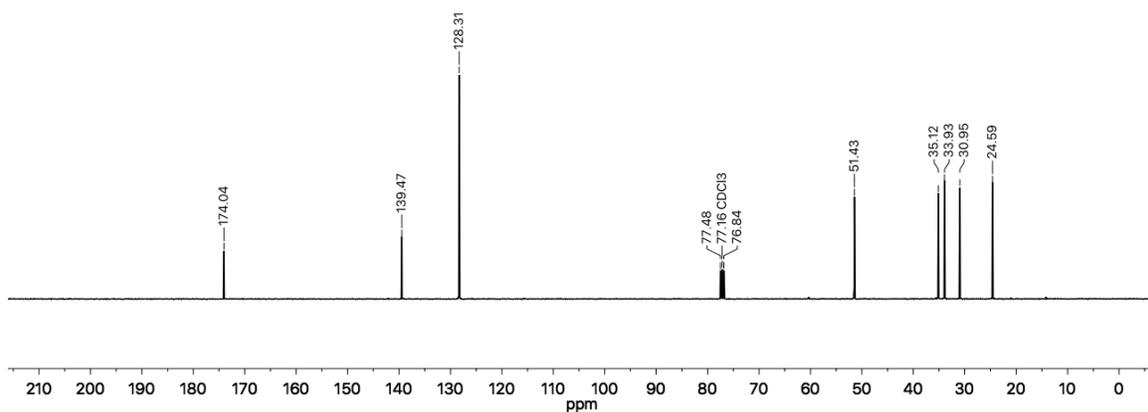
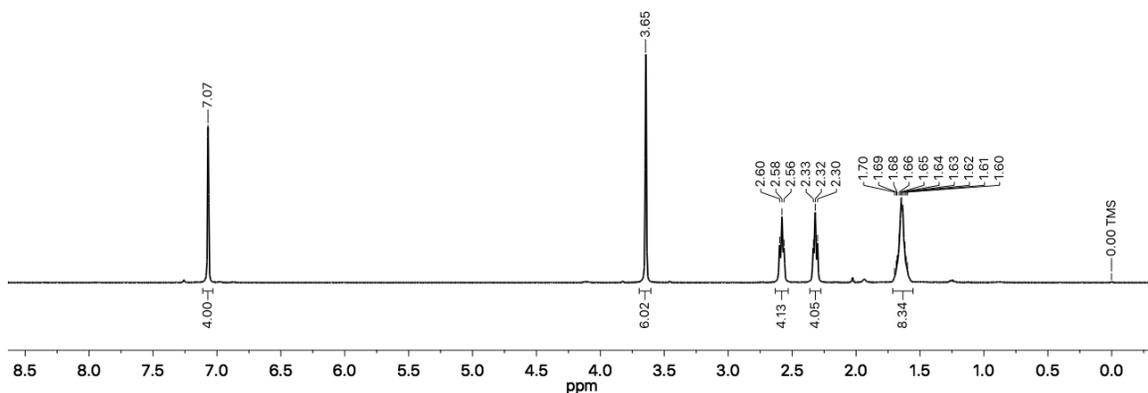
L9 R = -CH₃ (H8-C8)

L9a R = -CH₂CH₃ (H8-C8 ; H9-C9)

5,5'-(1,4-fenilén)dipentanoato de dimetilo

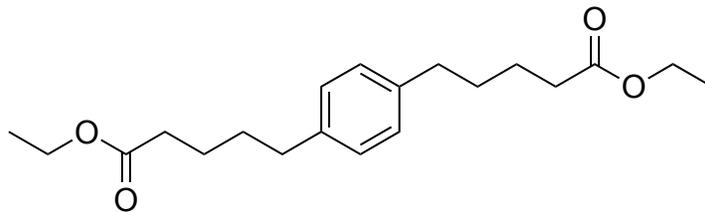


L9: R = -CH₃ (H8-C8)

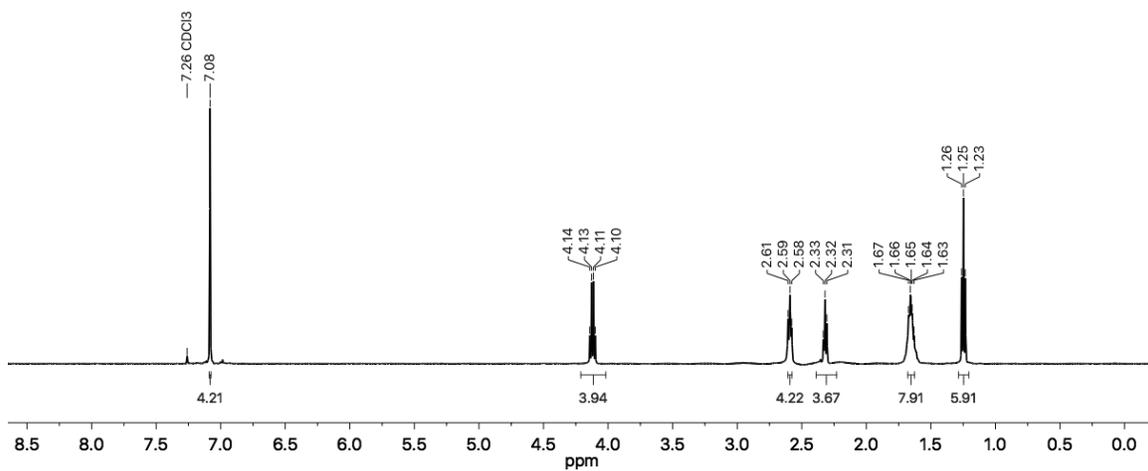


¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K)

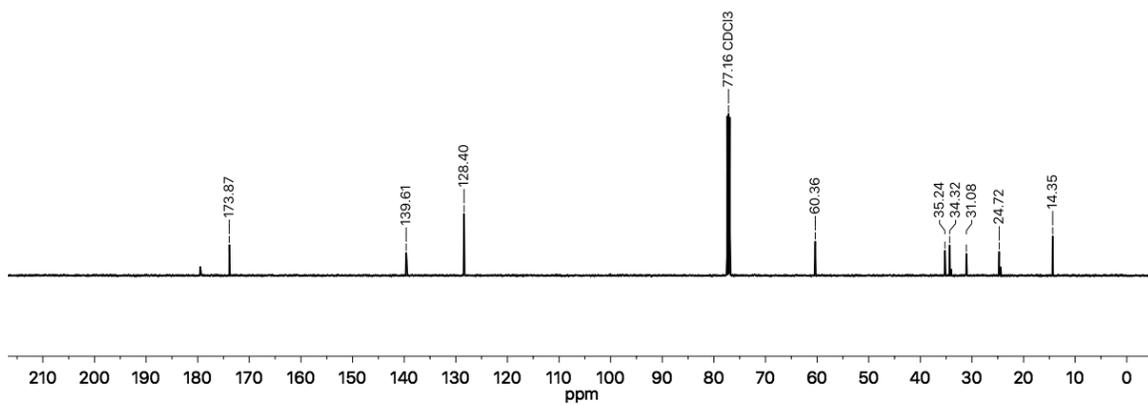
5,5'-(1,4-phenylene)dipentanoato de dietilo



L9a: R = -CH₂CH₃ (H8-C8 ; H9-C9)

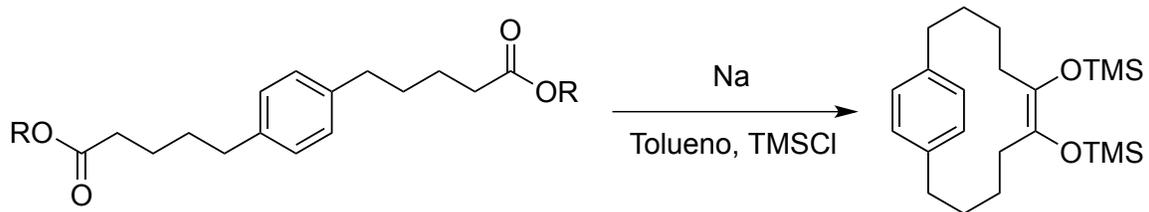


¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K)



¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K)

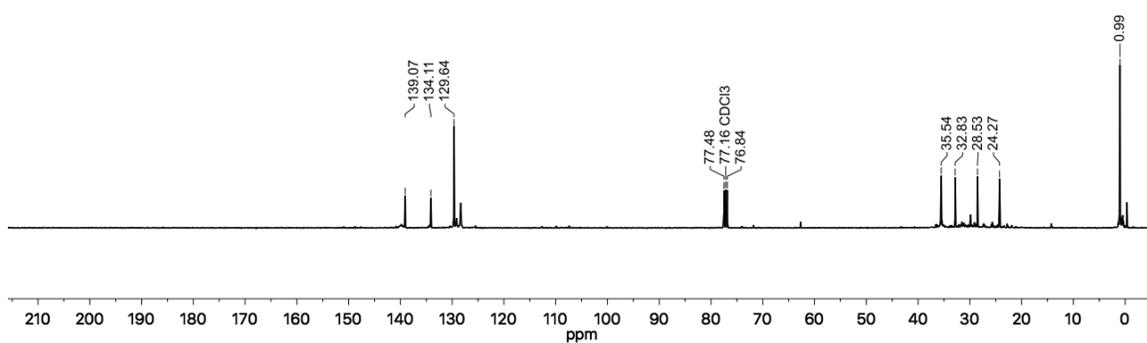
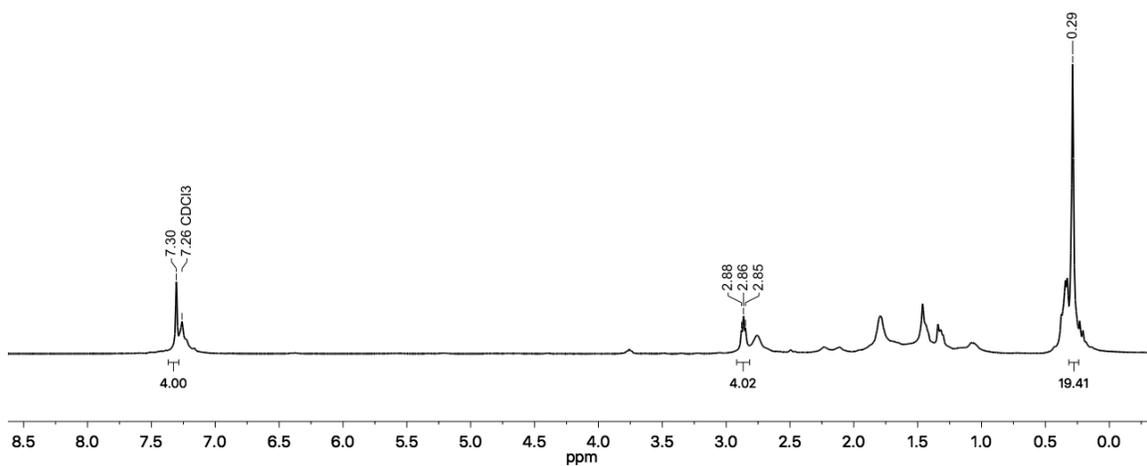
Síntesis de 6,7-bis((trimetilsilil)oxi)-1(1,4)bencenociclundecafan-6-eno^[65]



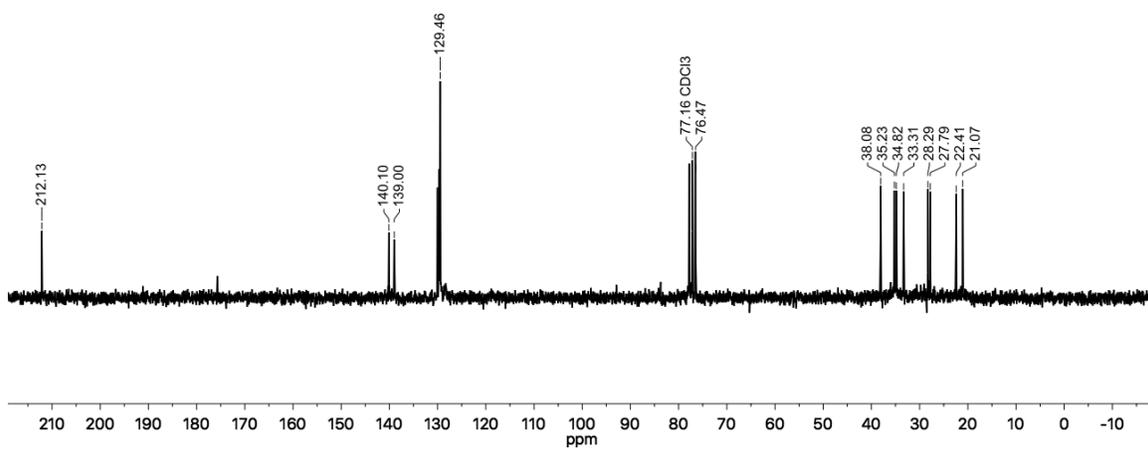
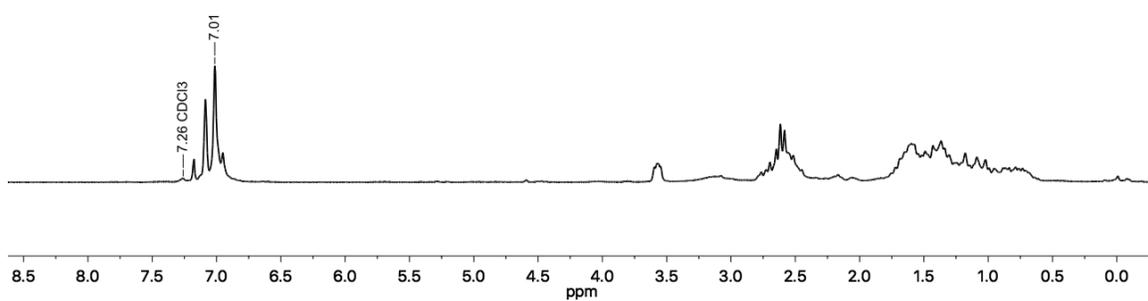
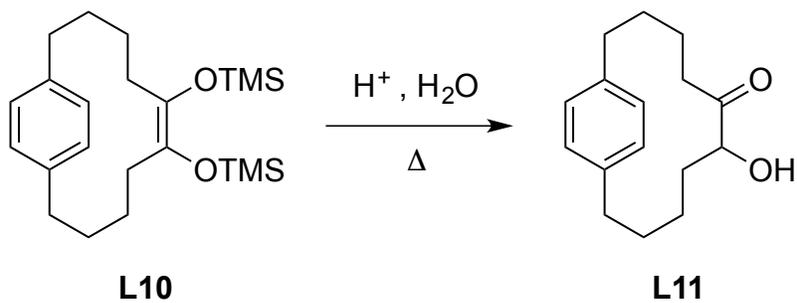
L9 R = -CH₃ (H8-C8)

L9a R = -CH₂CH₃ (H8-C8 ; H9-C9)

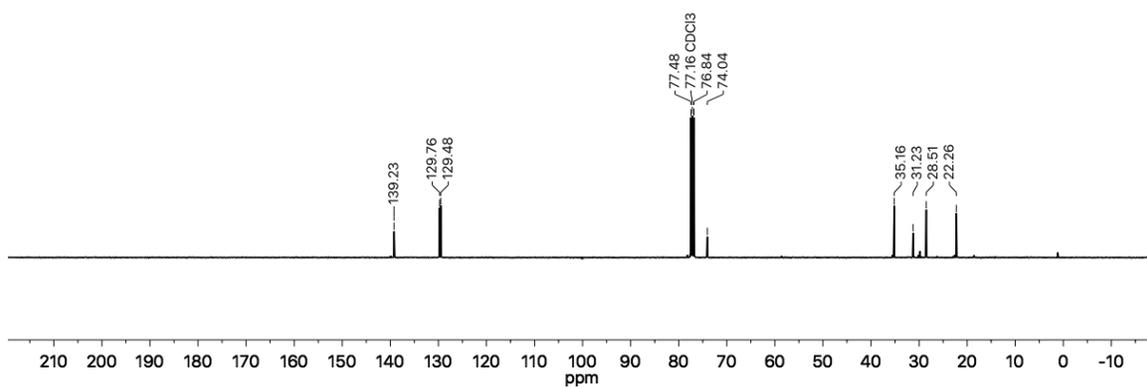
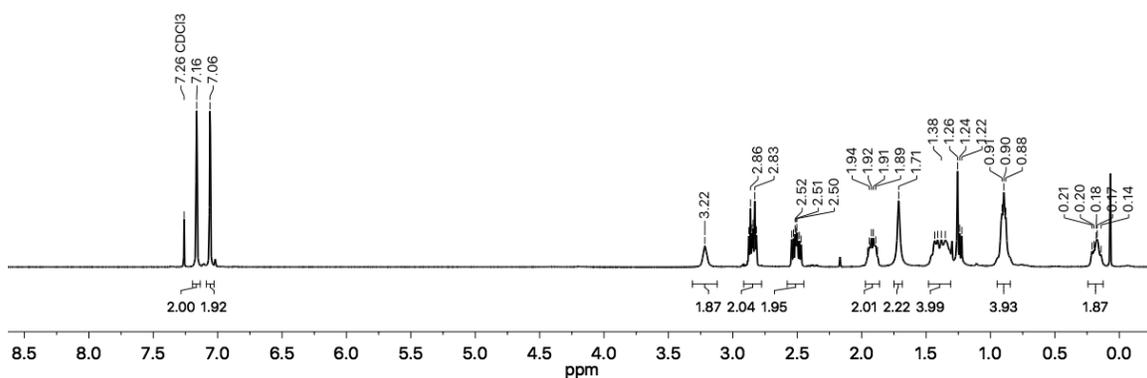
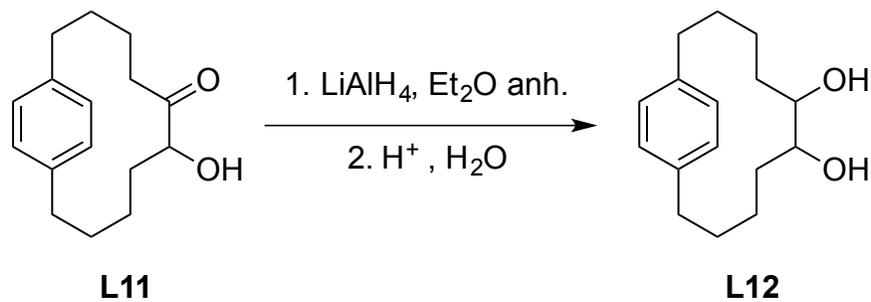
10



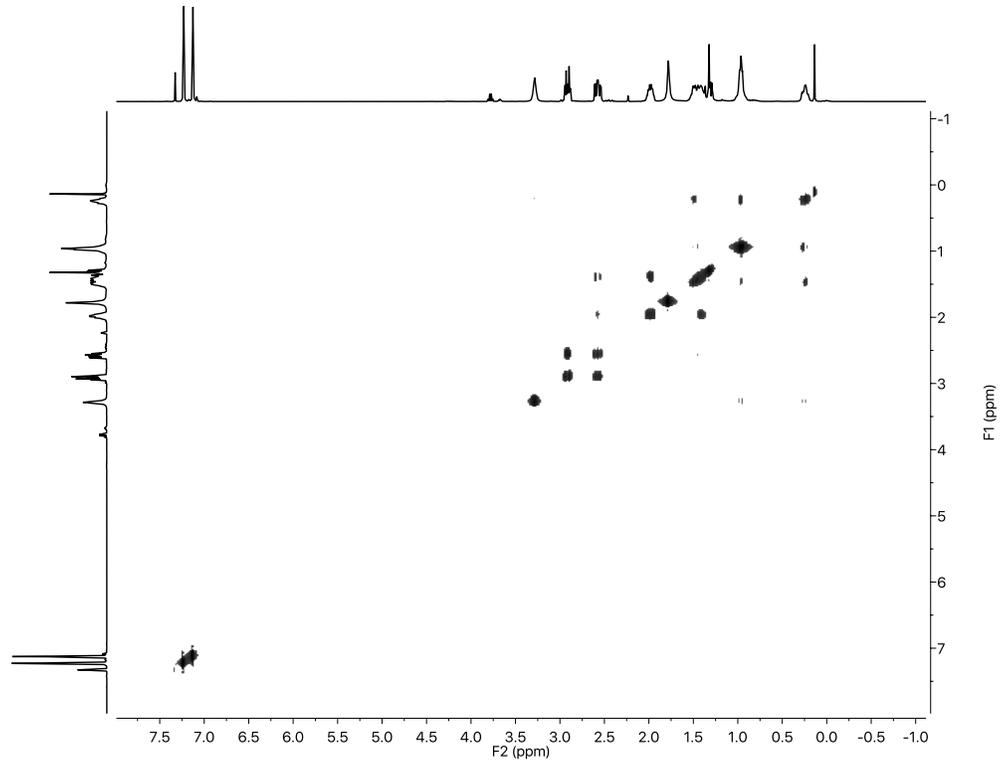
Síntesis de 7-hidroxi-1(1,4)-bencenocicloudecafan-6-ona^[66]



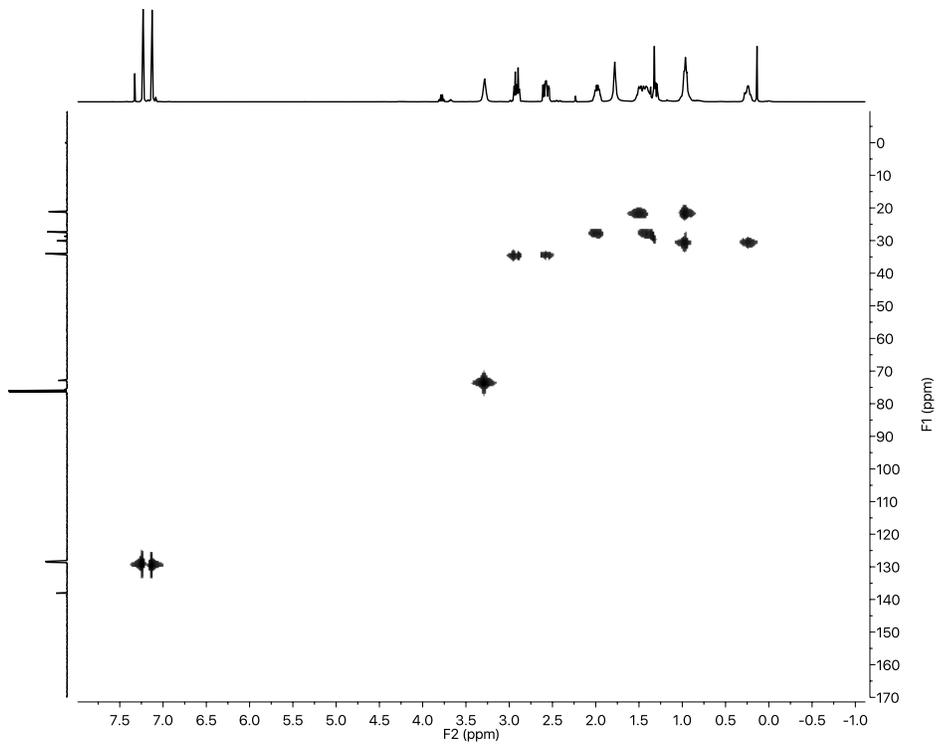
Síntesis de 1(1,4)-bencenocicloudECAfano-6,7-diol^[68]



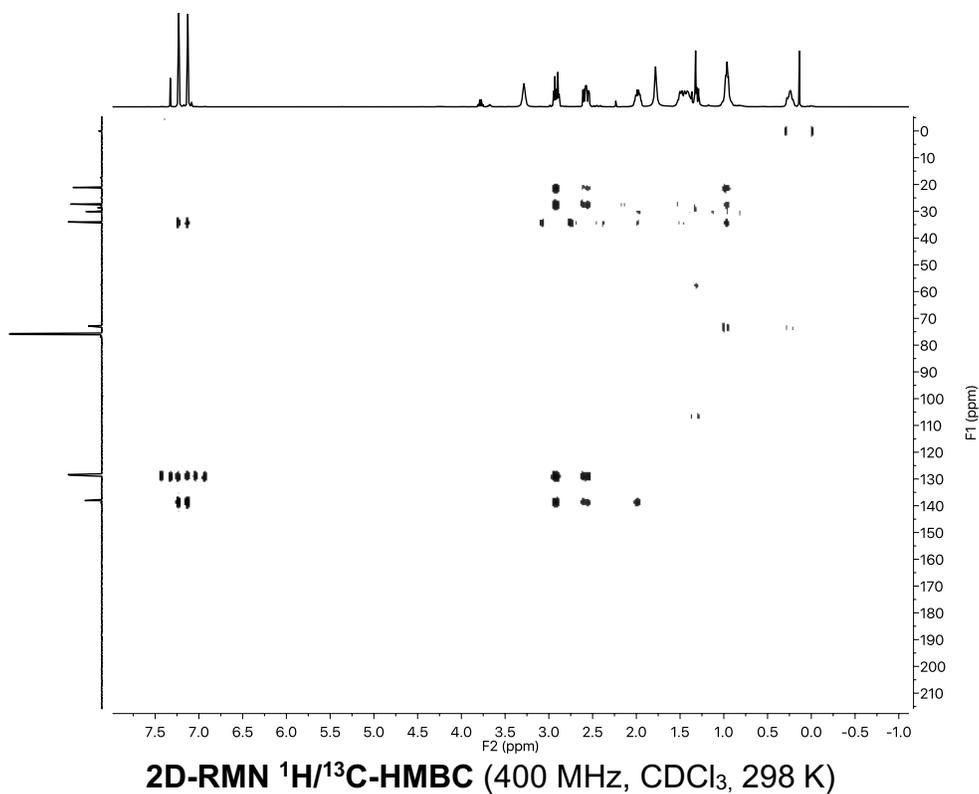
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K)



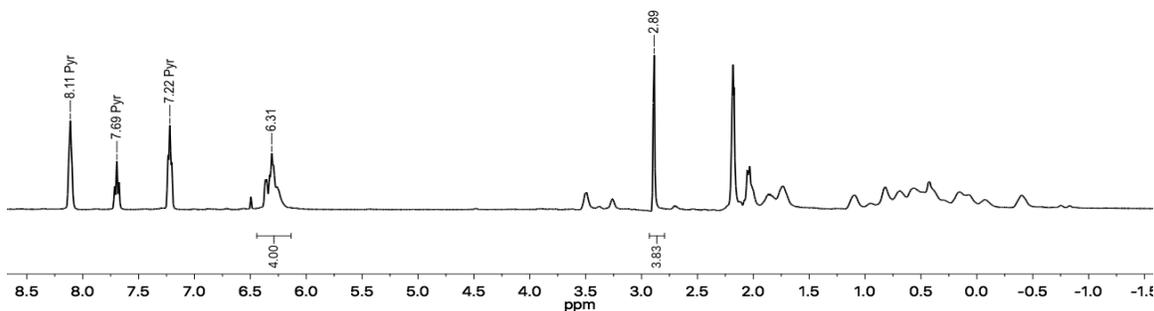
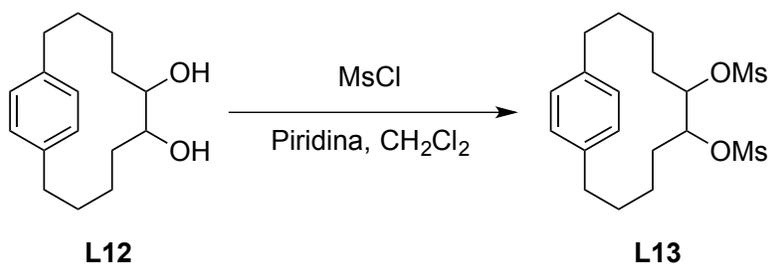
2D-RMN $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY (400 MHz, CDCl_3 , 298 K)

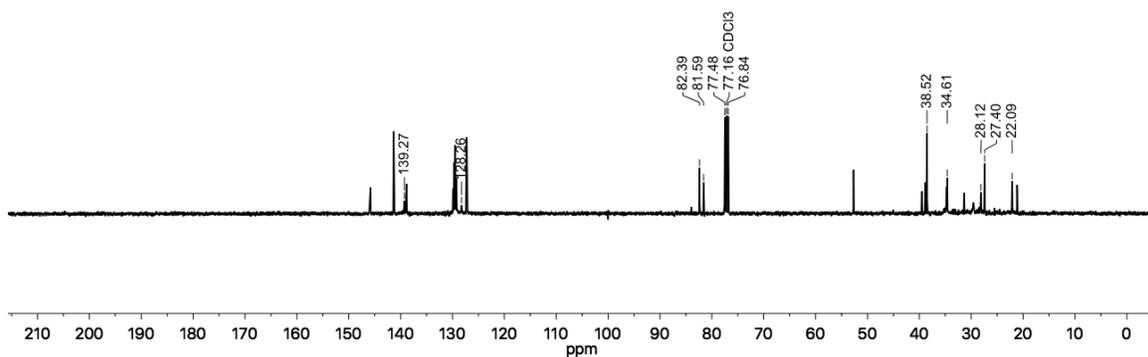


2D-RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC (400 MHz, CDCl_3 , 298 K)



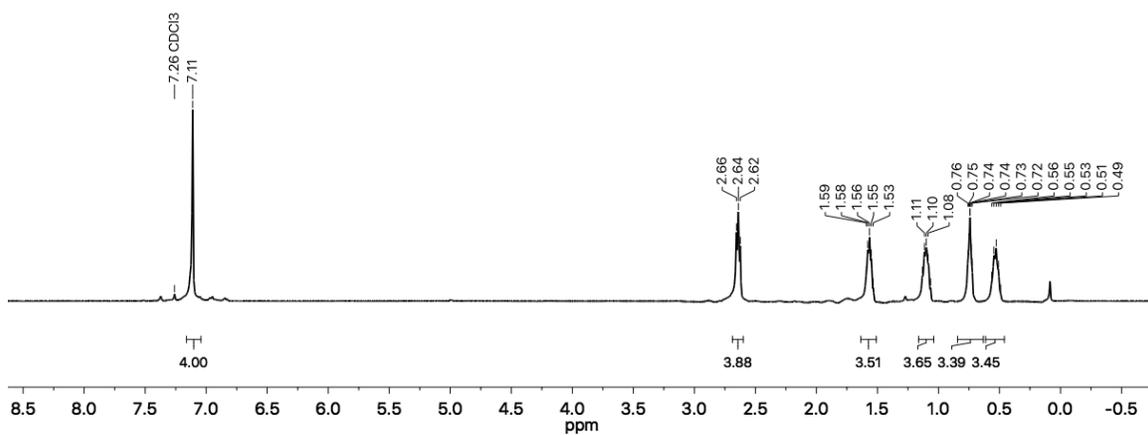
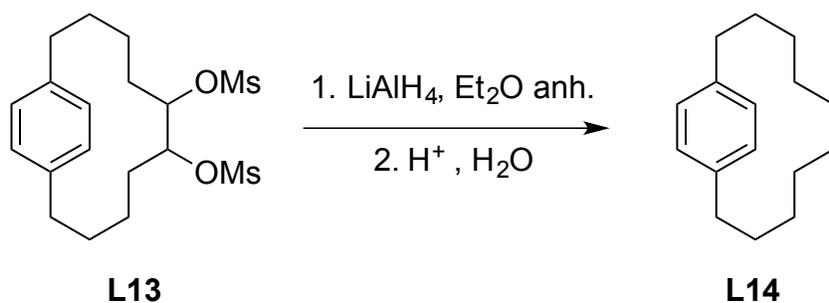
Síntesis de 1(1,4)-bencenocicoundecafano-6,7-diil dimetanosulfonato^[69]



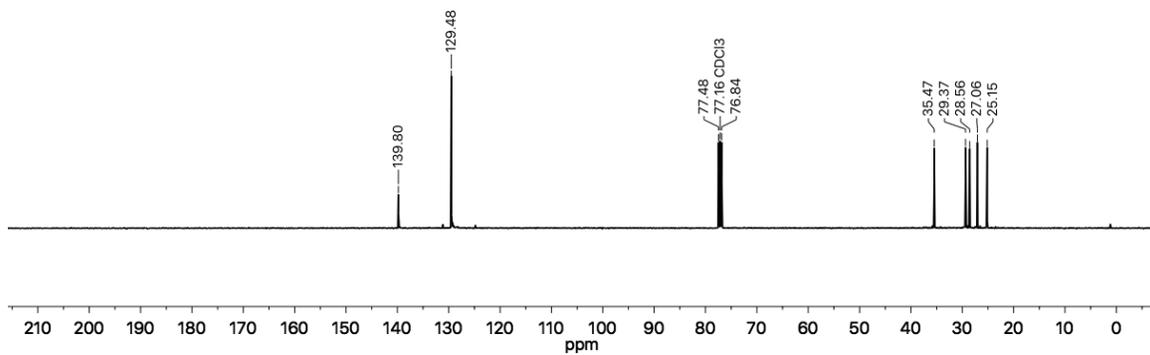


¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K)

Síntesis de 1(1,4)-bencenociclundecafano^[68] [10]paraciclofano

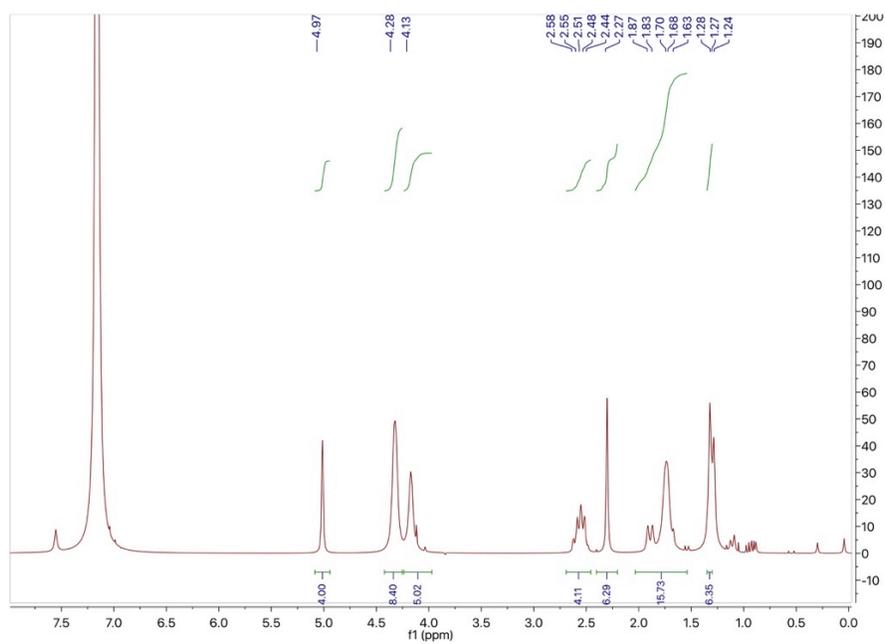


¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K)

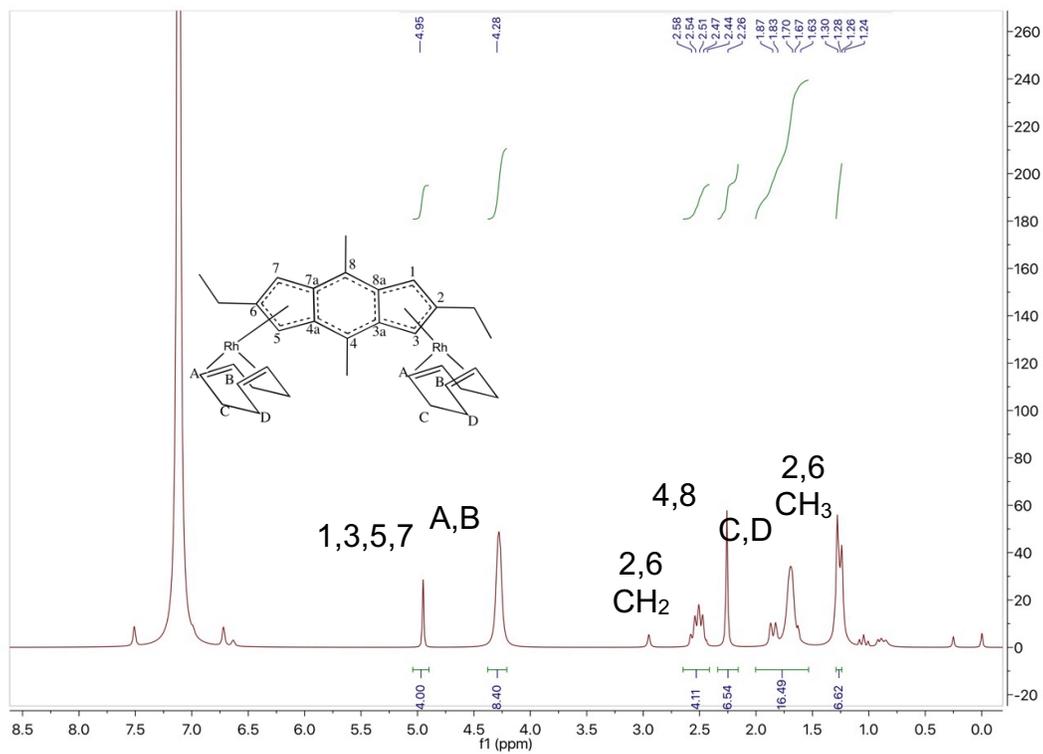


$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K)

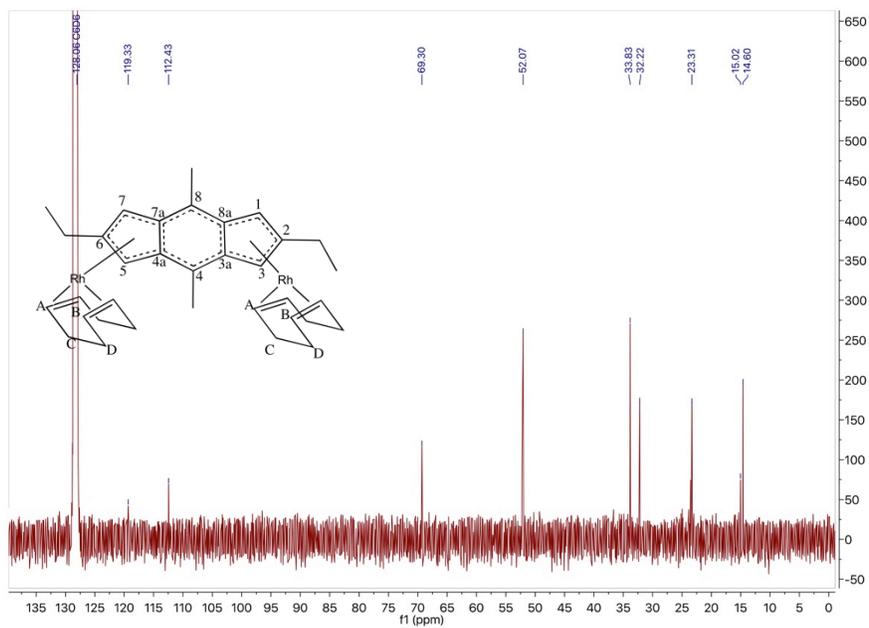
Complejo [(COD)Rh-s-1c-Rh(COD)].



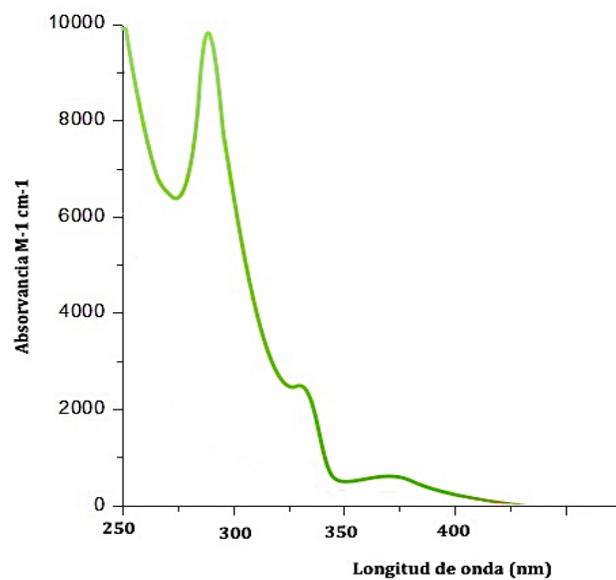
$^1\text{H-RMN}$ para la mezcla del complejo [(COD)Rh-s-1c-Rh(COD)].



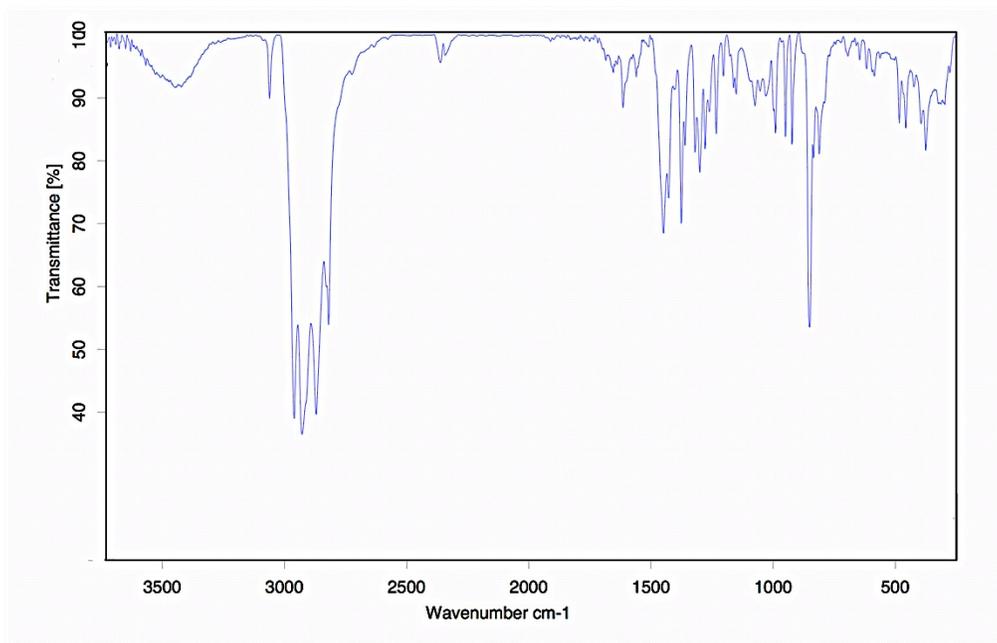
$^1\text{H-NMR}$ para el isómero *syn* del complejo $[(\text{COD})\text{Rh-s-Ic-Rh}(\text{COD})]$.



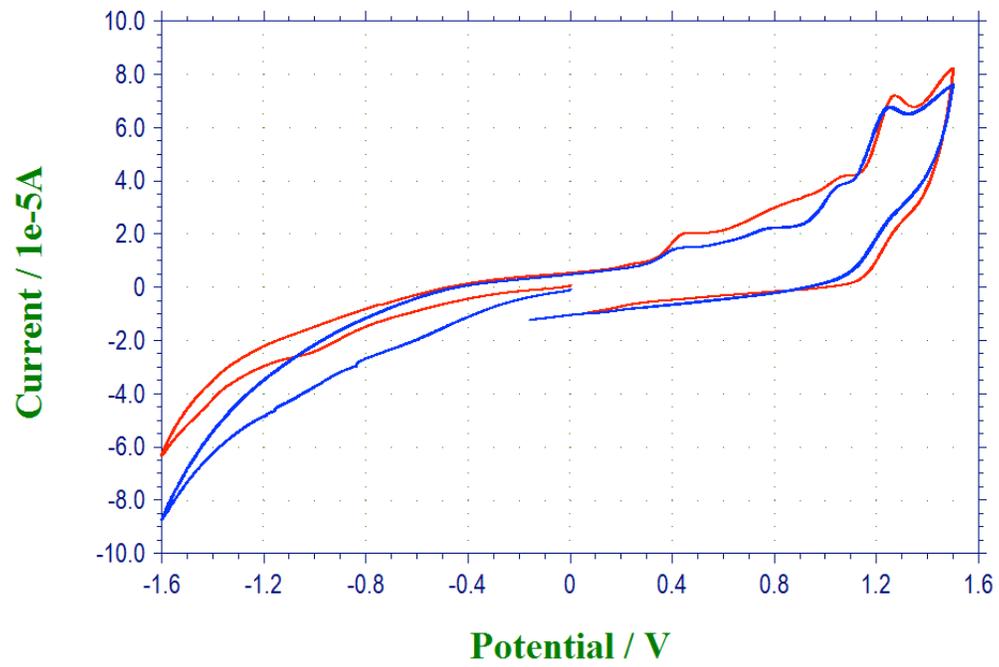
$^{13}\text{C-NMR}$ del complejo *syn* $[(\text{COD})\text{Rh-s-Ic-Rh}(\text{COD})]$.



Uv-Vis complejo syn [(COD)Rh-s-lc-Rh(COD)] en THF a 25°C.

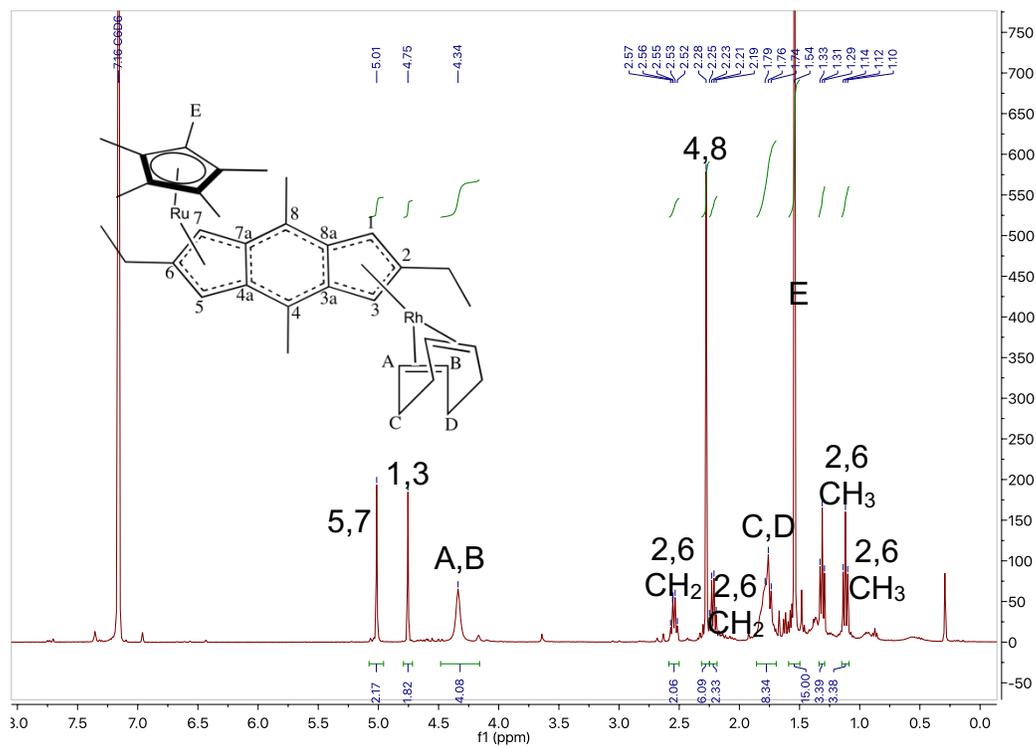


FT-IR del complejo syn [(COD)Rh-s-lc-Rh(COD)].

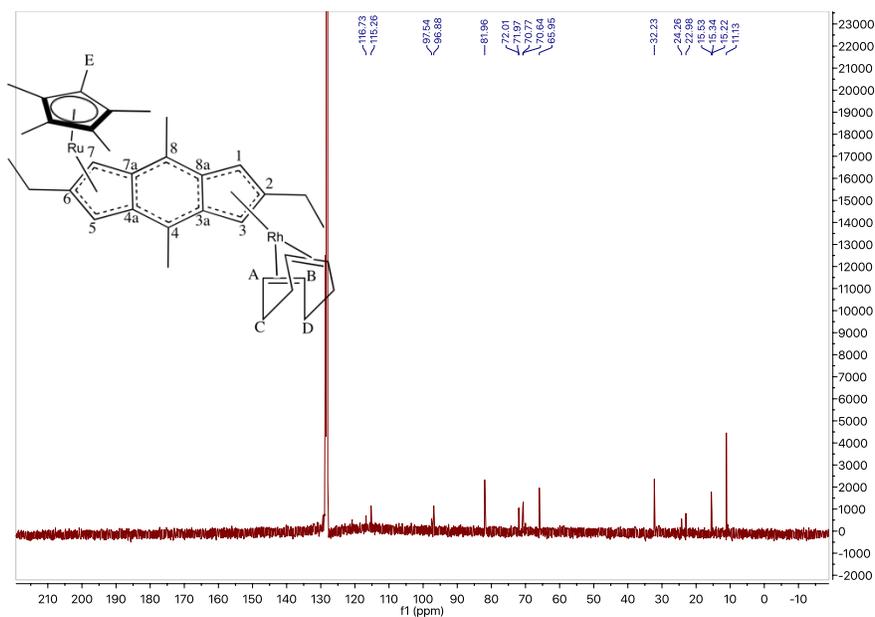


Voltametría cíclica del complejo syn [(COD)Rh-Ic-Rh(COD)].

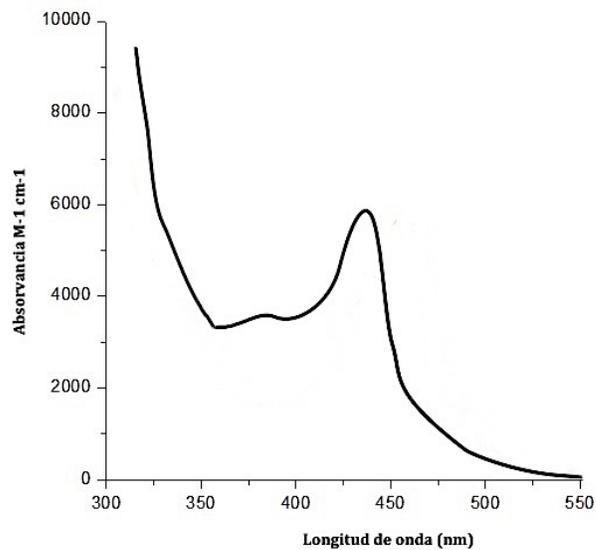
Complejo heterobinuclear Cp*Ru-s-Ic-RhCOD.



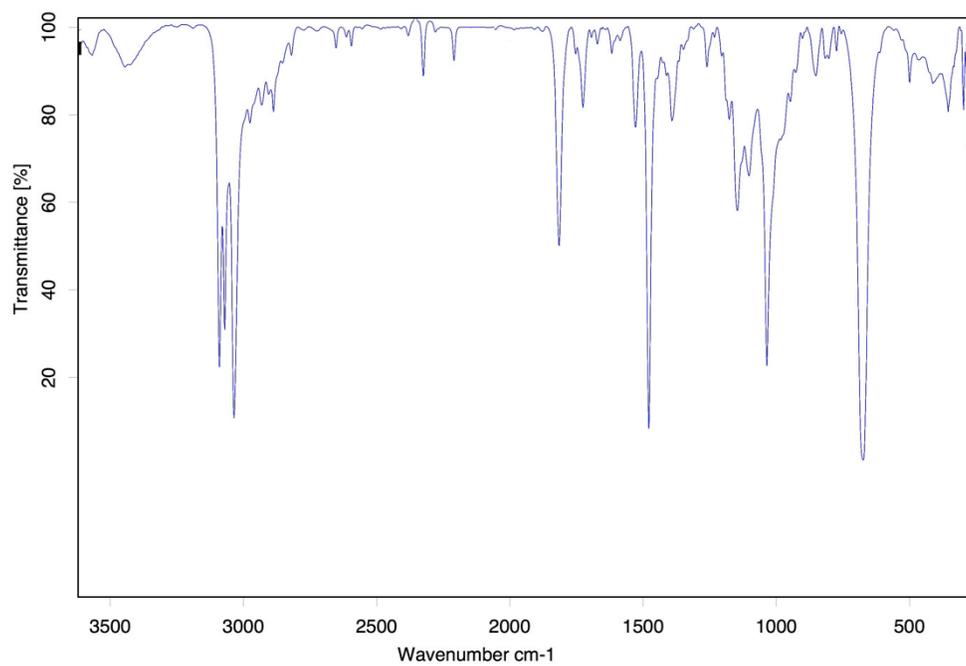
$^1\text{H-NMR}$ para el isómero anti del complejo $[\text{Cp}^*\text{Ru-s-Ic-RhCOD}]$.



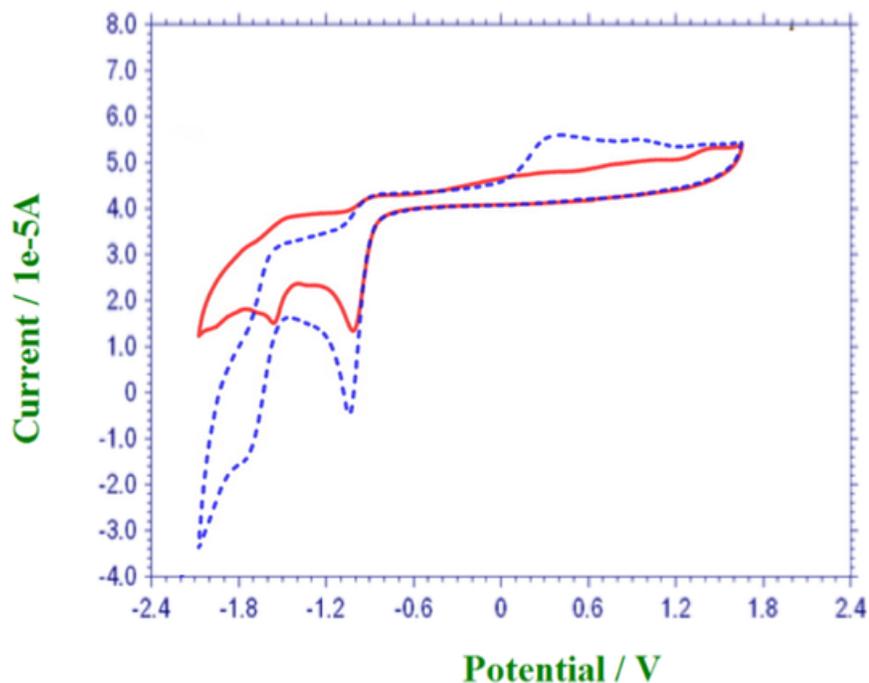
$^{13}\text{C-NMR}$ del complejo sintetizado $[\text{Cp}^*\text{Ru-s-Ic-Rh(COD)}]$.



UV-Vis del complejo $[\text{Cp}^*\text{Ru-s-lc-Rh}(\text{COD})]$ en THF a 25°C.



FT-IR del sistema heterobimetálico $[\text{Cp}^*\text{Ru-s-lc-Rh}(\text{COD})]$



Voltametría cíclica [Cp*Ru-s-Ic-Rh(COD)] bajo N₂.

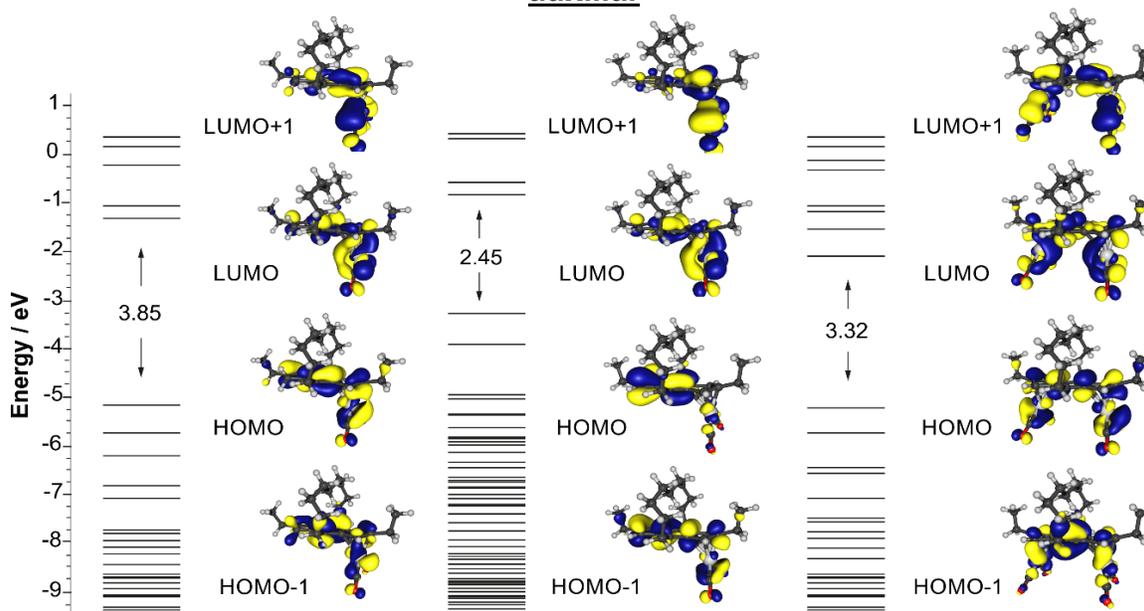
Tabla Voltametría cíclica de los complejos [(COD)Rh-s-Ic-Rh(COD)] y [Cp*Ru-s-Ic-Rh(COD)].

Complejo	E _a ^b (V)	ΔE ^c (V)	I _c /I _a	ΔE ₂ ^d (V)
anti [(COD)Rh-s-Ic-Rh(COD)] ^[85]	0,46	0,17	1,0	0,96
syn [(COD)Rh-s-Ic-Rh(COD)] ^[85]	0,37	0,09	1,8	1,05
anti [Cp*Ru-s-Ic-Rh(COD)] ^[89]	0,079	0,178	1,0	0,359
syn [Cp*Ru-s-Ic-Rh(COD)] ^[89]	0,102	0,210	1,0	0,628

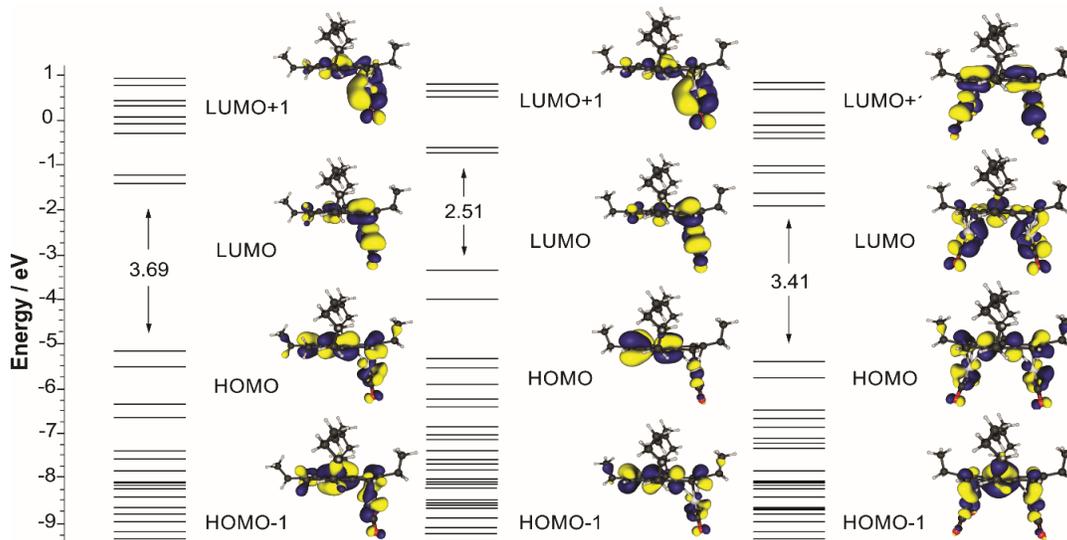
^aValor potencial primer peak anodico, ^bDiferencia entre los peak catódicos,

^cDiferencia entre análogo mononuclear para la primera oxidación^[85,89].

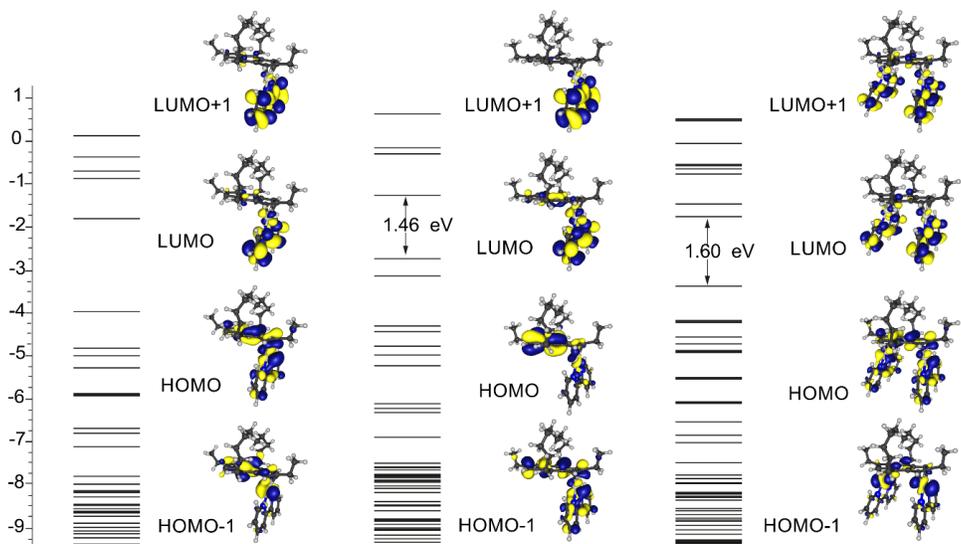
Estudio computacional complejos de Ir y Rh con CO y Bipy como ligando auxiliar



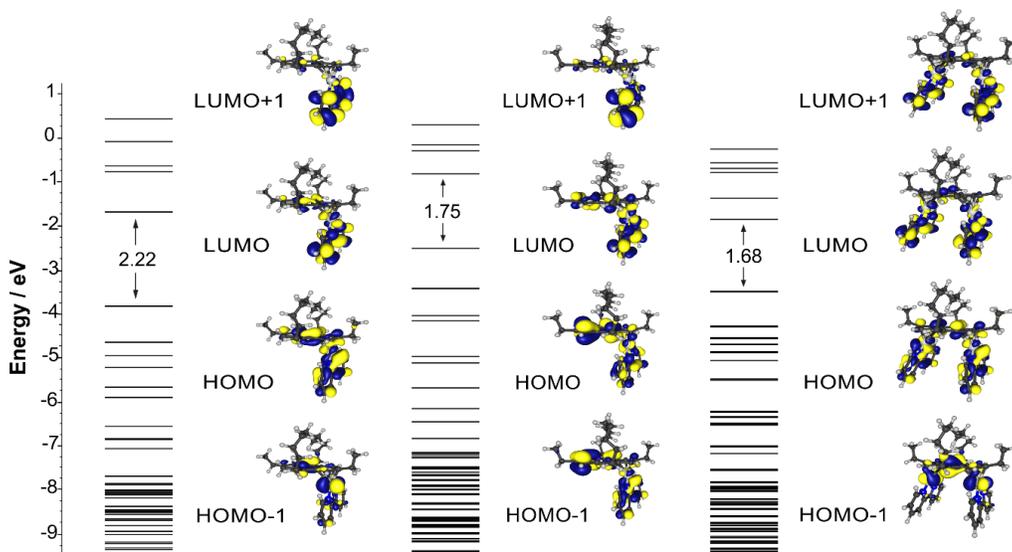
Complejos de Ir: Monometálico neutro, Monometálico monoanión y Sistema bimetalico con $M=Ir$, $L=(CO)_2$ y $R=CH_2CH_3$.



Complejos de Rh Monometálico neutro, Monometálico monoanión y Sistema bimetalico con $M=Rh$, $L=(CO)_2$ y $R=CH_2CH_3$.



Complejos de Ir: Monometálico neutro, Monometálico monoanión y Sistema bimetalico M=Rh, L=bipy y R=CH₂CH₃.



Complejos de Ir: Monometálico neutro, Monometálico mono anión y Sistema bimetalico M=Ir, L=bipy y R=CH₂CH₃.