

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE ALUMINIO BASADOS EN LIGANDOS AMIDINATOS, INCLUYENDO DERIVADOS FERROCÉNICOS, PARA LA ACTIVACIÓN Y TRANSFORMACIÓN DE CO₂ CON EPÓXIDOS

YERSICA RÍOS YEPES

Tesis para optar al Grado Académico de Doctor en Química

Director de Tesis : René Segundo Rojas Guerrero

Santiago, Diciembre 2021

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

"COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE ALUMINIO BASADOS EN LIGANDOS AMIDINATOS, INCLUYENDO DERIVADOS FERROCÉNICOS, PARA LA ACTIVACIÓN Y TRANSFORMACIÓN DE CO₂ CON EPÓXIDOS"

Tesis presentada por:

YERSICA RÍOS YEPES

Para optar al Grado Académico de Doctor en Química.

APROBADA POR:

Dr. Hugo Klahn
Prof. Examinador

Dr. Edwin Pérez
Prof. Examinador

Dra. Marcela Urzúa
Prof. Examinador

Dr. René Rojas
Prof. Director de Tesis

Para Dios y la Virgencita,
que me han dado la capacidad, fuerza y fortaleza para culminar este sueño,
que me han mostrado que los tiempos son perfectos,
que estamos donde se nos necesita
y que paso a paso vamos logrando todo
lo que nos proponemos en la vida;

a mi madre
por tu amor, fuerza inspiradora y apoyo incondicional;
a mi padre y Emilito,
por enseñarme que el amor trasciende, sana y fortalece.
Para Uds. este logro con todo mi amor.

AGRADECIMIENTOS

Durante la realización de este trabajo doctoral fueron muchas las personas que me acompañaron y apoyaron en este maravilloso camino. En primer lugar, quiero agradecer a mi director de tesis el Dr. René Rojas por sus valiosas enseñanzas y conocimientos transmitidos, por su confianza, su constante colaboración y apoyo durante todo este proceso, especialmente por su comprensión y entendimiento en los momentos de mayor dificultad.

A mis compañeros y amigos del laboratorio. Gracias por los momentos compartidos y por la compañía brindada, hicieron de mi estancia en Chile un tiempo increíble del que guardo significativas memorias y muchos aprendizajes tanto académicos como personales. Agradecimientos especiales al Dr. Celso Quintero, a la Dra. Danay Osorio, al Dr. Manuel Escobar y al Dr. Javier Martínez por toda su ayuda, apoyo y contribuciones brindadas durante mi proceso investigativo.

Al Dr. José Guadalupe López, a la Dra. M. del Carmen Alfaro y al Dr. Hiram Sánchez, de la Universidad Nacional Autónoma de México (Ciudad de México), así como al Dr. Antonio Antiñolo, al Dr. Fernando Carrillo y al Dr. Alberto Ramos, de la Universidad de Castilla — La Mancha (Ciudad Real, España), muchas gracias a todos por sus aportes, colaboraciones y por su hospitalidad durante la realización de mis pasantías doctorales. También deseo agradecer a la Dra. Estefanía Huergo por su ayuda y por su bonita amistad.

A la Dirección de Investigación y Postgrado de la Facultad de Química y Farmacia de la Pontificia Universidad Católica de Chile por todo el apoyo recibido, especialmente en las situaciones más difíciles y en la etapa de culminación de este proyecto doctoral.

Agradezco de corazón a mi familia por su apoyo incondicional, por siempre estar para sostenernos en los momentos más difíciles, por creer en mí y alentarme siempre a cumplir mis metas. A mi madre gracias por tu amor, fuerza y confianza, y a mi padre gracias por tu esfuerzo y espíritu familiar. A mis hermanas por ser pilares claves en diferentes momentos de este viaje. Y a los amigos que la vida me ha regalado y permitió conservar durante este camino: Doctor, Nes, Gatito, Lili, Noris, Jane, gracias por los consejos, las alegrías, y por la contención tan significativa que me brindaron cuando más lo precisaba, a todos mil gracias.

Finalmente, a las entidades que financiaron e hicieron posible la realización de este proyecto doctoral a través de becas y proyectos. Estos son: A la Pontificia Universidad Católica de Chile, Dirección de Doctorado de la Vicerrectoría de investigación (VRI), a través de la Beca de Doctorado UC, categorías Ayudante e Instructor Becario, convocatorias 2015–2017; del concurso Estadía en el Extranjero para Tesistas de Doctorado, Convocatoria 2016–3^{er} Ilamado; de la convocatoria Apoyo de Término de Tesis Doctoral, 2019. A CONICYT a través de la Beca de Doctorado Nacional 2018 N° 21182120. A FONDECYT por medio de los Proyectos N° 1161091 y N° 1200748 del Dr. Rene Rojas.

LISTA DE ABREVIACIONES

CO₂ Dióxido de carbono

MTon Millones de toneladas

BTon Billones de toneladas

CO Monóxido de carbono

R₄NX Sales de amonio cuaternarias

LA Ácido de Lewis

TON moles de producto / moles de catalizador

TOF TON / tiempo (h)

PPNCI Bis(trifenilfosforanilideno) cloruro de amonio

TBAB Bromuro de tetrabutilamonio

TBAI Yoduro de tetrabutilamonio

TBAC Cloruro de tetrabutilamonio

TBAF Fluoruro de tetrabutilamonio

DMAP 4–(Dimetilamino) piridina

CN₂ Fragmento amidínico

ROP Polimerización por apertura de anillo

ROCOP Copolimerización por apertura de anillo

TMEDA Tetrametiletilendiamina

AI(CH₃)₃, TMA Trimetil aluminio

*n*Bu₄NPF₆ tetra-*n*-butilamonio hexafluorofosfato

RMN Resonancia magnética nuclear

FT-IR Espectroscopía de infrarrojo

ESI–MS Espectroscopía de masas tipo electrospray

HESI–MS Espectroscopía de masas de alta resolución

tipo electrospray

CV Voltamperometría cíclica

CVs Voltamogramas cíclicos

TLC Cromatografía en capa fina

 $E_{1/2}$ Potencial de onda media

E_{pa} Potencial de pico anódico

E_{pc} Potencial de pico catódico

 ΔE_p Separación de los potenciales de pico

*i*_{pc}/*i*_{pa} Relación entre la corriente de pico catódico y la

corriente de pico anódico

FcNH₂ Aminoferroceno

FeCp₂, Fc Ferroceno

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.	XV
ABSTRACT.	XVII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
 1.1 Antecedentes generales. 1.2 Química del CO₂. 1.3 Carbonatos cíclicos: aplicaciones y síntesis. 1.4 Complejos metálicos empleados para la síntesis de carbonatos cíclicos. 	2 5 8 13
1.4.1 Complejos metálicos basados en ligandos tipo	14
tetrafenilporfirina. 1.4.2 Complejos metálicos basados en ligandos tipo salen. 1.4.3 Complejos de aluminio basados en ligandos tipo aminotrifenolato.	15 16
1.4.4 Complejos de aluminio basados en ligandos tipo	17
heteroescorpionatos.1.4.5 Complejos de aluminio basados en ligandos tipo amidinatos.1.5 Ligandos amidínicos y fragmento ferrocenilo.	19 21
CAPÍTILO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	27
2.1 Hipótesis.2.2 Objetivo general.2.3 Objetivos específicos.	28 28 28
CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL	30
 3.1 Materiales y métodos. 3.2 Caracterización de los compuestos. 3.3 Preparación de los precursores requeridos para la síntesis de los ligandos amidínicos, incluyendo los derivados ferrocénicos. 	31 33 35
3.3.1 Síntesis de (2,6-diisopropilfenil)acetamida.3.3.2 Síntesis de (2,6-dimetilfenil)acetamida.3.3.3 Síntesis de N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro.	35 36 37
 3.3.4 Síntesis de N-(2,6-dimetilfenil)acetamidoílo cloruro. 3.3.5 Síntesis de ácido ferrocenborónico. 3.3.6 Síntesis de ftalimidoferroceno. 3.3.7 Síntesis de aminoferroceno. 	38 39 40 41

3.4 Síntesis de ligandos amidínicos con una funcionalidad adicional	42
donora o aceptora de electrones.	
3.4.1 Síntesis de <i>(E)-N-</i> (2,6-diisopropilfenil)- <i>N'-</i> (piridin-2-	42
il)acetimidamida (L ₁ H).	
3.4.2 Síntesis de <i>(E)-N-</i> (2,6-diisopropilfenil)- <i>N'-</i> (piridin-3-	43
il)acetimidamida (L₂H).	
3.4.3 Síntesis de <i>(E)-N-</i> (2,6-diisopropilfenil)- <i>N'-</i> (2,6-	44
difluorofenil)acetimidamida (L ₃ H).	
3.4.4 Síntesis de <i>(E)-N-</i> (2,6-diisopropilfenil) <i>-N'-</i> (2-	46
metoxifenil)acetimidamida (L ₄ H).	4.0
3.4.5 Síntesis de ligandos amidínicos derivados de ferroceno	48
3.4.5.1 Síntesis de <i>(E)-N-</i> (2,6-diisopropilfenil)- <i>N'-</i>	48
(ferrocenil)acetimidamida (L₅H).	
3.4.5.2 Síntesis de <i>(E)-N-</i> (2,6-metilfenil)- <i>N'-</i>	49
(ferrocenil)acetimidamida (L ₆ H).	
3.5 Síntesis de complejos de aluminio con ligandos amidínicos,	51
incluyendo derivados ferrocénicos.	- 4
3.5.1 Complejos de aluminio con ligandos amidínicos derivados de	51
piridina.	- 4
3.5.1.1 Síntesis de complejo mononuclear de aluminio con L ₁ H,	51
[(L ₁)AlMe ₂] (1) .	50
3.5.1.2 Síntesis de complejo binuclear de aluminio con L ₁ H,	53
[(L ₁)Al ₂ Me ₅] (2) .	F 4
3.5.1.3 Síntesis de complejo mononuclear de aluminio con L ₂ H,	54
[(L ₂)AlMe ₂] (3)	EE
3.5.1.4 Síntesis de complejo binuclear de aluminio con L ₂ H,	55
[(L ₂)Al ₂ Me ₅] (4) . 3.5.1.5 Síntesis de complejo trinuclear de aluminio con dos	56
equivalentes de L_2H , $[(L_2)_2AIMe]$ (5).	30
3.5.1.6 Síntesis de complejo trinuclear de aluminio con dos	58
equivalentes de L_2H , $[(L_2)_2Al_3Me_7]$ (6).	30
3.5.2 Complejos heterometálicos de aluminio con ligandos	60
amidínicos derivados de ferroceno.	00
3.5.2.1 Síntesis de complejo heterobimetálico de aluminio con L ₅ H,	60
$[(L_5)AIMe_2]$ (7).	00
3.5.2.2 Síntesis de complejo heterobimetálico de aluminio con un	62
equivalente de L_6H , [(L_6)AlMe ₂] (8).	-
3.5.2.3 Síntesis de complejo heterobimetálico de aluminio con dos	63
equivalentes de L ₅ H, $[(L_5)_2AIMe]$ (9).	
3.5.2.4 Síntesis de complejo heterobimetálico de aluminio con dos	65
equivalentes de L_6H , [(L_6) ₂ AIMe] (10).	
3.6 Obtención de carbonatos cíclicos a partir de CO ₂ y epóxidos.	67

3.6.1 Procedimiento general para obtención de carbonato de estireno 12a y para la selección del cocatalizador a 1 bar de CO ₂ empleando los complejos polinucleares de aluminio (1, 2, 4–6) .	67
3.6.2 Procedimiento general para la síntesis de carbonatos cíclicos monosustituidos (12a–i) a 1 bar de CO ₂ empleando los complejos 2 y 6 .	67
3.6.3 Procedimiento general para obtención de carbonato de estireno 12a empleando los complejos heterometálicos de aluminio (7–10) a 1 bar de CO ₂ .	68
3.6.4 Procedimiento general para la síntesis de carbonatos cíclicos monosustituidos (12a–g y 12j–k) a 1 bar de CO ₂ empleando el complejo heterometálico de aluminio 7 .	69
3.6.5 Caracterización de los carbonatos cíclicos monosustituidos obtenidos (12a-k).	69
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	73
4.1 Síntesis de ligandos amidínicos, incluyendo derivados ferrocénicos.	74
4.1.1 Síntesis de aminoferroceno.	74
4.1.2 Síntesis de ligandos amidínicos con una funcionalidad	79
adicional donora o aceptora de electrones.	
4.1.2.1 Síntesis de ligandos amidínicos derivados de ferroceno.	87
4.2 Síntesis de complejos de aluminio con ligandos amidínicos,	91
incluyendo derivados ferrocénicos.	
4.2.1 Síntesis de complejos polinucleares de aluminio (1-6) con	91
ligandos amidínicos derivados de piridina (L₁H y L₂H).	
4.2.2 Síntesis de complejos heterometálicos de aluminio (7–10) con ligandos amidínicos derivados de ferroceno (L₅H y L ₆ H).	103
4.2.3 Estudio electroquímico de los ligandos ferrocenilo amidinas	110
(L ₅ H y L ₆ H) y sus respectivos complejos heterometálicos (7–10).	
4.3 Evaluación de la actividad catalítica de los complejos obtenidos (1, 2, 4–6 y 7–10) hacia la obtención de carbonatos cíclicos.	113
4.3.1 Estudios catalíticos para la síntesis de carbonatos cíclicos	115
empleando los complejos 1, 2, y 4–6.	110
4.3.2 Estudios catalíticos para la síntesis de carbonatos cíclicos	121
empleando los complejos 7–10.	
4.3.3 Comparación de la actividad catalítica presentada por los complejos polinucleares de aluminio 2 y 6 , el complejo heterometálico 7 y otros sistemas de aluminio reportados.	125
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	130
BIBLIOGRAFÍA	

ANEXOS

PUBLICACIONES

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Optimización de la síntesis del ácido ferrocenborónico.	76
Tabla 2. Optimización de la síntesis del ftalimidoferroceno.	77
Tabla 3. Principales señales espectroscópicas de los ligandos amidínicos con una funcionalidad adicional (L_1H-L_4H). ^a Los análisis se realizaron empleando una pastilla de KBr como soporte. ^b Para los ligandos L_1H-L_3H los espectros fueron tomados en DMSO-d ₆ y para L_4H en C ₆ D ₆ . ^c Se reportan los valores encontrados para cada ligando.	83
Tabla 4. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para L₃H y L₄H.	86
Tabla 5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los complejos 1 y 2 .	95
Tabla 6. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los complejos 5 y 6 .	102
Tabla 7. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los complejos 7 , 9 y 10 .	107
Tabla 8. Datos electroquímicos obtenidos para las ferrocenilo amidinas (L_5H y L_6H) y sus respectivos complejos heterometálicos de aluminio (7–10). ^a El potencial de media-onda fue medido en CH_2CI_2 . Velocidad de barrido: 0,1 V s ⁻¹ en $CH_2CI_2/0,2$ M nBu_4NPF_6 . El ferroceno se empleó como referencia ($E_{1/2}$ ($FeCp_2^{0/+}$) = 0 V).	111
Tabla 9. Conversión de óxido de estireno (11a) a carbonato de estireno (12a) usando los catalizadores 1, 2, y 4–6 . ^a Reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente y 1 bar de presión de CO ₂ usando 5,0 mol % de TBAI como co-catalizador. ^b La conversión fue determinada por ¹ H–RMN a través de la mezcla del crudo de reacción. ^c Sin adición de TBAI. ^d Adición de 5,0 mol % de Bu ₄ NI. ^e Adición de 5,0 mol% de piridina y TBAI.	116
Tabla 10. Influencia del cocatalizador empleado para la síntesis de carbonato de estireno (12a) usando los complejos 2 y 6 . ^a Reacciones llevadas a cabo a 50 °C y 1 bar de presión de CO ₂ por 24 horas usando 2,5 mol % del complejo 2 , 1,7 mol % del complejo 6 y 5,0 mol % de co-catalizador. ^b La conversión fue	118

determinada por ¹H-NMR a través de la mezcla del crudo de reacción con relación al epóxido de partida. c Cloruro de bis(trifenilfosfina)imino. d 4–(Dimetilamino)piridina.

Tabla 11. Conversión de óxido de estireno (11a) a carbonato de usando 1,0-1,7 mol % de TBAI como co-catalizador sobre condiciones libres de solvente. ^b La conversión fue determinada por ¹H-RMN a través de la mezcla del crudo de reacción con respecto al epóxido de partida. c TOF = moles de producto / (moles de catalizador x tiempo). d Sin adición de TBAI. e Sin adición del complejo 7.

122 estireno (12a) usando los catalizadores 7-10. a Reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente y 1 bar de presión de CO₂

Tabla 12. Comparación de las actividades catalíticas presentadas por diferentes complejos de aluminio. a Reacciones llevadas a 1 bar de presión de CO2 sobre condiciones libres de solvente. b TOF = moles de producto / (moles de catalizador x tiempo).

127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. (a) Emisiones globales de CO ₂ en 2014 debidos a sectores industriales por combustión de fuentes fósiles. (b) Contribución a las emisiones de CO ₂ en 2020 por diferentes países.	3
Figura 2. Concepto de refinería del CO ₂ .	7
Figura 3. Estructura química de carbonatos orgánicos (a) lineales; (b) y (c) cíclicos; (d) policarbonatos; (e) y (f) cíclicos más importantes a nivel industrial.	8
Figura 4. Complejos metálicos basados en ligandos tipo tetrafenilporfirina.	14
Figura 5. Complejos metálicos basados en ligando tipo salen.	16
Figura 6. Estructura de complejos de aluminio basados en ligandos tipo aminotrifenolato.	17
Figura 7. Complejos polinucleares de aluminio basados en ligandos heteroescorpionatos.	18
Figura 8. Complejos de aluminio basados en ligandos heteroescorpionatos neutros y zwiteriónicos.	19
Figura 9. Complejos de mono— y binucleares de aluminio con ligandos amidínicos.	20
Figura 10. Estructura general de las amidinas.	22
Figura 11. Principales rutas sintéticas para la síntesis de amidinas y amidinatos trisustituídos.	22
Figura 12. (a) Modos de coordinación de ligandos amidinatos y (b) aplicaciones catalíticas de complejos con amidinatos.	23
Figura 13. Ejemplos de (a) ferrocenilo amidinas y (b) complejos metálicos con estos ligandos.	25
Figura 14. Epóxidos monosustituidos (11a–k) empleados para la obtención de sus respectivos carbonatos cíclicos.	68

Figura 15. Espectro ¹ H–RMN para el ácido ferrocenborónico en CD ₃ OD.	76
Figura 16. Espectro ¹ H–RMN para ftalimidoferroceno en CDCl ₃ .	78
Figura 17. Espectro ¹ H–RMN para aminoferroceno en CDCl ₃ .	79
Figura 18. Espectros ¹ H–RMN para 2,6-diisopropil acetamida y N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro en CDCl ₃ .	81
Figura 19. Espectros ¹ H–RMN para L ₁ H–L ₃ H en DMSO-d ₆ .	84
Figura 20. Espectro ¹ H–RMN para L ₄ H en C ₆ D ₆ .	84
Figura 21. Estructura cristalina para L₃H.	85
Figura 22. Estructura cristalina para L ₄ H.	87
Figura 23. Espectros ¹H–RMN para L₅H y L₀H en DMSO-d₀.	90
Figura 24. Posibles estructuras para los complejos de aluminio con $AI(CH_3)_3$ sintetizados en una relación estequiométrica 1:1 con L_1H .	93
Figura 25. Espectros ¹ H–RMN para el complejo mono– (1) y binuclear (2) de aluminio en C ₆ D ₆ .	94
Figura 26. Estructura cristalina para el complejo mononuclear 1 . Los elipsoides se muestran con un 15% de probabilidad y los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.	95
Figura 27. Estructura cristalina para el complejo binuclear 2 . Los elipsoides se muestran con un 30% de probabilidad y los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.	96
Figura 28. Espectros ¹ H–RMN para los complejos mono– (3 y 5), bi– (4) y trinucleares (6) de aluminio en C ₆ D ₆ .	99
Figura 29. Estructura cristalina para el complejo mononuclear 5 . Los elipsoides se muestran con un 30% de probabilidad y los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.	101
Figura 30. Estructura cristalina para el complejo trinuclear 6 . Los elipsoides se muestran con un 30% de probabilidad y los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.	103

Figura 31. Espectros ¹ H–RMN complejos heterometálicos de aluminio tetra– (7 y 8) y pentacoordinados (9 y 10) en C ₆ D ₆ .	105
Figura 32. Estructura cristalina para el complejo heterometálico de aluminio 7 . Los elipsoides se muestran con un 15% de probabilidad y los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.	107
Figura 33. Estructura cristalina para el complejo heterometálico de aluminio 9 . Los elipsoides térmicos se muestran con un 15% de probabilidad y los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.	108
Figura 34. Estructura cristalina para el complejo heterometálico de aluminio 10 . Los elipsoides térmicos se muestran con un 15% de probabilidad y los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.	109
Figura 35. Comparación de los voltamogramas cíclicos obtenidos para el ligando ferrocenilo amidina L ₅ H , el complejo heterometálico (Fe/Al) 7 y el complejo heterometálico 9 (2Fe/Al) en una solución 0.2 M de <i>n</i> Bu₄NPF ₆ en CH ₂ Cl ₂ . Velocidad de barrido 0.1 V s ⁻¹ .	112
Figura 36. Síntesis de carbonatos 12a–i a partir de los epóxidos 11a–i catalizados por 2 y TBAI. Leyenda: ^a Conversión fue determinada por ¹ H–RMN a través de la mezcla del crudo de reacción con respecto al epóxido de partida. ^b Rendimiento determinado a través del producto purificado.	120
Figura 37. Síntesis de Carbonatos 12a –i a partir de los epóxidos 1a –i catalizados por 6 y TBAI. Leyenda: ^a Conversión fue determinada por ¹ H–RMN a través de la mezcla del crudo de reacción con respecto al epóxido de partida. ^b Rendimiento determinado a través del producto purificado.	121
Figura 38. Obtención de carbonatos cíclicos 12a–g y 12i–k catalizados por el sistema 7 /TBAI. ^a Reacciones llevadas a cabo a 80 °C por 24 horas. ^b Reacciones llevadas a cabo a 25 °C por 48 horas. ^c Rendimiento determinado a través del producto purificado.	124

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ejemplos representativos del uso de CO ₂ cómo fuente de carbono en síntesis orgánica para la generación de combustibles (marcados con &) y productos químicos de valor agregado (procesos industrializados marcados con \$).	6
Esquema 2. Rutas sintéticas para la obtención de carbonatos cíclicos.	9
Esquema 3. Síntesis de carbonatos cíclicos y/o policarbonatos a partir de la transformación catalítica de CO ₂ con epóxidos.	10
Esquema 4 . Mecanismo de reacción más comúnmente propuesto para la síntesis de carbonatos cíclicos y/o policarbonatos a través de la cicloadición de CO ₂ a epóxidos catalizada por complejos organometálicos. (LA: Ácido de Lewis, X: Cl, Br o I). LA y RX pueden estar como especies seperadas (sistema catalítico binario) o ser parte de un mismo compuesto (catalizador de un componente bifuncional).	12
Esquema 5. Síntesis de (2,6-diisopropilfenil)acetamida.	35
Esquema 6. Síntesis de (2,6-dimetilfenil)acetamida.	36
Esquema 7. Síntesis de N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro.	37
Esquema 8. Síntesis de N-(2,6-dimetilfenil)acetamidoílo cloruro.	38
Esquema 9. Síntesis de ácido ferrocenborónico.	39
Esquema 10. Síntesis de ftalimidoferroceno.	40
Esquema 11. Síntesis de aminoferroceno.	41
Esquema 12. Síntesis del ligando L ₁ H.	42
Esquema 13. Síntesis del ligando L₂H.	43
Esquema 14. Síntesis del ligando L₃H.	45
Esquema 15. Síntesis del Ligando L ₄ H.	46

Esquema 16. Síntesis del ligando L₅H.	48
Esquema 17. Síntesis del ligando L ₆ H.	50
Esquema 18. Síntesis del complejo 1.	52
Esquema 19. Síntesis del complejo 2.	53
Esquema 20. Síntesis del complejo 3.	55
Esquema 21. Síntesis del complejo 4.	55
Esquema 22. Síntesis del complejo 5.	57
Esquema 23. Síntesis del complejo 6.	59
Esquema 24. Síntesis del complejo 7.	61
Esquema 25. Síntesis del complejo 8.	62
Esquema 26. Síntesis del complejo 9.	63
Esquema 27. Síntesis del complejo 10.	65
Esquema 28. Esquema general de síntesis para aminoferroceno modificando la metodología propuesta por Montserrat et at.	75
Esquema 29. Esquema general de síntesis para los ligandos amidínicos con una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones.	80
Esquema 30. Optimización de la ruta de síntesis para la obtención de los nuevos ligandos amidínicos asimétricos derivados de ferroceno $\mathbf{L}_5\mathbf{H}$ y $\mathbf{L}_6\mathbf{H}$.	88
Esquema 31. Síntesis de complejo mono— (1) y binuclear (2) de aluminio con ligando amidínico $\mathbf{L}_1\mathbf{H}$.	92
Esquema 32. Síntesis de complejos de mono $-$ (3 y 5), bi $-$ (4) y trinucleares (6) de aluminio con el ligando amidínico L_2H .	98
Esquema 33. Síntesis general para la obtención de los complejos heterometálicos de aluminio tetra— (7 y 8) y pentacoordinados (9 y 10)	104

Esquema 34. Síntesis de carbonato de estireno (**12a**) a través de la transformación de CO₂ con epóxido de estireno (**11a**) empleando los complejos **1**, **2**, y **4–6**.

RESUMEN

Al presente, el incremento en la emisión y consecuente acumulación de CO2 antropogénico en la atmósfera, se reconoce por la comunidad científica como la principal causa del efecto invernadero y del calentamiento global. Por lo tanto, desde el punto de vista ambiental e industrial, la captura y utilización de este gas se ha presentado como una estrategia altamente prometedora pues esta fuente de carbono se considera una materia prima valiosa y alternativa para la síntesis de compuestos químicos de alto valor agregado. Una de las reacciones más promisorias es la obtención de carbonatos cíclicos a través de la transformación catalítica de CO2 con epóxidos, los cuales debido a las propiedades que presentan se emplean en diferentes aplicaciones tales como solventes de electrolitos en baterías ión-litio, solventes apróticos alternativos a los tradicionales y precursores para la síntesis de diferentes intermediarios químicos y polímeros (policarbonatos y poliuretanos). A pesar de que varios sistemas catalíticos basados en complejos metálicos se han empleado para esta aplicación, el reto permanece en desarrollar catalizadores que empleen metales abundantes con toxicidad baja, que sean selectivos y que presenten muy buenas actividades catalíticas sobre condiciones suaves de reacción.

Por tal motivo, en este proyecto de investigación se realizó la síntesis de diez nuevos complejos de alquilo de aluminio (1–10) con ligandos amidinatos derivados de piridina (L₁H y L₂H) y de ferroceno (L₅H y L₆H). Los complejos fueron usados como catalizadores para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos terminales y CO₂ usando TBAI como cocatalizador en ausencia de solvente. Los complejos polinucleares 2 y 6 y el complejo heterobimetálico 7 presentaron una muy buena actividad catalítica y resultaron ser los catalizadores más activos a 1 bar de CO₂ y temperaturas entre 50–80 °C. Adicionalmente, estos complejos permitieron la preparación de diferentes carbonatos cíclicos funcionalizados (alquilo, arilo, alcohol, éter y halógenos) obteniéndolos con buenos a excelentes rendimientos (52–94%) y con selectividades mayores al 99%.

At present, the increase in the emission and consequent accumulation of anthropogenic CO₂ in the atmosphere is recognized by the scientific community as the main cause of the greenhouse effect and global warming. Therefore, from the environmental and industrial point of view, the capture and use of this gas has been presented as a highly promising strategy, since this carbon source is considered a valuable and alternative raw material for the synthesis of value-added chemical products. One of the most promising reactions is the formation of cyclic carbonates through the catalytic transformation of CO₂ with epoxides, which due to their properties are used in different applications such as electrolyte solvents in lithium-ion batteries, alternative aprotic solvents to traditional ones and precursors for the synthesis of different chemical intermediates and polymers (polycarbonates and polyurethanes). Although different catalytic systems based on metal complexes have been employed for this application, the challenge remains in developing catalysts that employ abundant metals with low toxicity, that are selective and that exhibit very good catalytic activities under mild reaction conditions.

For this reason, in this research project we report the synthesis of ten novel alkyl aluminum complexes (1–10) with amidinate ligands derived from pyridine (L₁H and L₂H) and from ferrocene (L₅H and L₆H). The complexes were used as catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from terminal epoxides and CO₂ using TBAI as co-catalyst under solvent free conditions. Polynuclear complexes 2 and 6, and the heterobimetallic complex 7 showed very good catalytic activity and turned out to be the most active catalysts at 1 bar of CO₂ and temperatures between 50–80 °C. Additionally, these complexes allowed the preparation of different functionalized cyclic carbonates (alkyl, aryl, alcohol, ether, and halogens) obtaining them with good and isolated yields (52-94%) and selectivities up to >99%.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

Al presente, los recursos fósiles representan el 84% del consumo global de energía primaria empleada para la generación de electricidad, transporte y producción industrial¹. No obstante, debido a su uso excesivo relacionado con la continua demanda energética, se han generado grandes preocupaciones entre las que destacan i) el no ser fuentes renovables, implicando así un límite de consumo que se espera alcanzar en las próximas décadas a pesar de las reservas de carbón disponibles²; y ii) el incremento en la emisión y liberación antropogénica de CO2 a la atmósfera como subproducto de su combustión (Figura 1)³. Esta última problemática se evidencia con el aumento de los niveles de CO₂ atmosféricos de 280 ppm al inicio de la revolución industrial⁴ (cerca del año 1750) hasta 419 ppm a Junio de 2021⁵. Estimándose que cerca de 41 Billones de Toneladas de CO₂ se emiten anualmente en la atmósfera⁶ y se espera, de no tomarsen las medidas necesarias, que alcance valores superiores que serían "desastrosos" para la tierra; pues el incremento en la concentración de este gas de efecto invernadero se reconoce hoy dia como la principal fuente mundial de este fenómeno (CO₂ 76%, CH₄ 16%, N₂O 6% y gases fluorados 2%)⁷, del calentamiento global y por ende de los cambios climáticos en la biosfera; lo cuál se ha venido manifestando en diversos problemas ambientales (aumento del nivel del mar, derretimiento de glaciares, acidificación del océano. desertificación ٧ diferentes fenómenos metereológicos cada vez más frecuentes)8.

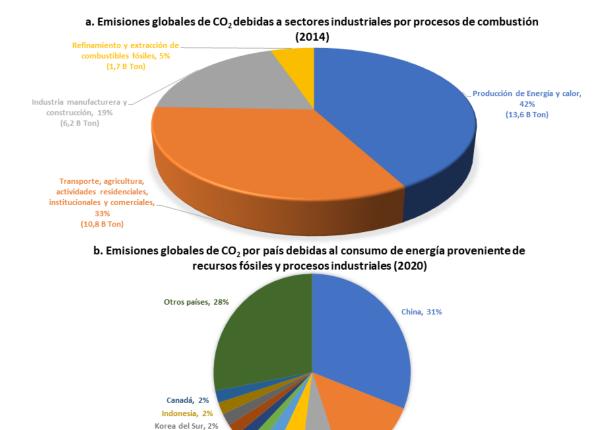


Figura 1. (a) Emisiones globales de CO₂ en 2014 debidos a sectores industriales por combustión de fuentes fósiles^{3b}. **(b)** Contribución a las emisiones de CO₂ en 2020 por diferentes países^{3c}.

India , 7%

USA, 14%

Arabia Saudita, 2% Alemania, 2%

Si bien desde 1988 varios gobiernos empezaron a reconocer los cambios climáticos como una preocupación común para la humanidad⁹ no fue hasta décadas recientes que la sociedad empezó a ser consciente de los problemas ambientales, sociales, científicos, económicos y de salud relacionados con el calentamiento global y por ende en la necesidad de establecer políticas guvernamentales para la regulación de la emisión de estos gases a la atmósfera (Protocolo de Kyoto, 1996¹⁰), y para frenar y mitigar las consecuencias climáticas y ambientales a través de objetivos de desarrollo

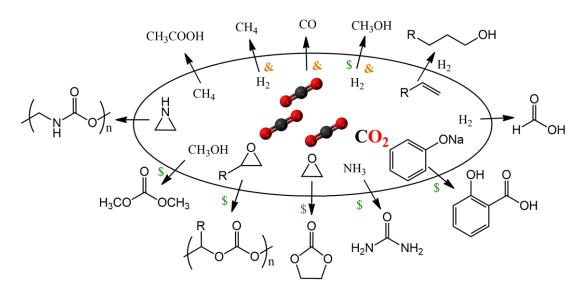
sostenible (Acuerdo de Paris, 2015¹¹). Más aún, en el informe de la reciente cumbre de acción climática de 2019¹² emitido por el secretario general de las Naciones Unidas, se estableció cómo meta el acelerar las acciones para lograr los objetivos del Acuerdo de París y el reducir las emisiones de CO₂ a un 45% en el 2030 con respecto al 2010 y alcanzar un cero neto aproximadamente para el 2050 con la finalidad de poder limitar el calentamiento global a 1,5° C. Por lo tanto la necesidad de adoptar medidas para la reducción antropogénica de las emisiones de CO₂ se torna de carácter urgente e involcra a diferentes áreas del conocimiento pese a ser un tema controversial en gobiernos en vías de desarrollo y países que no están de acuerdo con los tratados.

Dentro del ámbito científico se destacan 4 estrategias principales^{3b,13}: i) reducción del consumo de energía debido al incremento en su eficiencia y la minimización de las pérdidas de calor; ii) remplazo de las fuentes de energía fósiles por otras con o sin contenido de carbón (por ejemplo hidrógeno) y fuentes de energía renovables; iii) cáptura y almacenamiento de CO₂¹⁴ y iv) captura y utilización de CO₂¹⁵. A pesar de que la captura y almacenamiento de CO₂ es un proceso efectivo para disminuir las emisiones, implica altos costos energéticos además de considerar el dióxido de carbono como un desperdicio sin utilidad. Por otro lado, la captura y utilización de CO2 se ha venido presentando en años recientes como una opción altamente atractiva y prometedora, ya que este gas se considera una materia prima valiosa para la síntesis de combustibles¹⁶ y compuestos químicos orgánicos de alto valor agregado^{15b,16a,17} lográndose así un enfoque de economía circular para la producción de energía e industria química resultando en sí procesos más sostenibles. No obstante, la conversión de CO2 para su uso cómo materia prima sigue siendo un reto ciéntífico importante debido a su baja reactividad.

1.2 Química del CO₂

El CO₂ es una fuente renovable de carbono que posee las ventajas de ser barata, no tóxica, no inflamable y abundante. Sin embargo es una molécula difícil de activar ya que su átomo de carbono se encuentra en su máximo estado de oxidación lo cual resulta en una elevada estabilidad termodinámica $(\Delta G_f^0 = -394,228 \text{ KJ/mol})$ y baja reactividad; además, también presenta estabilidad cinética lo cuál hace que requiera el aporte de una gran cantidad de energía para su transformación 13,18. La estabilidad termodinámica se puede superar haciéndo reaccionar el CO₂ con sustratos de alta energía (hidrógeno, aminas o epóxidos)^{17b} o suministrando un aporte de energía en forma de calor, corriente eléctrica o radiación¹⁹ mientras que la barrera cinética puede ser activada empleando alguno de los métodos de conversión catalítica desarrollados para esta fuente de carbono (catálisis homogénea, catálisis heterogénea, electrocatálisis, biocatálisis. catálisis solar térmica. fotocatálisis)¹³. Es por esto que en años recientes, el estudio y desarrollo de diferentes procesos catalíticos en fase homogénea han venido presentando un crecimiento dinámico con la finalidad de obtener eficientemente a través de la transformación catalítica de CO₂ valiosos intermediarios y productos orgánicos^{3b,20}. orgánicos carbonatos carbamatos cíclicos²¹. como poliuretanos²², lactonas²³, ácido fórmico y sus derivados²⁴, metanol²⁵, aminas²⁶. En el **Esquema 1** se muestran algunos ejemplos del uso de CO₂ como pilar clave para la obtención de diferentes productos orgánicos. Hasta el momento se destacan 3 reacciones importantes para la generación de combustibles, siendo estas la hidrogenación a metano y metanol así como la reducción de CO₂ a CO. En dónde cerca de 100 Millones de Toneladas de CO₂ se emplean anualmente para la produción de metanol^{16b}. Se resalta igualmente el hecho de que sólo algunos procesos para la obtención de productos químicos de valor agregado hacen uso del CO2 como materia prima en dónde la mayor contribución se genera en la síntesis de úrea (150 Millones

de Toneladas/año (MTon/año)^{17c}, ácido acetilsalicílico (0,029 MTon/año)^{17c} y carbonatos orgánicos (dimetil carbonato 10 MTon/año, policarbonatos 4 MTon/año y carbonatos cíclicos 0,8 MTon/año)²⁷.



Esquema 1. Ejemplos representativos del uso de CO₂ cómo fuente de carbono en síntesis orgánica para la generación de combustibles¹⁶ (marcados con &) y productos químicos de valor agregado^{16,17} (procesos industrializados marcados con \$).

No obstante, estudios recientes estiman que de las casi 42 Billones de Toneladas de CO₂ emitidas al año antropogénicamente sólo 300 MTon/año se emplean en reutilización industrial a través de su fijación, aunque esta cantidad está en constante crecimiento^{16b}. Adicionalmente, pocas industrias emplean directamente el CO₂ de forma rentable (procesos gaseosos (6 MTon/año), alimentos y bebidas (11 MTon/año), recuperación mejorada de petróleo/gas (25 MTon/año))²⁷. Esto evidencia la pequeña parte de CO₂ que es reutilizado comparado con lo que se emite antropogénicamente por lo que no se genera un gran impacto en la disminución de este gas. Sin embargo, si la producción de combustibles y productos químicos con valor agregado se preparan a partir

de CO₂ y se tratan como procesos complementarios se lograría generar un proceso sostenible de refineria de CO₂ desde el punto de vista ambiental y comercial (**Figura 2**). En donde la generación de combustible sería la principal responsable en las disminuciones de CO₂ mientras que la síntesis de productos químicos generarían los mayores beneficios comerciales de la refinería. Un estudio reciente estima que aproximadamente un 25% del CO₂ residual impuro generado anualmente podría consumirse empleando solo dos reacciones químicas, el reformado en seco de metano para la producción de combustible y la síntesis de carbonatos cíclicos^{16b,c}.

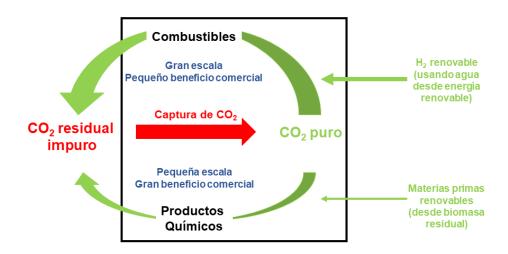


Figura 2. Concepto de refinería del CO₂²⁸.

Es por estas razones que la transformación catalítica de CO₂ para la obtención de moléculas de baja energía, particularmente en carbonatos orgánicos ha cobrado gran interés y revelancia científica en años recientes aparte de ser compuestos que debido a su importancia industrial han sido comercializados desde 1950^{16c,20b}.

1.3 Carbonatos cíclicos: aplicaciones y síntesis

Los carbonatos orgánicos se pueden clasificar en carbonatos lineales (**Figura 3a**), cíclicos (**Figura 3b–c**, **3e–f**) y policarbonatos (**Figura 3d**). En años recientes, la síntesis de carbonatos cíclicos de 5 miembros (**Figura 3c**) está recibiendo un creciente interés tanto en la academia como en la industria debido a la relevacia en sus aplicaciones y preparación, características que los han hecho muy atractivos hacia el desarrollo de procesos de química verde y sostenible. Siendo los carbonatos cíclios, carbonato de etileno y de propileno, los más importantes a nivel industrial y comercial (**Figura 3e–f**).

Figura 3. Estructura química de carbonatos orgánicos **(a)** lineales; **(b)** y **(c)** cíclicos; **(d)** policarbonatos; **(e)** y **(f)** cíclicos más importantes a nivel industrial^{20d}.

Los carbonatos cíclicos son compuestos orgánicos incoloros e inodoros que presentan atractivas propiedades, entre ellas su baja presión de vapor, baja toxicidad, alto punto de ebullición, alta constante dieléctrica, alta solubilidad en un amplio rango de solventes y biodegradabilidad²⁹. Esto hace que tengan varias aplicaciones en la industria como solventes polares apróticos³⁰ y sean una alternativa a los solventes polares convencionales como dimetilsulfóxido,

dimetilformamida, dimetilaminopiridina y acetonitrilo. Se emplean también como disolvente de electrolitos para baterias ión-litio³¹, monómeros para la síntesis de polímeros³², aditivos en combustibles^{16b} y como intermediarios químicos³³. Adicionalmente son usados en cosméticos, resinas, lubricantes y utensilios de limpieza^{7b,20c,34} y como productos intermediarios en las industrias biomédicas y farmacéuticas^{3b,16b}.

La síntesis de carbonatos cíclicos se ha llevado a cabo por diferentes rutas sintéticas a través de los años (**Esquema 2**). En 1883, Nemirowsky et al³⁵ reportaron la síntesis de carbonato de etileno a través del uso de fosgeno (gas altamente tóxico) y etilenglicol (**Esquema 2a**). Adicionalmente, otros bloques constructores de C1, como dimetil carbonato (**Esquema 2b**)³⁶, úrea (**Esquema 2c**)³⁷, CO (**Esquema 2d**)³⁸ y CO₂ (**Esquema 2e**)³⁹ se han empleado con dioles para la producción de estos carbonatos. Además, halohidrinas (**Esquema 2f**)⁴⁰, alcoholes propargílicos (**Esquema 2g**)⁴¹, alquenos (**Esquema 2h**)⁴² y epóxidos (**Esquema 2i**)^{3b,20d,20e,43} se han empleado como materiales de partida junto con CO₂ para la obtención de estos compuestos de interés.

$$R_1$$
 R_2 R_1 R_2 R_2

Esquema 2. Rutas sintéticas para la obtención de carbonatos cíclicos 13.

No obstante, la obtención de carbonatos cíclicos a partir de la conversión de CO₂ con epóxidos (**Esquema 3**) es la ruta sintética que posee mayor relevancia e interés en la actualidad, principalmente respecto a sostenibilidad, ya que presenta 100% de economía atómica además de ser más amigable con el medio ambiente comparada con las rutas industriales convencionales; a la vez que se implementan condiciones más suaves de reacción, pues otra ruta de síntesis comercial se basa en el uso de sales de amonio cuaternarias (R₄NX), no obstante se emplean altos valores de temperatura y presión (100– 200 °C; 20–100 bar)⁴⁴. Por tal motivo, se siguen investigando y desarrollando tecnologías y sistemas catalíticos que permitan obtener de forma selectiva los carbonatos cíclicos sobre los policarbonatos, disminuir los costos de producción y que los procesos sean cada vez más verdes y sostenibles. Además, al considerar la gran barrera energética de activación de esta reacción, de hasta 200 KJ mol-1 (dependiendo del sustrato), 20e se hace esencial la utilización de un sistema catalítico eficiente y selectivo que permita la obtención de altas conversiones y rendimientos de reacción para la obtención de estos carbonatos cíclicos preferiblemente sobre condiciones suaves de reacción (bajas temperaturas y presiones de CO₂).

$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

Esquema 3. Síntesis de carbonatos cíclicos y/o policarbonatos a partir de la transformación catalítica de CO₂ con epóxidos⁴⁵.

Así pues diferentes sistemas catatílicos homogéneos se han desarrollado para lograr este cometido. Estos se basan principalmente en compuestos organometálicos y de coordinación de Al(III), Cr(III), Co(III), Mg(II), Zn(II), Fe(III), entre otros metales³b, 20c, 20d, 20e y organocatalizadores⁴6. En donde uno de los sistemas más estudiados son los basados en complejos metálicos puesto que presentan una mayor actividad catalítica a la vez que permiten la obtención de los carbonatos cíclicos o policarbonatos dependiendo de la optimización de las condiciones de reacción (sustrato, temperatura, presión, tipo de solvente) y de la naturaleza y relación del sistema metálico. Este sistema está conformado por un un ácido de Lewis proveniente de uno o más centros metálicos (complejo organometálico o de coordinación) y una base de Lewis que hace de nucleófilo y actúa como co-catalizador (generalmente sales cuaternarias derivadas de haluros (I⁻, Br, Cl⁻)).

El **Esquema 4** muestra el mecanismo de reacción más comúnmente propuesto para la síntesis de carbonatos cíclicos a través del acoplamiento de CO₂ con epóxidos catalizada por complejos organometálicos en presencia de un cocatalizador (**Esquema 4, 1**). En la etapa inicial el epóxido es activado a través de una interacción de coordinación metal-O con el ácido de Lewis (**Esquema 4, 2**), permitiendo el posterior ataque nucleofílico por parte de la base de Lewis (**Esquema 4, 3**) y la subsiguiente apertura de anillo del epóxido formándose así el alcóxido metálico (**Esquema 4, 4**). Después, la inserción de CO₂ toma lugar en el enlace metal-oxígeno generando un intermediario, carbonato metálico (**Esquema 4, 5**), el cuál puede ciclar intramolecularmente para generar el carbonato cíclico (**Esquema 4, 6**) o el policarbonato a través de sucesivas incorporaciones de epóxido y CO₂.

Esquema 4. Mecanismo de reacción más comúnmente propuesto para la síntesis de carbonatos cíclicos y/o policarbonatos a través de la cicloadición de CO₂ a epóxidos catalizada por complejos organometálicos. ^{3b,45} (LA: Ácido de Lewis, X: Cl, Br o l). LA y RX pueden estar como especies seperadas (sistema catalítico binario) o ser parte de un mismo compuesto (catalizador de un componente bifuncional).

Más aún, se ha observado que la formación de carbonatos cíclicos (**Esquema 4**, **6**) generalmente se ve favorecida sobre la obtención de los policarbonatos bajo ciertas condiciones experimentales: i) cuando se emplean nucleófilos que sean buenos grupos salientes pues se favorece la ciclación intramolecular⁴⁷; ii) cuando la relación nucleófilo:centro metálico es > 1 ya que el nucleófilo tiende a desplazar el carbonato intermediario del centro metálico facilitando así el cierre del anillo⁴⁸; iii) empleando altas temperaturas, pues los carbonatos cíclicos son los productos termodinámicamente favorecidos de la reacción⁴⁹; y iv) empleando bajas presiones de CO₂ para no favorecer la formación del policarbonato a través del aumento de la velocidad en el paso de inserción de CO₂⁴⁸.

1.4 Complejos metálicos empleados para la síntesis de carbonatos cíclicos

La fijación catalítica de CO₂ ha sido un área de creciente interés y estudio desde que se demostró que esta fuente de carbono podía ser activada a través de metales de transición en 1975⁵⁰. En décadas recientes se ha prestando principal interés en desarrollar complejos metálicos para la síntesis de carbonatos cíclicos a través de la fijación de CO₂ con epóxidos basados en ligandos mono, bi, tri o polidentados con los metales más abundantes de la corteza terrestre, como lo son aluminio (AI), zinc (Zn), hierro (Fe), cobalto (Co), titanio (Ti), ya que estos metales suelen presentar buena actividad catalítica sobre condiciones suaves de reacción, son compatibles con el medio ambiente y son mucho más rentables y accesibles en comparación con los metales nobles puesto que se pueden extraer más facilmente de la corteza terrestre^{20e,51}. Así mismo, dependiendo de la versatibilidad del tipo de ligando y la naturaleza del metal empleado, el sistema puede ser modulado para acceder a sitios catalíticamente activos e incrementar la reactividad^{20c}.

Más aún, en los últimos años se ha prestado especial atención a la obtención de compuestos organometálicos basados en aluminio, pues es el metal más abundante de la corteza terrestre, presenta un bajo costo, es uno de los más producidos y es ampliamente distribuído^{20d}. Estas características lo han posicionado cómo uno de los metales más óptimos para el desarrollo de catalizadores que se puedan emplear para la producción de carbonatos cíclicos a gran escala. Además, entre los diferentes catalizadores homogéneos descritos a la fecha para la síntesis de los carbonatos cíclicos, algunos catalizadores de aluminio, principalmente polinucleares, han presentado muy buenas actividades catalíticas y selectividades hacia la obtención de estos productos a presión atmosférica y condiciones suaves de temperatura (T < 100 °C) ^{20e,45}.

1.4.1 Complejos metálicos basados en ligandos tipo tetrafenilporfirina

Uno de los primeros sistemas empleados para la síntesis de carbonatos cíclicos fue reportado por Inoue et al en 1978⁵². En donde 5 mol % del catalizador de tetrafenilporfirina de aluminio (**Figura 4a**) en presencia de 8 mol % de N-metilimidazol como cocatalizador a temperatura ambiente y 1 bar de CO₂ permitió obtener 39% de carbonato de propileno después de 45 horas de reacción.

Figura 4. Complejos metálicos basados en ligandos tipo tetrafenilporfirina⁵²⁻⁵⁵.

Después de esto, varios sistemas basados en el fragmento tetrafenilporfirina fueron estudiados para la obtención de carbonatos terminales, ya que debido a la geometría plana de estos ligandos se facilita la coordinación de los epóxidos terminales al centro metálico^{20c}. Es el caso en 2007 de Jing y colaboradores⁵³, los cuales emplearon un complejo de Co(III) en presencia de tribromuro de feniltrimetilamonio para la síntesis de varios carbonatos obteniendo entre altos y moderados rendimientos a temperatura ambiente y 7 bar de CO₂ (**Figura 4b**). En 2012, Sakai y colaboradores⁵⁴ desarrollaron un catalizador bifuncional altamente activo ya sea de Zn(II) o Mg(II), en donde este último mostró un TOF de 12.000 h⁻¹ para la obtención de diferentes carbonatos a 120 °C y 1,7 bar de CO₂ (**Figura 4c**). Más recientemente, Qin et al⁵⁵ sintetizaron un catalizador de porfirina de Al(III) en presencia de PPNCI

(**Figura 4d**) para la síntesis de carbonato de propileno con 100% de conversión y una selectividad >99% después de 0,5 horas de reacción a 120 °C y 30 bar de CO₂ bajo condiciones libres de solvente (TOF = 185.000 h⁻¹).

1.4.2 Complejos metálicos basados en ligandos tipo salen

Otro sistema metálico que ha sido ampliamente estudiado son los basados en ligandos salen con diferentes metales. De igual modo que en las porfirinas, los complejos basados en este ligando con centros metálicos en estado de oxidación (III) contienen un ligando en la posición axial que puede actuar como nucleófilo, por lo que se pueden diseñar catalizadores bifuncionales; no obstante, el uso de una base de lewis como co-catalizador puede ser requerida para aumentar el rendimiento del carbonato cíclico^{3b}. Adicionalmente, también se pueden diseñar catalizadores mono- o binucleares. La versatibilidad sintética en estos complejos depende primordialmente de los sustituyentes que ocupan la segunda y cuarta posición del anillo fenolato; lo cual resulta en cambios en la solubilidad del complejo y en la modulación de las propiedades electrónicas y estéricas de estos^{20e}. En 2001 Nguyen et al⁵⁶ reportan un catalizador tipo salen de Cr(III) (Figura 5a), el cual es estable al aire, se encuentra disponible comercialmente y es eficiente para la síntesis de carbonatos cíclicos terminales a condiciones suaves de temperatura (75–85 °C) y presión (3,4 bar de CO₂). Otra estrategia desarollada en este tipo de complejos, fue el desarrollado por Belokon et al⁵⁷ en donde el catalizador bifuncional de aluminio (III) (Figura 5b) fue eficiente para la síntesis de carbonatos cíclicos empleando 2,5 mol% de este catalizador a temperatura ambiente y 10 bar de CO₂, en donde se logró obtener conversión total para los epóxidos terminales estudiados después de 24 horas de reacción. Notablemente, North y colaboradores⁵⁸ reportan la síntesis del complejo bimetálico de aluminio (III) (Figura 5c), el cuál es altamente eficiente para la formación de carbonatos cíclicos terminales también a estas mismas

condiciones (25 °C y 1 bar de CO₂) empleando 2,5 mol% del complejo y de TBAB a condiciones libres de solvente, logrando obtener 98% de conversión del óxido de estireno al respectivo carbonato cíclico despúes de 24 h de reacción.

$$R_{1} \longrightarrow R_{2}$$

$$R_{3} \longrightarrow R_{4}$$

$$R_{4} \longrightarrow R_{4}$$

$$R_{4} \longrightarrow R_{4}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{5}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{5}$$

$$R_{6} \longrightarrow R_{7} \longrightarrow R_{7}$$

$$R_{7} \longrightarrow R_{7} \longrightarrow R_{7}$$

$$R_{8} = R_{4} = {}^{t}Bu$$

$$R_{8} \longrightarrow R_{1} \longrightarrow R_{2} = (CH_{2})_{4}$$

$$R_{1} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{4} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{1} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{1} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{1} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{2} \longrightarrow R_{3} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{3} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{4} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{3} \longrightarrow R_{2} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{3} \longrightarrow R_{3}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{5} \longrightarrow R_{5}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{5} \longrightarrow R_{5} \longrightarrow R_{5}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{5} \longrightarrow R_{5} \longrightarrow R_{5}$$

$$R_{5} \longrightarrow R_{5} \longrightarrow R_$$

Figura 5. Complejos metálicos basados en ligando tipo salen^{56–58.}

1.4.3 Complejos de aluminio basados en ligandos tipo aminotrifenolato

Otro tipo de catalizador que ha llamado considerablemente la atención son los desarrolados por Kelij y colaboradores⁵⁹, consistentes en un centro metálico de aluminio (III) combinado con un ligando aminotrifenolato. Estos complejos están acompañados de una base de Lewis como TBAX o PPNX (X = halógeno), en donde este sistema binario ha demostrado ser uno de los altamente activos y versátiles para la obtención de una gran variedad de carbonatos cíclicos. Particularmente al emplear 0,05 mol % del catalizador (**Figura 6a**)^{59b} y 0,25 mol % de TBAI permiten la conversión en un 96% de óxido de 1-hexeno en el correspondiente carbonato cíclico a 90 °C, 10 bar de CO₂ después de 2 horas de reacción. Este sistema catalítico, junto con PPNBr como cocatalizador, es el que ha arrojado el valor más alto de TOF hasta la fecha (36.000 h⁻¹) para este tipo de catalizadores homogéneos reportados

para esta reacción. La preparación de carbonatos cíclicos terminales con diferentes funcionalidades también se logró en óptimas condiciones al obtener rendimientos >99% con este sistema binario. Adicionalmente, se logró la conversión de carbonatos disustituídos a mayores condiciones de temperatura y presión. Otros complejos de este tipo (**Figura 6b, 6c y 6d**)^{59a} se probaron bajo las mismas condiciones de reacción pero empleando como solvente metiletilcetona para evitar problemas de viscosidad. Adicionalmente, el complejo (**Figura 6a**) resultó ser más activo que el complejo bimetálico de Al (III) mostrado en la **Figura 5c.**

Figura 6. Estructura de complejos de aluminio basados en ligandos tipo aminotrifenolato⁵⁹.

1.4.4 Complejos de aluminio basados en ligandos tipo heteroescorpionatos

Por otra parte, Otero y colaboradores⁶⁰ han estudiado sistemas polinucleares de aluminio basados en ligandos heteroescorpionatos de tioacetamidato y acetamidinato para la conversión de epóxidos terminales al correspondiente carbonato cíclico. Al emplear 5 mol % del complejo helicoidal binuclear de aluminio (**Figura 7b**) en presencia de 5 mol % de TBAB a temperatura ambiente y 1 bar de CO₂ se logró obtener 69% conversión hacia el carbonato de estireno. Por otro lado, su contraparte mononuclear (**Figura 7a**) arrojó conversiones más bajas de reactividad bajo las mismas condiciones.

Posteriormente, sintetizaron el complejo trinuclear (**Figura 7c**)⁶¹ el cuál obtuvo una conversión del 100% al carbonato de estireno a 10 bar de CO₂ y 25 °C.

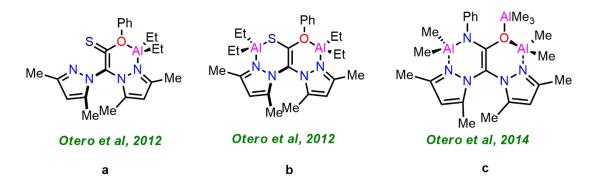


Figura 7. Complejos polinucleares de aluminio basados en ligandos heteroescorpionatos^{60,61}.

Más recientemente, en este mismo grupo, se desarrolló un catalizador de un componente mono- y dinuclear de aluminio con un ligando heteroescorpionato neutro (**Figura 8a** y **8b**, respectivamente) y zwiteriónico (**Figura 8c** y **8d**, respectivamente)⁶² también para estudiar la conversión de óxido de estireno. Al emplear 5 mol % del catalizador neutro mono y binuclear en presencia de TBAB a 25 °C y presión atmosférica por 24 horas se obtuvieron conversiones del 14–27%; resultados que fueron muy similares al emplearse los complejos zwiteriónicos sin presencia de cocatalizador, haciendo a estos últimos sistemas más eficientes. Para ambos sistemas, tanto neutros como zwiteriónicos los complejos binucleares resultaron ser más activos que los mononucleares a 25 °C. Al incrementar la temperatura a 50 °C ambos complejos binucleares aumentaron su conversión hacia el respectivo carbonato en más del 84%.

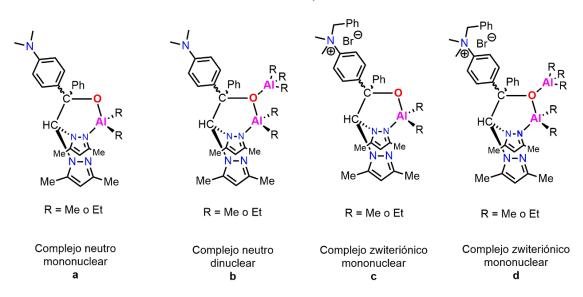


Figura 8. Complejos de aluminio basados en ligandos heteroescorpionatos neutros y zwiteriónicos⁶².

1.4.5 Complejos de aluminio basados en ligandos tipo amidinatos

Particularmente, en 2018 nuestro grupo de investigación, Rojas et al⁶³, reporta los primeros complejos mono- y binucleares de aluminio basados en ligandos amidinatos (**Figura 9a-f**)^{63a} para la conversión eficiente de epóxidos terminales y CO₂ hacia los respectivos carbonatos cíclicos a 25 °C y presión atmosférica. Encontrando particularmente que los complejos binucleares resultan ser más activos que su contraparte mononuclear y que los complejos de etil aluminio resultaron ser más activos que los de metil aluminio. El complejo (**Figura 9b**) en presencia de TBAI resultó ser el más activo generando un 87% de conversión del epóxido de estireno al respectivo carbonato después de 24 horas. Este complejo también realizó la conversión eficiente de varios epóxidos terminales a una mayor presión y temperatura. El mecanismo propuesto para la obtención de carbonatos cíclicos empleando el catalizador dado por la **Figura 9b** en presencia de TBAI (sistema binario)

coincide con el ilustrado en el **Esquema 4**. Por otro lado, Rojas et al^{63b} reportó el uso de un sistema de un componente neutro de yoduro de aluminio basado en un ligando bis amidínico. En este estudio se comparó la actividad del sistema binario basado en el complejo de metil aluminio (**Figura 9g**) y TBAI *v*s el sistema de un componente basado en el complejo de ioduro de aluminio (**Figura 9h**). Se encontró que ambos sistemas fueron activos para la preparación de carbonatos terminales, pero el sistema binario resultó ser más eficiente arrojando conversiones para el epóxido de estireno del 98% *vs* el 50% del sistema de un componente. Las condiciones empleadas fueron 80 °C y 1 bar de CO₂ por 24 horas en ausencia de solvente.

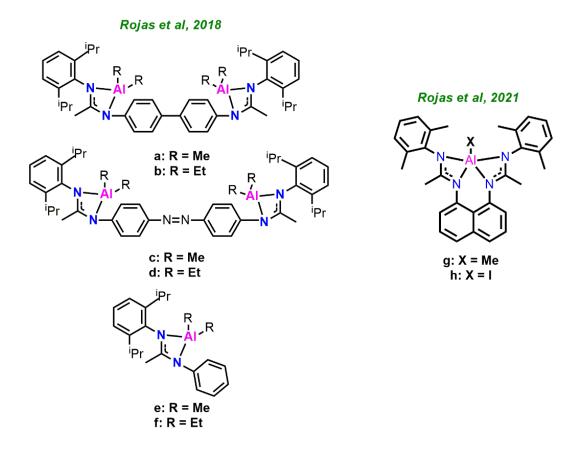


Figura 9. Complejos de mono– y binucleares de aluminio con ligandos amidínicos⁶³.

1.5 Ligandos amidínicos y fragmento ferrocenilo

Dentro de esta diversidad de ligandos mencionados anteriormente, los cuales se caracterizan por presentar una alta versatilidad sintética y propiedades electrónicas y estéricas que permitan modular, desarrollar y acceder a diferentes sitios activos en un catalizador, las amidinas han sido estudiadas e implementadas en el desarrollo de diferentes complejos para su uso en varias aplicaciones resaltando las catalíticas⁶⁴.

Este ligando se basa en un átomo de carbono central con hibridación sp² (C=N) proveniente de un grupo imino en donde los electrones π de este doble enlace están conjugados con el par de electrones libres de un nitrógeno proveniente de un grupo amino que está unido igualmente a este carbono (Figura10a)⁶⁵. Esta combinación de funcionalidades basadas en el átomo de N, permite un alto nivel de sustitución alrededor del fragmento 'CN2' lo cual conlleva a un ajuste fino de las propiedades estéricas y electrónicas del ligando, por lo que esta versatilidad sintética es una de las propiedades más atractivas para este tipo de compuestos debido al relevante efecto químico que puede tener en los complejos resultantes. En la mayoría de los sistemas catalíticos la forma más común de encontrar este ligando es en su correspondiente amidinato (Figura 10b) aunque también existen aplicaciones para los iones amidinio (Figura **10c**). Cabe resaltar que los amidinatos han emergido como una alternativa al ligando ciclopentadienilo resaltando las ventajas electrónicas y estéricas ya mencionadas⁶⁶. Otra de las características importantes de estos ligandos es su elevada basicidad debido a la capacidad que tienen de deslocalizar una carga positiva sobre el fragmento 'CN2' bajo protonación sobre condiciones reversibles⁶⁷.

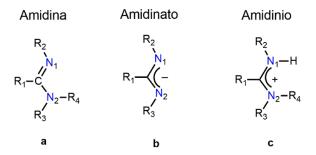


Figura 10. Estructura general de las amidinas⁶⁵.

Como se menciona anteriormente, la mayoría de los complejos están relacionados principalmente con los aniones amidinatos y por tal motivo, las amidinas trisustituídas (R₁, R₂ y R₃ = alquilo, arilo o ciclopentadienilo, **Figura 10a**) han sido las más ampliamente estudiadas al poseer al menos un grupo N-H ionizable. Dentro de las rutas sintéticas para obtener este tipo de ligandos se destacan tres, i) rearreglo sigmatrópico durante la reacción entre nitrilos y silillo amidas (**Figura 11a**)⁶⁸, ii) *vía* inserción de una carbodiimida en un enlace metal-carbono (**Figura 11b**)⁶⁹, iii) a través de la reacción de condensación entre una amina con un cloruro de imidoílo o de acilo (**Figura 11c**)⁷⁰. Permitiendo esta última ruta acceder no solo a sistemas voluminosos sino el acceder a sistemas asimétricos que contienen diferentes sustituyentes.

a.
$$Ar - C \equiv N + MN(SiMe_3)_2$$
 $\xrightarrow{THF \ o \ Et_2O}$ $Me_3Si \xrightarrow{N} SiMe_3$ $\xrightarrow{H_2O}$ $Me_3Si \xrightarrow{N} SiMe_3$
b. $R_1^{N=C=N} + MR_3$ $\xrightarrow{THF \ o \ Et_2O}$ $R_1 \xrightarrow{N} R_2$ $\xrightarrow{R_3}$ R_2
c. $R_4 \leftarrow Cl$ $R_5NH_2 \rightarrow R_4 \rightarrow R_5$ $R_6NH_2 \rightarrow R_5 \rightarrow N \rightarrow N$ R_6

Figura 11. Principales rutas sintéticas para la síntesis de amidinas y amidinatos trisustituídos⁶⁶.

M = Li, Na, K; $Ar = arilo o heteroarilo; <math>R_1 - R_6 = alquilo o arilo.$

Uno de los comportamientos que más ha llamado la atención de este tipo de ligandos ha sido la versatilidad de coordinación para la estabilización de varios metales (Figura 12a), incluidos de transición, lantánidos y metales de mayor abundancia como aluminio, zinc y magnesio⁷¹. Esto ha hecho, que encuentren aplicaciones catalíticas en reacciones de polimerización de olefinas (Figura 12 b)^{64a}, polimerización de esteres cíclicos (Figura 12b)^{64b,64c} y muy recientemente en la transformación de CO₂ y epóxidos en carbonatos cíclicos (Figura 9)⁶³.

Figura 12. (a) Modos de coordinación de ligandos amidinatos⁶⁶ y **(b)** aplicaciones catalíticas de complejos con amidinatos⁶⁴.

Polimerización de olefinas

ROP de ésteres cíclicos

Los complejos metálicos de amidinatos se pueden sintetizar a través de varias rutas; no obstante, las principales son⁷² i) inserción de carbodiimidas en un enlace metal carbono, ii) deprotonación de una amidina empleando un alquilo

metálico, iii) reacción de metátesis entre un haluro metálico y un amidinato metal alcalino (este último sintetizado a través de i) o ii)) y iv) reacción de un haluro metálico con N,N,N-tris(metilsililo)amidinas.

Por otra parte, desde que el ferroceno se descubrió de manera independiente por Kealy, Pauson y Miller en 1951⁷³, este compuesto ha despertado un gran interés en varias áreas de la química organometálica debido principalmente a sus propiedades estructurales y electrónicas y se ha empleado para diseñar una variedad de ligandos⁷⁴. Dentro de las características más relevantes que presenta este tipo de fragmento se encuentra: alta estabilidad, bajo costo, voluminosidad estérica, rigidez adecuada, elevada facilidad para la formación de derivados y propiedades estéreo-electrónicas a través de las cuales el átomo central de hierro puede interactuar con el centro metálico catalíticamente activo por medio de la conjugación de la densidad electrónica^{74,75}. Por tal motivo, la incorporación de este fragmento en el diseño de ligandos para la síntesis de catalizadores con diferentes metales ha cobrado gran relevancia en diferentes áreas de la catálisis homogénea^{76,77}. Recientemente se han estudiado estos sistemas con ligandos tipo salen y sus derivados con metales como titanio⁷⁸, zirconio⁷⁹, aluminio⁸⁰ y lantánidos⁸¹ para controlar óptimamente, a través de las propiedades "redox-switch" que presentan, la estereoselectividad de los polímeros obtenidos a través de ROP y ROCOP de ésteres cíclicos y epóxidos.

Por otro lado, a pesar de que se han sintetizado varios ligandos simétricos con ligandos ferrocenilo amidina (**Figura 13a**) son pocos los ligandos asimétricos reportados a la fecha⁸². Las ferrocenilo amidinas simétricas que contienen grupos voluminosos han sido sintetizadas a través de la reacción directa entre el ferrocenilo de litio y la respectiva carbodiimida^{82a,f} en donde este ligando tiene una coordinación N,N bidentada hacia metales como litio^{82a}, hierro^{82c}, cobalto^{82c}, rodio^{82c,f}, iridio^{82f}, titanio^{82d}, zirconio^{82d} y lantánidos^{82e}. La

reactividad de estos complejos ha dado lugar a reacciones de inserción de CO, *orto*-metalaciones en el fragmento ferrocenilo y otras aplicaciones interesantes como polimerización redox de olefinas (**Figura 13b**). Al año 2020 solo se tenía reportado un ejemplo de un ligando ferrocenilo amidinato asimétrico, el cual se sintetizó al tratar la anilina de litio [Li{N(SiMe₃)(ferrocenilo))}(TMEDA)] con benzonitrilo^{82d}. El hecho de que no haya muchos ejemplos de este tipo de ligandos puede estar relacionado directamente con el método de síntesis para la obtención del precursor aminoferroceno, lo cual podría hacer difícil la obtención y aplicación de este tipo de ligandos asimétricos.

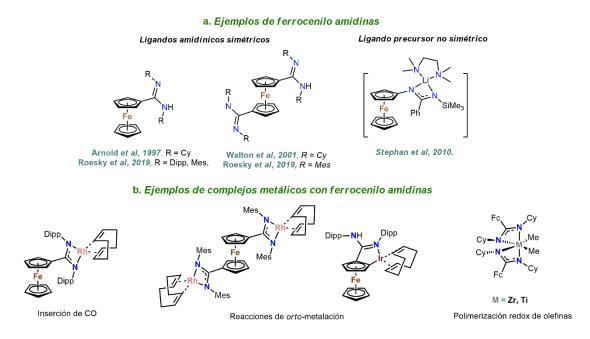


Figura 13. Ejemplos de **(a)** ferrocenilo amidinas y **(b)** complejos metálicos con estos ligandos⁸².

De acuerdo con los antecedentes mencionados anteriormente son pocos los complejos con ligandos amidinatos que se han estudiado e implementado para la activación de CO₂ con epóxidos hacia la obtención de carbonatos cíclicos. Es por este motivo y evidenciando la importancia científica, industrial y ambiental que tiene el seguir investigando y desarrollando sistemas catalíticos

que permitan procesos más activos, eficientes y selectivos hacia la obtención de estos carbonatos empleando metales abundantes y biocompatibles como el aluminio a condiciones suaves de reacción; y además de nuestro creciente interés como grupo de investigación en seguir diseñando sistemas que a través de su versatilidad sintética (estérica y electrónica) nos permitan continuar estudiando la reactividad de este tipo de catalizadores, es que en este proyecto de tesis se propone sintetizar ligandos amidínicos de la forma (Ar((NHCH₃C)=N)R en donde Ar = 2,6-(diisopropil)fenil o 2,6-(dimetil)fenil y R = 2-piridina, 3-piridina, 2,6-FC₆H₃, o-OCH₃C₆H₄ y FeCp₂; y estudiar cómo estos ligandos reaccionan con el alquilo de aluminio, Al(CH₃)₃ para formar diferentes complejos de aluminio; prestando especial interés al tamaño nuclear y modo de coordinación. Además de analizar cómo la funcionalidad dada por R afecta la actividad catalítica de los complejos formados hacia la obtención de carbonatos cíclicos.

CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

La incorporación de una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones (R = 2-piridina, 3-piridina, 2,6-FC₆H₃, o-OCH₃C₆H₄ y FeCp₂) a ligandos tipo amidínicos de la forma (Ar((NHCH₃C)=N)R, Ar = 2,6-(diisopropil)fenil o 2,6-(dimetil)fenil)) permitirá la obtención de nuevos complejos de aluminio polinucleares y/o heterometálicos con diferentes modos de coordinación los cuales serán activos para la activación de CO₂ con epóxidos y su posterior transformación a carbonatos cíclicos.

2.2 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos complejos de aluminio con ligandos amidinatos con una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones. Evaluar su potencial catalítico a través de la activación y transformación de CO₂ con epóxidos para la obtención de carbonatos cíclicos.

2.3 Objetivos Específicos

- 2.3.1 Sintetizar los ligandos amidínicos, incluyendo los derivados ferrocénicos a través de la reacción de condensación entre un cloruro de imidoílo y una amina. Realizar la caracterización estructural de los ligandos por medio de técnicas espectroscópicas y de análisis (RMN, FT–IR, ESI–MS, HESI–MS y DRX).
- **2.3.2** Sintetizar los complejos de aluminio con los sistemas amidínicos por medio de la reacción de protonólisis del respectivo ligando con el alquilo de aluminio Al(CH₃)₃ (TMA). Caracterizar estructuralmente los respectivos complejos a través de técnicas espectroscópicas y de análisis (RMN, FT–IR, ESI–MS, HESI–MS y DRX).

- **2.3.3** Realizar el estudio electroquímico de los ligandos ferrocenilo amidinas y sus respectivos complejos de alquilo de aluminio mediante voltamperometría cíclica (CV).
- **2.3.4** Evaluar y comparar la actividad catalítica de los complejos de alquilo de aluminio hacia la activación y transformación de CO₂ con epóxidos para la obtención de carbonatos cíclicos. Realizar la caracterización de estos compuestos a través de técnicas espectroscópicas (RMN, FT–IR, o GC–MS) según corresponda.

CAPÍTULO III.
PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Métodos

Los precursores y ligandos fueron sintetizados utilizando técnicas de Schlenk, solventes anhidros y atmósfera de nitrógeno. Para la síntesis de los complejos se empleó una cámara seca MBRAUN *Glove Box, single unit system* modelo 07-283, bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando solventes anhidros.

Los solventes anhidros tolueno, tetrahidrofurano, éter dietílico, n-hexano y diclorometano se obtuvieron a través de un sistema de secado Innovative Technology Pure Solv Modelo PS-MD-5 o a través de su compra directa en Sigma-Aldrich. Para el cloroformo se realizó el proceso de secado usando CaH₂. En el caso del etanol, metanol y acetato de etilo se utilizaron solventes grado HPLC (Sigma-Aldrich y/o Merck).

Para la síntesis de precursores, ligandos y complejos se emplearon reactivos de procedencia comercial, tales como:

- Cloruro de acetilo (99%, P_M 100,12, Aldrich).
- 2-Amino piridina (99%, P_M 94,11, Aldrich).
- 3-Amino piridina (99%, P_M 94,11, Aldrich).
- 2-Metoxianilina (99%, P_M 123,15, Aldrich).
- 2,6-Difluoroanilina (97%, P_M 129,11, Aldrich).
- Trietilamina (99%, P_M 101,19, Aldrich).
- 2,6-Diisopropilanilina (90% tech., P_M 177,29, Aldrich).
- 2,6-Dimetilanilina (99%, P_M 121,18, Aldrich).
- Pentacloruro de fósforo (95%, P_M 208,24, Aldrich).
- Ferroceno (98%, P_M 186,03, Aldrich).
- tert-BuLi (1.7 M en Pentano, P_M 64,06, Aldrich).
- Tri-isopropilborato (98%, P_M 188,07, Aldrich).

- Trimetilborato (98%, P_M 103,91, Aldrich).
- Ftalimida de potasio (98%, P_M 185,22, Aldrich).
- Sulfato de cobre (II) pentahidratado (98%, P_M 249,69, Aldrich).
- Hidrato de hidrazina (98%, P_M 50,06, Aldrich).
- NaOH (97%, P_M 40,00, Aldrich).
- Na₂SO₄ (99%, P_M 142,04, Aldrich).
- KOH (85%, P_M 56,11, Aldrich).
- CH₃COOH (99%, P_M 60,05, Aldrich).
- Trimetil aluminio (97%, P_M 72,09, Aldrich).
- Tetra-*n*-butilamonio hexafluorofosfato (99%, P_M 387,43, Aldrich).
- 1,2-Epoxietilbenceno (97%, P_M 120,15, Aldrich).
- 1,2-Epoxihexano (97%, P_M 100,16, Aldrich).
- 1,2-Epoxibutano (99%, P_M 72,11, Aldrich).
- 1,2-Epoxipropano (99%, P_M 58,08, Aldrich).
- 1-Cloro-2,3-epoxipropano (99%, P_M 92,52, Aldrich).
- 2,3-Epoxi-1-propanol (96%, P_M 74,08. Aldrich).
- 1,2-Epoxi-3-fenoxipropano (99%, P_M 150,17, Aldrich).
- 2-(4-Clorofenil)oxirano (96%, P_M 154,59, Aldrich).
- 2-(4-Bromofenil)oxirano (96%, P_M 199,04, Aldrich).
- Glicidil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter (97%, P_M 188,12, Aldrich).
- Glicidil 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil éter (96%, P_M 288,14, Aldrich).
- Yoduro de tetrabutilamonio (98%, P_M 369,37, Aldrich).
- Bromuro de tetrabutilamonio (98%, P_M 322,37, Aldrich).
- Cloruro de tetrabutilamonio (97%, P_M 277,92, Aldrich).
- Fluoruro de tetrabutilamonio trihidratado (97%, P_M 315,51, Aldrich).
- 4-(Dimetilamino)piridina (98%, P_M 122,17, Aldrich).
- Cloruro de bis(trifenilfosfaranilideno) amonio (97%, PM 574,03, Aldrich).

3.2 Caracterización de los compuestos

Los compuestos sintetizados se caracterizaron a través de las siguientes técnicas e instrumentos:

- RMN: Los espectros de resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ¹9F–RMN) se realizaron en un equipo Bruker Advance 400 utilizando solventes deuterados. Los desplazamientos químicos son reportados en partes por millón (ppm) con respecto al TMS (1%) como sustancia de referencia interna [(¹H y ¹³C, δ/ppm (SiMe₄ = 0)] o empleando un estándar externo [¹9F, δ/ppm (CFCl₃) = 0)]. La mayoría de las asignaciones en RMN fueron soportadas por experimentos 2D.
- FT-IR: Los espectros de infrarrojo fueron realizados en un Espectrofotómetro Bruker Vector-22, utilizando KBr como medio dispersante.
- MS (ESI) y MS (HESI): Los espectros de masas ESI fueron realizados en un espectrómetro de masas de alta resolución (HRMS) Bruker-Micro Tof de tipo electrospray (ESI) empleando metanol como fase ionizante mientras que los espectros HESI fueron adquiridos a través de un espectrómetro de masas de alta resolución Exactive™ Plus Orbitrap (ThermoFischer Scientific) con ionización electrospray empleando CH₂Cl₂ como fase ionizante.
- Análisis Elemental: Los análisis se realizaron en un Thermo Flash 2000
 Series empleando un detector TCD.
- Análisis Rayos X de monocristal: Los análisis se realizaron en los difractómetros Nonius Kappa CCD (Ligandos L₃H y L₄H y complejos 1, 7 y

- 9), Bruker X8-APEX II CCD (Complejos 2 y 6) y Bruker APEX II CCD (Complejos 5 y 10). Para la recolección de datos de los ligandos L₃H, L₄H y complejos 1, 7 y 9 se usaron los programas COLLECT83, reducción de datos Denzo-SMN⁸⁴, absortion correction Denzo⁸⁵, solución estructural SHELXS-9786 y SHELTXT-201587, refinamiento estructural SHELXL-9788 v SHELTXL-2015⁸⁹. Para la recolección de los datos de los complejos 2, 5, 6 y 10 se usaron la colección de programas90: APEX3 V2016.1-0 (Bruker AXS Inc., 2016), refinamiento de celda SAINT V8.37A (Bruker AXS Inc., 2015), reducción de datos SAINT V8.37A (Bruker AXS Inc., 2015), absortion correction SABADS V2014/7 (Bruker AXS Ins., 2014), solución estructural SHELXT-201587, refinamiento estructural SHELTXL-201589 y gráficas XP⁹¹. Cálculos posteriores fueron realizados empleando métodos directos y refinados en F² empleando métodos de mínimos cuadrados de matriz completa. Los datos cristalográficos para los complejos 1, 2, 5, 6, 7, 9 y 10 fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Center, con números CCDC 1862890, 1862891, 1862892, 1862893, 1923169, 1923170 y 1923171.
- Voltamperometría cíclica: Los experimentos de voltametría cíclica (CV) fueron realizados en un biopotenciostato/galvanostato μStat 400. Para las medidas electroquímicas se empleó CH₂Cl₂ anhidro. Se usó como electrolito soporte tetra-*n*-butilamonio hexafluorofosfato, *n*Bu₄NPF₆ (sigma Aldrich), grado electroquímico. La concentración del electrolito soporte fue 0,2 M y se preparó conforme a lo reportado en literatura⁹². Se empleó una celda convencional de tres electrodos, todas las medidas se realizaron en la caja seca. El electrodo auxiliar y de trabajo consistieron en un alambre de Pt mientras que el electrodo de referencia en un alambre de Ag. Todos los potenciales fueron referenciados con respecto al electrodo de plata teniendo al par ferroceno/ferricinio como estándar interno. La concentración empleada para las especies redox activas fue de 10-3M.

3.3 Preparación de los precursores requeridos para las síntesis de los ligandos amidínicos, incluyendo los derivados ferrocénicos

3.3.1 Síntesis de (2,6-diisopropilfenil)acetamida

Siguiendo una metodología ya reportada⁹³, se agregan 9,44 mL de 2,6-diisopropilanilina (0,05 mol, d=0,94 g mL⁻¹) y se disuelven en 80,00 mL de CH₂Cl₂. Luego, con agitación se adicionan 4,51 mL de cloruro de acetilo (0,05 mol, d=1,11 g mL⁻¹). Posteriormente, se adicionan 6,94 mL de trietilamina (0,05 mol, d=0,73 g mL⁻¹). El sistema se somete a reflujo (40 °C) por 4 horas **(Esquema 5).**

$$\bigcap_{Cl} + \bigvee_{NH_2} \frac{(CH_2CH_3)_3N}{CH_2Cl_2, Reflujo, 4h}$$

Esquema 5. Síntesis de (2,6-diisopropilfenil)acetamida.

Cumplido el tiempo de reacción, todos los componentes volátiles fueron removidos bajo vacío. El sólido resultante se disolvió en 60,00 mL de diclorometano y se lavó tres veces con 40,00 mL de agua destilada en un embudo de separación. Después se procedió a secar la fase orgánica con Na₂SO₄ y se removió el solvente bajo vacío. El producto crudo se purificó mediante lavados con hexano hasta lograr la obtención de un sólido blanco (10,11 g, 92%).

¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K, isómero mayoritario): δ/ppm = 7,19 (m, 3H, H-Ar), 6,82 (s, 1H, NH), 3,08 (m, 2H, CH-I-Pr), 2,21 (s, 3H, CH₃-C=O), 1,20 (d, J= 6,9 Hz, 12H, -CH₃). ¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K, isómero minoritario):

 δ /ppm = 7,30 (m, 3H, *H*-Ar), 6,94 (s, 1H, N*H*), 3,19 (m, 2H, C*H*-*i*Pr), 1,74 (s, 3H, C*H*₃-C=O), 1,24 (m, 6H, -C*H*₃), 1,16 (m, 6H, -C*H*₃).

3.3.2 Síntesis de (2,6-dimetilfenil)acetamida

Siguiendo una metodología ya reportada⁹³, se agregan 6,18 mL de 2,6-dimetilanilina (0,05 mol, d=0,98 g mL⁻¹) y se disuelven en 80,00 mL de CH₂Cl₂. Luego, con agitación se adicionan 4,51 mL de cloruro de acetilo (0,05 mol, d=1,11 g mL⁻¹). Posteriormente, se adicionan 6,94 mL de trietilamina (0,05 mol, d=0,73 g mL⁻¹). El sistema se somete a reflujo (40 °C) por 4 horas **(Esquema 6).**

Esquema 6. Síntesis de (2,6-dimetilfenil)acetamida.

Cumplido el tiempo de reacción, todos los componentes volátiles fueron removidos bajo vacío. El sólido resultante se disolvió en 60,00 mL de diclorometano y se lavó tres veces con 40,00 mL de agua destilada en un embudo de separación. Después se procedió a secar la fase orgánica con Na₂SO₄ y se removió el solvente bajo vacío. El producto crudo se purificó mediante lavados con hexano hasta lograr la obtención de un sólido blanco (7,86 g, 96%).

¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K, isómero mayoritario): δ/ppm = 7,08–7,01 (m, 3H, *H*-Ar), 6,90 (s, 1H, N*H*), 2,19 (s, 6H, -C*H*₃,), 2.14 (s, 3H, C*H*₃-C=O). ¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K, isómero minoritario): δ/ppm = 7,18–7,09 (m, 3H, *H*-Ar), 2,26 (s, 6H, -C*H*₃,), 1,73 (s, 3H, C*H*₃-C=O).

3.3.3 Síntesis de N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro

Siguiendo un procedimiento reportado^{70a} y en presencia de nitrógeno se agregan 2,00 g de (2,6-diisopropilfenil)acetamida (9,12 mmol) y tolueno seco en cantidad suficiente. En la campana de extracción y con agitación magnética constante se agrega el PCl₅ (1,92 g, 9,21 mmol) y el balón se conecta a un sistema de reflujo, donde se calienta a 120 °C por 4 horas (**Esquema 7**).

Esquema 7. Síntesis de N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro.

Una vez finalizado el tiempo de reacción y con flujo de nitrógeno se lleva la reacción hasta temperatura ambiente. Posteriormente el producto crudo se procede a purificar a través de destilación a alto vacío. Para asegurar la correcta separación del cloruro, la destilación se realiza por intervalos de temperatura. Antes de ir incrementando la temperatura se ajusta el sistema con agitación y vacío constante, posteriormente se procede a incrementar gradual y lentamente la temperara hasta los 60 °C (inicio destilación de tolueno) y luego hasta 80 °C para asegurar que el sistema quede libre de tolueno. Por último, se incrementa la temperatura entre 90–100 °C para la obtención del cloruro deseado. El producto que se almacena bajo atmósfera inerte debido a su inestabilidad. El cloruro se obtiene como un líquido incoloro (1,94 g, 90%).

¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 7,26 (s, 3H, *H*-Ar), 2,98–2,82 (m, 2H, C*H*- i Pr), 2,73 (s, 3H, C*H*₃-C=N), 1,31 (d, *J* = 6.6 Hz, 12H, -C*H*₃).

3.3.4 Síntesis de N-(2,6-dimetilfenil)acetamidoílo cloruro

Siguiendo un procedimiento reportado⁹⁴ y en presencia de nitrógeno se agregan 2,00 g de (2,6-dimetilfenil)acetamida (12,25 mmol) y tolueno seco en cantidad suficiente. En la campana de extracción y con agitación magnética constante se agrega el PCl₅ (2,80 g, 13,47 mmol) y el balón se conecta a un sistema de reflujo, donde se calienta a 120 °C por 4 horas (**Esquema 8**).

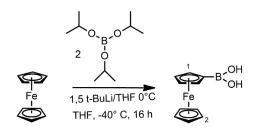
Esquema 8. Síntesis de N-(2,6-dimetilfenil)acetamidoílo cloruro.

Una vez finalizado el tiempo de reacción y con flujo de nitrógeno se lleva la reacción hasta temperatura ambiente. Posteriormente el producto crudo se procede a purificar a través de destilación a alto vacío. Para asegurar la correcta separación del cloruro, la destilación se realiza por intervalos de temperatura. Antes de ir incrementando la temperatura se ajusta el sistema con agitación y vacío constante, posteriormente se procede a incrementar gradual y lentamente la temperara hasta los 60 °C (inicio destilación de tolueno) y luego hasta 80 °C para asegurar que el sistema quede libre de tolueno. Por último, se incrementa lentamente la temperatura a 90 °C para la obtención del cloruro deseado. El producto que se almacena bajo atmósfera inerte debido a su inestabilidad. El cloruro se obtiene como un líquido incoloro (1,99 g, 90%).

¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ/ppm = 7,09 (d, J = 7,04 Hz, 2H, H-Ar), 7,02 (dd, J = 8,4,6,5 Hz, 1H, H-Ar), 2,66 (s, 3H, CH_3 -C=N), 2,14 (s, 6H, - CH_3).

3.3.5 Síntesis de ácido ferrocenborónico

En un Schlenk de 100,00 mL se adicionan 1,00 g de ferroceno (0,0054 mol) bajo atmósfera de nitrógeno y se disuelven con agitación magnética en 7,00 mL de THF anhidro. El sistema se enfría a 0 °C por 15 minutos y lentamente se adicionan 4,76 mL de t-BuLi (0,0081 mol, 1,70 M t-BuLi en Pentano). Concluida la adición, el sistema se deja agitando a 0 °C por 15 minutos más y posteriormente se lleva a temperatura ambiente por 20 minutos. A continuación, el sistema se coloca en un baño de hielo seco-acetona (–78 °C) y se agregan gota a gota 2,48 mL de tri-isopropilborato (0,010 mol, d=0,082 g mL-1) previamente disuelto en 2,50 mL de THF anhidro. El sistema se deja agitando a –40 °C por 16 h (**Esquema 9**).



Esquema 9. Síntesis de ácido ferrocenborónico.

Finalizado el tiempo de reacción, a la mezcla obtenida se le adicionaron, en baño de hielo, 30,00 mL de NaOH 2,0 M y se lavó dos veces con 30,00 mL de NaOH 2,0 M. La fase acuosa se recuperó y se extrajo con acetato de etilo (3 x 60,00 mL). Por último, se secó la fase orgánica con Na₂SO₄ y se eliminó el solvente bajo vacío. El producto final se obtuvo como un sólido naranja (0,75 g, 60%).

¹**H–RMN** (300 MHz, CD₃OD, 298 K) δ/ppm = 4,44–4,32 (m, 4H, H₁), 4,13 (m, 5H, H₂).

3.3.6 Síntesis de ftalimidoferroceno

Optimizando un procedimiento descrito en literatura⁹⁵, en un matraz de 100,00 mL con agitador, se agregan 0,25 g de ácido ferrocenborónico (0,0011 mol) y 0,75 g de ftalimida de cobre (0,0036 mol). El sistema se pone bajo atmósfera de nitrógeno y se adicionan 20,00 mL de una mezcla metanol/agua (8:2). Posteriormente el sistema se deja bajo agitación a temperatura ambiente por 24 horas (**Esquema 10**).

Esquema 10. Síntesis de ftalimidoferroceno.

Finalizado el tiempo de reacción, se adicionaron 50,00 mL de éter dietílico y se filtró por vacío la mezcla obtenida. Posteriormente, al remanente se le realizaron los siguientes lavados ocupando un volumen de 50,00 mL de 1) KOH 10%, 2) H₂O, 3) CH₃COOH 10%, 4) H₂O. Luego, la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y el solvente se eliminó bajo vacío. El producto crudo se purificó por columna cromatográfica usando sílica gel 60 y empleando como fase móvil hexano/acetato de etilo partiendo de un gradiente 100:0 hasta 97:3 respectivamente. El producto se obtuvo como un sólido naranja ladrillo (0,25 g, 70%).

¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ /ppm = 7,86 (m, 2H, H₄), 7,75 (m, 2H, H₅), 5,00 (m, 2H, H₁), 4,21 (m, 5H, H₃), 4,19 (m, 2H, H₂).

3.3.7 Síntesis de aminoferroceno

Conforme a lo reportado en la literatura⁹⁵, en un matraz de 100,00 mL, se agregan 0,50 g de ftalimidoferroceno (0,0015 mol), 20,00 mL de etanol (previamente burbujeado con nitrógeno) y 0,54 mL de hidrato de hidracina (0,011 mol, d=1,03 g mL⁻¹). El sistema se somete a reflujo donde se calienta a 80 °C por 2 horas (**Esquema 11**).

$$\begin{array}{c|c}
 & N_2H_4. \ H_2O \\
\hline
 & EtOH, Reflujo, 2h
\end{array}$$

Esquema 11. Síntesis de aminoferroceno.

Cumplido el tiempo de reacción, el sistema se enfrió a temperatura ambiente, se adicionó $20,00\,$ mL de H_2O y se realizó lavados con éter dietílico (3 x $20,00\,$ mL). Las fases orgánicas se reunieron, se secaron con Na_2SO_4 y finalmente se removió el solvente bajo vacío. El producto final se obtuvo como un sólido amarillo $(0,30\,$ g, 99%).

¹**H–RMN** (300 MHz, CD₃Cl₃, 298 K) δ /ppm = 4,10 (m, 5H, H₃), 4,00 (m, 2H, H₂), 3,84 (2H, H₁), 2,58 (ancho. s, 2H, NH).

3.4 Síntesis de ligandos amidínicos con una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones

3.4.1 Síntesis de *(E)-N-*(2,6-diisopropilfenil)-N'-(piridin-2-il)acetimidamida (L₁H)

Según procedimiento reportado en nuestro laboratorio⁹⁶, en un balón de 100,00 mL se adicionan los compuestos (2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro (3,00 g, 0,013 mol) con 2-aminopiridina (1,22 g, 0,013 mol) y trietilamina (1,81 mL, d=0,73 g mL⁻¹, 0,013 mol) en 50,00 mL de tolueno. El sistema se somete a reflujo con agitación magnética por 12 horas a 110 °C (**Esquema 12**).

Esquema 12. Síntesis del ligando L₁H.

Todos los componentes volátiles se removieron bajo vacío. El sólido resultante se disolvió en 50,00 mL de diclorometano y se hicieron lavados con agua destilada en un embudo de separación (2 x 30,00 mL). El solvente se eliminó bajo vacío. Finalmente, el producto crudo se purificó por columna cromatográfica usando sílice gel 60 y como eluyente acetato de etilo. El producto se obtuvo como un sólido amarillo (2,57 g, 67%).

¹**H–RMN** (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ/ppm = 9,54 (ancho. s, 1H, NH), 8,47 (ancho. s, 1H, H₂), 8,26 (d, J = 4,0 Hz, 1H, H₅), 7,68 (t, J = 7,3 Hz, 1H, H₃), 7,06 (d, J = 7,5 Hz, 2H, H₁₀), 6,99–6,90 (m, 2H, H_{4,11}), 2,86 (hept, J = 6,8 Hz, 2H, H₁₂), 1,78 (s, 3H, H₇), 1,12 (d, J = 6,9 Hz, 6H, H₁₄), 1,05 (d, J = 6,8 Hz, 6H, H₁₃).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ/ppm = 153,77 (C₁), 152,70 (C₆), 147,48 (C₅), 145,25 (C₈), 137,68 (C₃), 137,32 (C₉), 122,62 (C₁₀), 122,36 (C₁₁), 117,34 (C₄), 112,70 (C₂), 27,59 (C₁₂), 23,41 (C₁₃), 22,57 (C₁₄), 18,16 (C₇). FT–IR (KBr): v/cm⁻¹ = 3241 (N–H), 2960 (C–H Aromático), 1660 (C=N). MS–(ESI) para C₁₉H₂₆N₃ [M+H]⁺: m/z calculado: 296,212; encontrado: 296,212.

3.4.2 Síntesis de *(E)-N-*(2,6-diisopropilfenil)-N'-(piridin-3-il)acetimidamida (L₂H)

Según procedimiento reportado en nuestro laboratorio⁹⁶, en un balón de 100,00 mL se adicionan los compuestos (2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro (3,00 g, 0,013 mol) con 3-aminopiridina (1,22 g, 0,013 mol) y trietilamina (1,81 mL, d=0,73 g mL⁻¹, 0,013 mol) en 50,00 mL de tolueno. El sistema se somete a reflujo con agitación magnética por 12 horas a 110 °C (**Esquema 13**).

Esquema 13. Síntesis del ligando L₂H.

Todos los componentes volátiles fueron removidos bajo vacío. El sólido resultante se disolvió en 50,00 mL de diclorometano y se hicieron lavados con agua destilada en un embudo de separación (2 x 30,00 mL). El solvente se eliminó bajo vacío. Finalmente, el producto crudo se purificó por columna cromatográfica usando sílice gel 60 y como fase móvil acetato de etilo. El producto se obtuvo como un sólido ligeramente amarillo (2,69 g, 70%).

¹H–RMN (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ/ppm = 9,26 (ancho. s, 1H, NH), 8,96 (d, J = 2,0 Hz, 1H, H₅), 8,35 (d, J = 8,2 Hz, 1H, H₂), 8,14 (d, J = 3,7 Hz, 1H, H₄), 7,28 (m, 1H, H₃), 7,06 (d, J = 7,6 Hz, 2H, H₁₀), 6,94 (t, J = 7,6 Hz, 1H, H₁₁), 2,87 (hept, J = 6,8 Hz, 2H, H₁₂), 1,76 (s, 3H, H₇), 1.13 (d, J = 6,9 Hz, 6H, H₁₄), 1,05 (d, J = 6,8 Hz, 6H, H₁₃).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ/ppm = 152,80 (C₆), 145,08 (C₈), 142,02 (C₄), 140,35 (C₅), 138,11 (C₁), 137,54 (C₉), 124,93 (C₂), 123,28 (C₃), 122,59 (C₁₀), 122,34 (C₁₁), 27,57 (C₁₂), 23,39 (C₁₃), 22,61 (C₁₄), 18,00 (C₇).

FT–IR (KBr): v/cm⁻¹ = 3282 (N–H), 2959 (C–H Aromático), 1664 (C=N).

MS–(ESI) para C₁₉H₂₆N₃ [M+H]⁺: m/z calculado: 296,212; encontrado: 296,212.

3.4.3 Síntesis de *(E)-N-*(2,6-diisopropilfenil)-N'-(2,6-difluorofenil)acetimidamida (L₃H)

En un balón de 100,00 mL se adicionan 0,45 mL de 2,6-difluoroanilina (0,0042 mol, d=1,20 g mL⁻¹) y se disuelve en 30,00 mL de tolueno. Luego, se adicionan 1,00 g de (2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro (0,0042 mol) y 0,59 mL de trietilamina (0,0042 mol, d=101,19 g mL⁻¹). El sistema se lleva a reflujo bajo agitación a 110 °C por 12 horas (**Esquema 14**).

$$\begin{array}{c} & & \\$$

Esquema 14. Síntesis del ligando L₃H.

Finalizado el tiempo de reacción, los componentes volátiles se eliminaron bajo vacío. El sólido resultante se disolvió en 50,00 mL de diclorometano y se hicieron lavados con agua destilada en un embudo de separación (3 x 30,00 mL). El solvente se eliminó bajo vacío. Finalmente, el producto se lavó con hexano, obteniéndose un sólido blanco (0,70 g, 50%). Se obtuvieron cristales incoloros para análisis de rayos X a partir de difusión de pentano en una solución de L₃H en diclorometano a temperatura ambiente.

¹**H–RMN** (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ/ppm = 8,51 (ancho. s, 1H, NH), 7,23 (m, 1H, H₁₁), 7,15 (d, J = 7,2 Hz, 2H, H₁₀), 6,93 (m, 2H, H₃), 6,87 (dd, J = 10,9, 4,8 Hz, 1H, H₄), 3,27 (m, 2H, H₁₂), 1,91 (s, 3H, H₇), 1,18 (dd, J = 6,8, 1,4 Hz, 12H, H_{13,14}).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ/ppm = 158,47 (C₆), 156,09 (C₅), 155,19 (C₂), 146,36 (C₉), 134,14 (C₈), 128,66 (C₁), 127,10 (C₁₁), 122,76 (C₁₀), 121,04 (C₄), 111,25 (C₃) 27,97 (C₁₂), 23,97 (C₁₄), 23,22 (C₁₃), 17,07 (C₇).
¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ(¹H) / δ(¹³C) = 7,23 / 146,36 (H₁₁ / C₉), 7,15 / 134,14, 27,97 (H₁₀ / C_{8,12}), 6,93 / 156,09, 155,19, 128,66 (H₃ / C_{5,2,1}), 6,87 / 156,09, 155,19 (H₄ / C_{5,2}), 3,27 / 146,36, 134,14, 122,76, 23,97, 23,22 (H₁₂ / C_{9,8,10,14,13}), 1,91 / 158,47 (H₇ / C₆), 1,18 / 146,36, 27,97, 23,22 (H₁₄ / C_{9,12,14}).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,23 / 127,10 (H₁₁ / C₁₁), 7,15 / 122,76 (H₁₀ / C₁₀), 6,93 / 111,25 (H₃ / C₃), 6,87 / 121,04 (H₄ / C₄), 3,27 / 27,97 (H₁₂ / C₁₂), 1,18 / 23,97 (H₁₄ / C₁₄), 1,18 / 23,22 (H₁₃ / C₁₃).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7,23 / 7,15 (H₁₁/ H₁₀), 6,93 / 6,87 (H₃ / H₄), 3,27 / 1,18 (H₁₂ / H_{14,13}).

¹⁹**F–RMN** (376 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ /ppm = –124.58 (ancho. s, 2F, Fa).

FT-IR (KBr): v/cm⁻¹: 3258 (N-H), 2966 (C-H aromático), 1655 (C=N).

MS–(ESI) para C₂₀H₂₄N₂F₂ [M+H]⁺: m/z calculado: 331,4; encontrado: 330,9.

3.4.4 Síntesis de *(E)-N-*(2,6-diisopropilfenil)-N'-(2-metoxifenil)acetimidamida (L₄H)

Se adicionan 0,44 g de 2-metoxianilina (0,0036 mol) en 30,00 mL de tolueno. Luego, se adicionan 0,86 g de (2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro (0,0036 mol) y 0,50 mL de trietilamina (0,0036 mol, d=101,19 g mL⁻¹). El sistema se lleva a reflujo bajo agitación a 110 °C por 12 h (**Esquema 15**).

Esquema 15. Síntesis del Ligando L₄H.

Finalizado el tiempo de reacción, los componentes volátiles se eliminaron bajo vacío. El sólido resultante se disolvió en 50,00 mL de diclorometano y se hicieron lavados con agua destilada en un embudo de separación

(3 x 30,00 mL). El solvente se removió bajo vacío. Finalmente, el producto crudo se purificó por columna cromatográfica usando sílice gel 60 y como fase móvil una mezcla de hexano/acetato de etilo partiendo de un gradiente 100:0 a 90:10 respectivamente. El producto se obtuvo como un sólido ligeramente amarillo, el cual se recristalizó con hexano para dar cristales traslúcidos (0,71 g, 61 %).

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K) δ/ppm = 9,37 (d, J = 8,0, 1H, H₃), 7,19 (d, J = 7,4 Hz, 2H, H₁₁), 7,16 (ancho, s, 1H, NH), 7,12 (m, 1H, H₁₂), 7,02 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H₄), 6,86 (t, J = 7,7 Hz, 1H, H₅), 6,55 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H₆), 3,29 (s, 3H, H₁₆), 3,15 (m, 2H, H₁₂), 1,36 (s, 3H, H₈), 1,20 (m, 12H, H_{15,14}).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 151,62 (C₇), 147,58 (C₁), 146,48 (C₉), 138,37 (C₁₀), 131,11 (C₂), 123,36 (C₁₁), 123,15 (C₁₂), 121,80 (C₄), 121,57 (C₅), 119,50 (C₃), 109,69 (C₆), 55,09 (C₁₆), 28,63 (C₁₃), 23,90 (C₁₅), 23,16 (C₁₄), 18,61 (C₈).

¹H, ¹³C-HMBC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 9,37 / 147,58, 131,11, 121,57 (H₃ / C_{1,2,5}), 7,19 / 146,48, 28,63 (H₁₁ / C_{9,13}), 7,12 / 138,37 (H₁₂ / C₁₀), 7,02 / 131,11, 109,69 (H₄ / C_{2,6}), 6,86 / 147,58, 119,50 (H₅ / C_{1,3}), 6,55 / 131,11, 121,80 (H₆ / C_{2,4}), 3,29 / 147,58 (H₁₆ / C₁), 3,15 / 146,48, 138,37, 123,36, 23,90, 23,16 (H₁₃ / C_{9,10,11,15,14}), 1,36 / 151,62 (H₈ / C₇), 1,20 / 138,37, 28,63, 23,16 (H₁₅ / C_{10,13,14}), 1,20 / 138,37, 28,63, 23,90 (H₁₄ / C_{10,13,15}).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^{13}C)$ = 9,37 / 119,50 (H₃ / C₃), 7,19 / 123,36 (H₁₁ / C₁₁), 7,12 / 123,15 (H₁₂ / C₁₂), 7,02 / 121,80 (H₄ / C₄), 6,86 / 121,57 (H₅ / C₅), 6,55 / 109,69 (H₆ / C₆), 3,29 / 55,09 (H₁₆ / C₁₆), 3,15 / 28,63 (H₁₃ / C₁₃), 1,36 / 18,61 (H₈ / C₈), 1,20 / 23,90 (H₁₅ / C₁₅), 1,20 / 23,16 (H₁₄ / C₁₄).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^1H)$ = 9,37 / 7,02 (H₃/ H₄), 7,02 / 6,86 (H₄ / H₅), 6,86 / 6,55 (H₅ / H₆), 7,19 / 7,12 (H₁₁ / H₁₂), 3,15 / 1,20 (H₁₃ / H_{15,14}).

FT-IR (KBr): v / cm⁻¹: 3431 (N-H), 2955 (C-H aromático), 1655 (C=N), 1175 (C-O).

MS–(ESI) para $C_{21}H_{28}N_2 = [M+H]^+$: m/z calculado: 325,5; encontrado: 325,0.

3.4.5 Síntesis de ligandos amidínicos derivados de ferroceno

3.4.5.1 Síntesis de *(E)-N-*(2,6-diisopropilfenil)-N'- (ferrocenil)acetimidamida (L₅H)

En un balón de 100,00 mL se adicionan 0,32 g de aminoferroceno (0,0016 mol) y bajo atmósfera de nitrógeno se agregan 15,00 mL de THF anhidro. El sistema se pone bajo agitación a 0 °C por 15 minutos. Posteriormente, se adicionan lentamente 0,22 mL de trietilamina (0,0016 mol, d=0,73 g mL-¹) y se continua bajo agitación por 5 minutos más. Luego, se agrega 0,38 g de (2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro (0,0016 mol). El sistema se deja bajo agitación por 2 horas a 0 °C y posteriormente otras 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 16**).

Esquema 16. Síntesis del ligando L₅H.

Pasado el tiempo de reacción, a la mezcla obtenida se le adicionaron 50,00 mL de éter dietílico y se realizaron 3 lavados con agua destilada de

50,00 mL cada uno. Luego, la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y el solvente se eliminó bajo vacío. El producto obtenido se lavó con metanol para dar un sólido naranja cristalino a –20 °C (0,534 g, 83%).

¹**H–RMN** (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ/ppm = 8,20 (ancho. s, 1H, NH), 7,04 (d, J = 7,6 Hz, 2H, H₉), 6,91 (t, J = 6,9 Hz, 1H, H₁₀), 4,76 (ancho. s, 2H, H₂), 4,10 (ancho. s, 5H, H₄), 3,91 (ancho. s, 2H, H₃), 3,00 (m, 2H, H₁₁), 1,58 (s, 3H, H₆), 1,13 (dd, J = 11,1, 6,9 Hz, 12H, H_{12,13}).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ /ppm = 151,91 (C₅), 146,49 (C₇), 137,66 (C₈), 122,45 (C₉), 121,65 (C₁₀), 99,32 (C₁), 68,45 (C₄), 62,98 (C₃), 59,38 (C₂), 27,38 (C₁₁) 23,61 (C₁₃), 22,91 (C₁₂), 17,69 (C₆).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,04 / 146,49, 27,38 (H₉ / C_{7,11}), 6,91 / 137,66 (H₁₀ / C₈), 4,76 / 62,98 (H₂ / C₃), 4,10 / 68,45 (H₄ / C₄), 3,91 / 99,32, 59,38 (H₃ / C_{1,2}), 3,00 / 146,49, 137,66, 122,45, 22,91, 23,61 (H₁₁ / C_{7,8,9,12,13}), 1,58 / 151,91 (H₆ / C₅), 1,13 / 137,66, 27,38, 23,61 (H₁₂ / C_{8,11,13}), 1,13 / 137,66, 27,38, 22,91 (H₁₃ / C_{8,11,12}).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,04 / 122,45 (H₉ / C₉), 6,91 / 121,65 (H₁₀ / C₁₀), 4,76 / 59,38 (H₂ / C₂), 4,10 / 68,45 (H₄ / C₄), 3,91 / 62,98 (H₃ / C₃), 3,00 / 27,38 (H₁₁ / C₁₁), 1,58 / 17,69 (H₆ / C₆), 1,13 / 22,91 (H₁₂ / C₁₂), 1,13 / 23,61 (H₁₃ / C₁₃).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7,04 / 6,91 (H₉/ H₁₀), 4,76 / 3,91 (H₂ / H₃), 3,00 / 1,13, 1,13 (H₁₁ / H_{12,13}).

MS (ESI) para C₂₄H₃₀N₂Fe [M+H]⁺: m/z calculado: 403,3; encontrado: 403,2.

3.4.5.2 Síntesis de *(E)-N-*(2,6-metilfenil)-N'-(ferrocenil)acetimidamida (L₆H)

En un balón de 100,00 mL se adicionan 1,00 g de aminoferroceno (0,005 mol) y bajo atmósfera de nitrógeno se agregan 30,00 mL de THF anhidro. El sistema se pone bajo agitación a 0 °C por 15 minutos. Posteriormente, se adicionan

lentamente 0,70 mL de trietilamina (0,005 mol, d=0,73 g mL⁻¹) y se continua bajo agitación por 5 minutos más. Luego, se agrega 0,91 g de (2,6-dimetilfenil)acetimidoílo cloruro (0,005 mol). El sistema se deja bajo agitación por 2 horas a 0 °C y posteriormente otras 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 17**).

Esquema 17. Síntesis del ligando L₆H.

Pasado el tiempo de reacción, a la mezcla obtenida se le adicionaron 50,00 mL de éter dietílico y se realizaron 3 lavados con agua destilada de 50,00 mL cada uno. Luego, la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y el solvente se eliminó bajo vacío. El producto obtenido se recristalizó con metanol a –20 °C para dar un sólido naranja cristalino (1,22 g, 71%).

¹**H–RMN** (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K) δ/ppm = 8,15 (ancho. s, 1H, NH), 6,98 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H₉), 6,75 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H₁₀), 4,75 (ancho. s, 2H, H₂), 4,12 (ancho. s, 5H, H₄), 3,91 (ancho. s, 2H, H₃), 2,04 (s, 6H, H₁₁), 1,56 (s, 3H, H₆).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ /ppm = 151,96 (C₅), 149,35 (C₈), 127,49 (C₉), 127,38 (C₇), 120,84 (C₁₀), 99,14 (C₁), 68,52 (C₄), 63,01 (C₃), 59,74 (C₂), 18,04 (C₁₁), 17,45 (C₆).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 8,15 / 151,96, 59,74 (NH / C_{5,2}), 6,98 / 127,38, 18,04 (H₉ / C_{7,11}), 6,75 / 149,35, 127,49 (H₁₀ / C_{8,9}), 4,75 / 99,14, 63,01 (H₂ / C_{1,3}), 4,12 / 63,01 (H₄ / C₃), 3,91 / 99,14, 68,52, 59,74 (H₃ / C_{1,4,2}), 2,04 / 149,35, 127,38, 127,49 (H₁₁ / C_{8,7,9}), 1,56 / 151,96 (H₆ / C₅).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 6,98 / 127,49 (H₉ / C₉), 6,75 / 120,84 (H₁₀ / C₁₀), 4,75 / 59,74 (H₂ / C₂), 4,12 / 68,52 (H₄ / C₄), 3,91 / 63,01 (H₃ / C₃), 2,04 / 18,04 (H₁₁ / C₁₁), 1,56 / 17,45 (H₆ / C₆). ¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 6,98 / 6,75, 2,04 (H₉ / H_{10,11}), 4,75 / 3,91 (H₂ / H₃).

MS–(ESI) para C₂₄H₃₀N₂Fe [M+H]⁺: m/z calculado: 346,2; encontrado: 346,5.

3.5 Síntesis de complejos de aluminio con ligandos amidínicos, incluyendo derivados ferrocénicos

Todos los complejos fueron sintetizados en la cámara seca MBRAUN *Glove Box.*

3.5.1 Complejos de aluminio con ligandos amidínicos derivados de piridina

3.5.1.1 Síntesis de complejo mononuclear de aluminio con L_1H , $[(L_1)AIMe_2]$ (1)

Una solución de trimetilaluminio (Al(CH₃)₃) (24,5 mg, 0,34 mmol) en diclorometano se adiciona rápidamente a una solución de **L**₁**H** (100 mg, 0,34 mmol) en diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 18**). Todos los volátiles se eliminaron bajo vacío y el sólido obtenido se lavó con hexano. El complejo **1** se obtuvo como

un sólido rosa pálido (115 mg, 96%). Se generaron cristales incoloros para cristalografía de rayos X a partir de hexano a –30 °C.

Al(CH₃)₃, CH₂Cl₂, r.t, 2h

-CH₄

$$CH_4$$
 CH_4
 C

Esquema 18. Síntesis del complejo 1.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 7,53 (d, J = 5,8 Hz, 1H, H₅), 7,22 (d, J = 5,1 Hz, 1H, H₂), 7,20–7,13 (m, 3H, H_{11,10}), 6,93 (t, J = 7,8 Hz, 1H, H₃), 6,17 (t, J = 6,4, 1H, H₄), 3,42–3,29 (m, 2H, H₁₂), 2,11 (s, 3H, H₇), 1,30 (d, J = 6,8 Hz, 6H, H₁₄), 1,13 (d, J = 6,8 Hz, 6H, H₁₅).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 170,01 (C₆), 159,36 (C₁), 144,83 (C₉), 140,90 (C₅), 140,28 (C₈), 140,18 (C₃), 127,34 (C₁₁), 124,78 (C₂), 124,63 (C₁₀), 116,20 (C₄), 28,28 (C₁₂), 25,53 (C₇), 24,89 (C₁₄), 24,64 (C₁₃), –9.16 (C₁₅).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,53 / 159,36, 140,18 (H₅ / C_{1,3}), 7,22 / 116,20 (H₂ / C₄), 7,20–7,13 / 144,83 (H₁₁ / C₉), 7,20–7,13 / 140,28, 28,28 (H₁₀ / C_{8,12}), 6,93 / 159,36, 140,90 (H₃ / C_{1,5}), 6,17 / 124,78 (H₄ / C₂), 3,42–3,29 / 144,83, 140,28, 124,63, 24,89, 24,64 (H₁₂ / C_{9,8,10,14,13}), 2,11 / 170,01 (H₇ / C₆), 1,30 / 144,83, 28,28, 24,64 (H₁₄ / C_{9,12,13}), 1,13 / 144,83, 28,28, 24,89 (H₁₃ / C_{9,12,14}).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,53 / 140,90 (H₅ / C₅), 7,22 / 124,78 (H₂ / C₂), 7,20–7,13 / 127,34 (H₁₁ / C₁₁), 7,20–7,13 / 124,63 (H₁₀ / C₁₀), 6,93 / 140,18 (H₃ / C₃), 6,17 / 116,20 (H₄ / C₄),

3,42–3,29 / 28,28 (H₁₂ / C₁₂), 2,11 / 25,53 (H₇ / C₇), 1,30 / 24,89 (H₁₄ / C₁₄), 1,13 / 24,64 (H₁₃ / C₁₃), -0,33 / -9,16 (H₁₅ / C₁₅).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7,53 / 6,17 (H₅/ H₄), 6,17 / 6,93 (H₄ / H₃), 6,93 / 7,22 (H₃ / H₂), 7,20–7,13 / 7,20–7.13 (H₁₁ / H₁₀), 3,42–3,29 / 1,30, 1,13 (H₁₂ / H_{14,13}).

3.5.1.2 Síntesis de complejo binuclear de aluminio con L₁H, [(L₁)Al₂Me₅] (2)

Una solución de L₁H (200 mg, 0,68 mmol) en diclorometano se añade a una solución de dos equivalentes de TMA (98,0 mg, 1,36 mmol) en diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 19**). Todos los volátiles se eliminaron bajo vacío y el sólido se lavó con hexano. El complejo **2** se obtuvo como un sólido rosa (285 mg, 99%). Se generaron cristales incoloros para cristalografía de rayos X a partir de una mezcla fría de diclorometano / hexano.

Esquema 19. Síntesis del complejo 2.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 7,56 (d, J = 7,7 Hz, 1H, H₅), 7,28 (d, J = 5,1 Hz, 1H, H₂), 7,08–7,02 (m, 1H, H₁₁), 6,97 (d, J = 7,6 Hz, 2H, H₁₀), 6,86 (t, J = 7,9, 1H, H₄), 6,15 (t, J = 6,5 Hz, 1H, H₃), 2,82 (ancho. s, 2H, H₁₂),

- 2,18 (s, 3H, H₇), 1,05 (d, J = 6.5 Hz, 6H, H₁₃), 0,97 (d, J = 6.7 Hz, 6H, H₁₄), -0.20 (s, 9H, H₁₆), -0.48 (s, 6H, H₁₅).
- ¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ/ppm = 175,97 (C_6), 157,68 (C_1), 143,08 (C_9), 140,69 (C_4), 140,34 (C_2), 138,35 (C_8), 128,35 (C_{11}), 124,75 (C_{10}), 124,04 (C_5), 119,39 (C_3), 28,49 (C_{12}), 24,55 ($C_{7,13}$), 23,83 (C_{14}), –5,31 (C_{16}), –11,53 (C_{15}).
- ¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,56 / 119,39 (H₅ / C₃), 7,28 / 140,69 (H₂ / C₄), 7,08–7,02 / 143,08 (H₁₁ / C₉), 6,97 / 138,35, 128,35, 28,49 (H₁₀ / C_{8,11,12}), 6,86 / 157,68, 140,34 (H₄ / C_{1,2}), 6,15 / 140,69, 140,34, 124,04 (H₃ / C_{4,2,5}), 2,18 / 175,68 (H₇ / C₆), 1,05 / 143,08, 28,49, 23,83 (H₁₃ / C_{9,12,14}), 0,97 / 143,08, 28,49, 24,55 (H₁₄ / C_{9,12,13}).
- ¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,56 / 124,04 (H₅ / C₅), 7,28 / 140,34 (H₂ / C₂), 7,08–7,02 / 128,35 (H₁₁ / C₁₁), 6,97 / 124,75 (H₁₀ / C₁₀), 6,86 / 140,69 (H₄ / C₄), 6,15 / 119,39 (H₃ / C₃), 2,82 / 28,49 (H₁₂ / C₁₂), 2,18 / 24,55 (H₇ / C₇), 1,05 / 24,55 (H₁₃ / C₁₃), 0,97 / 23,83 (H₁₄ / C₁₄), -0,20 / -5,31 (H₁₆ / C₁₆), -0,48 / -11,53 (H₁₅ / C₁₅).
- ¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^1H)$ = 7,56 / 6,86 (H₅/ H₄), 6,86 / 6,15 (H₄ / H₃), 6,15 / 7,28 (H₃ / H₂), 7,08–7,02 / 6,97 (H₁₁ / H₁₀), 2,82 / 1,05, 0,97 (H₁₂ / H_{13,14}).

3.5.1.3 Síntesis de complejo mononuclear de aluminio con L_2H , $[(L_2)AIMe_2]$ (3)

Una solución de L₂H en benceno-d₆ (12,4 mg, 0,042 mmol) se añade bajo agitación a una solución de TMA en benceno-d₆ (3,00 mg, 0,042 mmol) (**Esquema 20**). Después de 30 minutos, la solución se sometió a espectroscopia de RMN, mostrando de una forma cuantitativa la obtención del complejo **3** según lo observado en el espectro de ¹H−RMN.

Esquema 20. Síntesis del complejo 3.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 8,59 (ancho. s, 1H, H₅), 8,10 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H₄), 7,29 (ancho. s, 1H, H₂), 7,17–7,10 (m, 3H, H_{10,11}), 6,67 (dd, J = 7.8, 5,4 Hz, 1H, H₃), 3,61–3,50 (m, 2H, H₁₂), 1,60 (s, 3H, H₇), 1,41 (d, J = 6.7 Hz, 6H, H₁₄), 1,31 (d, J = 6.8 Hz, 6H, H₁₃), 0,06 (s, 6H, H₁₅).

3.5.1.4 Síntesis de complejo binuclear de aluminio con L₂H, [(L₂)Al₂Me₅] (4)

Una solución de L₂H (200 mg, 0,68 mmol) en diclorometano se añade a dos equivalentes de TMA (98,0 mg, 1,36 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 21**). Todos los volátiles se eliminaron empleando vacío y el sólido se lavó con hexano. El compuesto **4** se obtuvo como un sólido blanco (282 mg, 98%).

Esquema 21. Síntesis del complejo 4.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 8,39 (d, J = 2,5 Hz, 1H, H₅), 7,93 (dd, J = 5,2, 0,8 Hz, 1H, H₄), 7,12 (dd, J = 8,4, 7,0 Hz, 1H, H₁₁), 7,04 (d, J = 7,4 Hz, 2H, H₁₀), 6,74–6.70 (m, 1H, H₂), 6,42 (dd, J = 8,3, 5,3 Hz, 1H, H₃), 3,01 (hept, J = 6,9 Hz, 2H, H₁₂), 1,35 (s, 3H, H₇), 1,11 (d, J = 6,8 Hz, 6H, H₁₄), 1,05 (d, J = 6,9 Hz, 6H, H₁₃), -0,18 (s, 9H, H₁₆), -0,26 (s, 6H, H₁₅).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 174,26 (C₆), 144,08 (C₉), 141,84 (C₁), 140,96 (C₄), 140,81 (C₅), 136,52 (C₈), 132,39 (C₂), 127,37 (C₁₁), 125,76 (C₃), 124,24 (C₁₀), 28,50 (C₁₂), 24,75 (C₁₄), 23,77 (C₁₃), 14,85 (C₇), -7,64 (C₁₆), -9,97 (C₁₅).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 8,39 / 140,96, 132,39 (H₅ / C_{4,2}), 7,93 / 140,81, 132,39, 125,76 (H₄ / C_{5,2,3}), 7,12 / 144,08 (H₁₁ / C₉), 7,04 / 136,52, 28,50 (H₁₀ / C_{8,12}), 6,74–6,70 / 140,96, 140,81 (H₂ / C_{4,5}), 6,42 / 141,84 (H₃ / C₁), 3,01 / 144,08, 136,52, 124,24, 24,75, 23,77 (H₁₂ / C_{9,8,10,14,13}), 1,35 / 174,26 (H₇ / C₆), 1,11 / 144,08, 28,50, 23,77 (H₁₄ / C_{9,12,13}), 1,05 / 144,08, 28,50, 24,75 (H₁₃ / C_{9,12,14}).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 8,39 / 140,81 (H₅ / C₅), 7,93 / 140,96 (H₄ / C₄), 7,12 / 127,37 (H₁₁ / C₁₁), 7,04 / 124,24 (H₁₀ / C₁₀), 6,74–6,70 / 132,39 (H₂ / C₂), 6,42 / 125,76 (H₃ / C₃), 3,01 / 28,50 (H₁₂ / C₁₂), 1,35 / 14,85 (H₇ / C₇), 1,11 / 24,75 (H₁₄ / C₁₄), 1,05 / 23,77 (H₁₃ / C₁₃), -0,18 / -7,64 (H₁₆ / C₁₆), -0,26 / -9,97 (H₁₅ / C₁₅).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7,93 / 6,42 (H₄/ H₃), 6,42 / 6,74–6,70 (H₃ / H₂), 7,12 / 7,04 (H₁₁ / H₁₀), 3,01 / 1,11, 1,05 (H₁₂ / H_{14,13}).

3.5.1.5 Síntesis de complejo trinuclear de aluminio con dos equivalentes de L_2H , $[(L_2)_2AIMe]$ (5)

Una solución de trimetilaluminio (TMA) (24,5 mg, 0,34 mmol) en diclorometano se añade rápidamente a una solución de dos equivalentes de L₂H (200 mg, 0,68 mmol) en diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas

a temperatura ambiente (**Esquema 22**). Todos los volátiles se eliminaron usando vacío y el sólido se lavó con hexano. El complejo **5** se obtiene como un sólido blanco (193 mg, 90%). Se generaron cristales incoloros para cristalografía de rayos X a partir de una mezcla fría de diclorometano / hexano.

2
$$N$$
 $Al(CH_3)_3$, CH_2Cl_2 , r.t $Al(CH_3)_3$, $Al(CH_3)$

Esquema 22. Síntesis del complejo 5.

¹H–RMN (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 8,19 (ancho. s, 4H, H_{5,4}), 7,21–7,16 (m, 2H, H₁₁), 7,14–7,08 (m, 4H, H_{10,12}), 6,61–6,56 (m, 2H, H₃), 6,48 (d, J = 8,0 Hz, 2H, H₂), 3,45–3,33 (m, 4H, H_{17,14}), 1,48 (s, 6H, H₇), 1,19 (d, J = 6,6 Hz, 18H, H_{15,18,19}), 1,10 (d, J = 6,8 Hz, 6H, H₁₆), -0,10 (s, 3H, H₂₀).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 173,89 (C₆), 145,42 (C₅), 145,22 (C₁₃), 144,55 (C₉), 144,19 (C₄), 140,78 (C₁), 138,29 (C₈), 129,83 (C₂), 126,92 (C₁₁), 124,33 (C₁₀), 123,85 (C₁₂), 123,23 (C₃), 28,57 (C₁₇), 28,46 (C₁₄), 24,78 (C₁₈), 24,56 (C₁₉), 24,41 (C₁₅), 24,20 (C₁₆), 14,03 (C₇), -10,63 (C₂₀).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ(¹H) / δ(¹³C) = 8,19 / 144,19, 129,83 (H₅ / C_{4,2}), 8,19 / 145,42, 129,83, 123,23 (H₄ / C_{5,2,3}), 7,21–7,16 / 145,22, 144,55 (H₁₁ / C_{13,9}), 7,14–7,08 / 138,29, 123,85, 28,57 (H₁₀ / C_{8,12,17}), 7,14–7,08 / 138,29, 124,33, 28,46 (H₁₂ / C_{8,10,14}), 6,61–6,56 / 140,78 (H₃ / C₁), 6,48 / 145,42, 144,19 (H₂ / C_{5,4}), 3,45–3,33 / 144,55, 138,29, 124,33, 24,78, 24,56 (H₁₇ / C_{9,8,10,18,19}), 3,45–3,33 / 145,22, 138,29, 123,85, 24,41, 24,20 (H₁₄

 $/ C_{13,8,12,15,16}$, 1,48 / 173,89 (H₇ $/ C_6$), 1,19 / 145,22, 28,46, 24,20 (H₁₅ $/ C_{13,14,16}$), 1,19 / 144,55, 28,57, 24,56 (H₁₈ $/ C_{9,17,19}$), 1,19 / 144,55, 28,57, 24,78 (H₁₉ $/ C_{9,17,18}$), 1,10 / 145,22, 28,46, 24,41 (H₁₆ $/ C_{13,14,15}$).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^{13}C)$ = 8,19 / 145,42 (H₅ / C_5), 8,19 / 144,19 (H₄ / C_4), 7,21–7,16 / 126,92 (H₁₁ / C_{11}), 7,14–7,08 / 124,33 (H₁₀ / C_{10}), 7,14–7,08 / 123,85 (H₁₂ / C_{12}), 6,61–6,56 / 123,23 (H₃ / C_3), 6,48 / 129,83 (H₂ / C_2), 3,45–3,33 / 28,57 (H₁₇ / C_{17}), 3,45–3,33 / 28,46 (H₁₄ / C_{14}), 1,48 / 14,03 (H₇ / C_7), 1,19 / 24,41 (H₁₅ / C_{15}), 1,19 / 24,78 (H₁₈ / C_{18}), 1,19 / 24,56 (H₁₉ / C_{19}), 1,10 / 24,20 (H₁₆ / C_{16}), –0,10 / –10.63 (H₂₀ / C_{20}).

1H, 1H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^1H)$ = 8,19 / 6,61–6,56 (H₄/ H₃), 6,61–5,56 / 6,48 (H₃ / H₂), 7,21–7,16 / 7,14–7,08 (H₁₁ / H_{10,12}), 3,45–3,33 / 1,19 (H₁₇ / H_{18,19}), 3,45–3,33 / 1,19, 1,10 (H₁₄ / H_{15,16}).

3.5.1.6 Síntesis de complejo trinuclear de aluminio con dos equivalentes de L₂H, [(L₂)₂Al₃Me₇] (6)

Una solución de dos equivalentes de TMA (23,1 mg, 0,32 mmol) en diclorometano se añade a una solución del complejo 5 (100 mg, 0,16 mmol) en diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 23**). Todos los volátiles se eliminaron sobre vacío y el sólido se lavó con hexano. El compuesto 6 se obtuvo en forma de un sólido blanco (123 mg, 99%). Se obtuvieron cristales incoloros para cristalografía de rayos X a partir de una mezcla fría de diclorometano / hexano.

Esquema 23. Síntesis del complejo 6.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 8,16 (s, 2H, H₅), 7,82 (d, J = 5,1 Hz, 2H, H₄), 7,11–7,05 (m, 2H, H₁₁), 7,00 (d, J = 7,5 Hz, 2H, H₁₀), 6,95 (d, J = 7,6, 2H, H₁₂), 6,49 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H₂), 6,32–6,26 (m, 2H, H₃), 3,19–3,04 (m, 4H, H_{17,14}), 1,38 (s, 6H, H₇), 1,10 (d, J = 6,6 Hz, 6H, H₁₅), 1,08–1,02 (m, 18H, H_{18,19,16}), -0,19 (s, 3H, H₂₀), -0,24 (s, 18H, H₂₁).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ /ppm = 174,86 (C₆), 144,30 (C₁₃), 144,03 (C₉), 142,58 (C₁), 140,86 (C₅), 140,79 (C₄), 136,91 (C₈), 133,81 (C₂), 127,56 (C₁₁), 125,21 (C₃), 124,41 (C₁₀), 124,10 (C₁₂), 28,72 (C₁₇), 28,45 (C₁₄), 24,74 (C₁₅), 24,71 (C₁₆), 24,08 (C₁₈), 24,01 (C₁₉), 14,34 (C₇), -7,65 (C₂₁), -10,67 (C₂₀).

¹H, ¹³C-HMBC (400 MHz / 100 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^{13}C)$ = 8,16 / 140,79, 133,81 (H₅ / $C_{4,2}$), 7,82 / 140,86, 133,81, 125,21 (H₄ / $C_{5,2,3}$), 7,11–7,05 / 144,30, 144,03 (H₁₁ / $C_{13,9}$), 7,00 / 136,91, 124,10, 28,72 (H₁₀ / $C_{8,12,17}$), 6,95 / 136,91, 124,41, 28,45 (H₁₂ / $C_{8,10,14}$), 6,49 / 140,86, 140,79, 125,21 (H₂ / $C_{5,4,3}$), 6,32–6,26 / 142,58 (H₃ / C_1), 3,19–3,04 / 144,03, 136,91, 124,41, 24,08, 24,01 (H₁₇ / $C_{9,8,10,18,19}$), 3,19–3,04 / 144,30, 136,91, 124,10, 24,74, 24,71 (H₁₄ / $C_{13,8,12,15,16}$), 1,38 / 174,86 (H₇ / C_6), 1,10 / 144,30, 28,45, 24,71 (H₁₅ / $C_{13,14,16}$), 1,08–1,02 / 144,03, 28,72, 24,01 (H₁₈ / $C_{9,17,19}$), 1,08–1,02 / 144,03, 28,72, 24,08 (H₁₉ / $C_{9,17,18}$), 1,08–1,02 / 144,30, 28,45, 24,74 (H₁₆ / $C_{13,14,15}$).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 8,16 / 140,86 (H₅ / C₅), 7,82 / 140,79 (H₄ / C₄), 7,11–7,05 / 127,56 (H₁₁ / C₁₁), 7,00 / 124,41 (H₁₀ / C₁₀), 6,95 / 124,10 (H₁₂ / C₁₂), 6,49 / 133,81 (H₂ / C₂), 6,32–6,26 / 125,21 (H₃ / C₃), 3,19–3,04 / 28,72 (H₁₇ / C₁₇), 3,19–3,04 / 28,45 (H₁₄ / C₁₄), 1,38 / 14,34 (H₇ / C₇), 1,10 / 24,74 (H₁₅ / C₁₅), 1,08–1,02 / 24,08 (H₁₈ / C₁₈), 1,08–1,02 / 24,01 (H₁₉ / C₁₉), 1,08–1,02 / 24,71 (H₁₆ / C₁₆), -0,19 / -10,67 (H₂₀ / C₂₀), -0,24 / -7,65 (H₂₁ / C₂₁).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^1H)$ = 7,82 / 6,32–6,26 (H₄/ H₃), 6,32–6,26 / 6,49 (H₃ / H₂), 7,11–7,05 / 7,00, 6,95 (H₁₁ / H_{10,12}), 3,19–3,04 / 1,08–1,02 (H₁₇ / H_{18,19}), 3,19–3,04 / 1,10, 1,08–1,02 (H₁₄ / H_{15,16}).

3.5.2 Complejos heterometálicos de aluminio con ligandos amidínicos derivados de ferroceno

3.5.2.1 Síntesis de complejo heterobimetálico de aluminio con L_5H , $[(L_5)AIMe_2]$ (7)

Una solución de **L₅H** (150 mg, 0,37 mmol) en diclorometano se añade a 26,9 mg de TMA (0,37 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 24**). Todos los volátiles se eliminaron empleando vacío y el sólido se lavó con hexano. El complejo **7** se obtuvo como un sólido amarillo ladrillo (163 mg, 96%). A partir de hexano frío a −30° C se obtuvieron cristales naranjados para análisis de rayos X.

Esquema 24. Síntesis del complejo 7.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 7,14 (m, 1H, H₁₀), 7,08 (d, J = 7,6 Hz, 2H, H₉), 4,13 (ancho. s, 5H, H₄), 4,01 (ancho. s, 2H, H₂), 3,83 (ancho. s, 2H, H₃), 3,24 (m, 2H, H₁₁), 1,58 (s, 3H, H₆), 1,18 (d, J = 6,7 Hz, 6H, H₁₂), 1,10 (d, J = 6,9 Hz, 6H, H₁₃), -0,11 (s, 6H, H₁₄).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ /ppm = 174,89 (C₅), 144,85 (C₈), 138,09 (C₇), 126,59 (C₁₀), 123,98 (C₉), 100,32 (C₁), 69,40 (C₄), 65,19 (C₃), 63,09 (C₂) 28,44 (C₁₁), 24,71 (C₁₂), 23,83 (C₁₃), 14,53 (C₆), –9,42 (C₁₄).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^{13}C)$ = 7,14 / 144,85 (H₁₀ / C_8), 7,08 / 138,09, 28,44 (H₉ / $C_{7,11}$), 4,01 / 65,19 (H₂ / C_3), 3,83 / 100,32, 63,09 (H₃ / $C_{1,2}$), 3,24 / 144,85, 138,09, 123,98, 24,71, 23,83 (H₁₁ / $C_{8,7,9,12,13}$), 1,58 / 174,89 (H₆ / C_5), 1,18 / 144,85, 28,44, 23,83 (H₁₂ / $C_{8,11,13}$), 1,10 / 144,85, 28,44, 24,71 (H₁₃ / $C_{8,11,12}$).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,14 / 126,59 (H₁₀ / C₁₀), 7,08 / 123,98 (H₉ / C₉), 4,13 / 69,40 (H₄ / C₄), 4,01 / 63,09 (H₂ / C₂), 3,83 / 65,19 (H₃ / C₃), 3,24 / 28,44 (H₁₁ / C₁₁), 1,58 / 14,53 (H₆ / C₆), 1,18 / 24,71 (H₁₂ / C₁₂), 1,10 / 23,83 (H₁₃ / C₁₃), -0,11 / -9,42 (H₁₄ / C₁₄).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7,14 / 7,08 (H₁₀/ H₉), 4,01 / 3,83 (H₂ / H₃), 3,24 / 1,18, 1,10 (H₁₁ / H_{12,13}).

MS–(HESI) para $C_{26}H_{35}AIFeN_2$ [M]: m/z calculado: 458,1960; encontrado: 458,1870.

3.5.2.2 Síntesis de complejo heterobimetálico de aluminio con un equivalente de L_6H , $[(L_6)AIMe_2]$ (8)

Una solución de L₆H (300 mg, 0,87 mmol) en diclorometano se añade sobre una solución de 62,7 mg de TMA (0,87 mmol) en diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 25**). Todos los volátiles se eliminaron empleando vacío y el sólido se lavó con hexano. El complejo **8** se obtuvo como un sólido amarillo ladrillo (298 mg, 85%).

AI(CH₃)₃, CH₂CI₂, r.t
$$\stackrel{6}{\underset{Fe}{\longrightarrow}}$$
 $\stackrel{5}{\underset{12}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{7}{\underset{11}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{10}{\underset{11}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{10}{\underset{11}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{10}{\underset{Fe}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{10}{\underset{12}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{10}{\underset{11}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{10}{\underset{12}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{10}{\underset{11}{\longrightarrow}}$ $\stackrel{10}{\underset{11}{\longrightarrow}}$

Esquema 25. Síntesis del complejo 8.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ /ppm = 6,97–6,94 (m, 3H, H_{10,9}), 4,13 (ancho. s, 5H, H₄), 3,99 (ancho. s, 2H, H₂), 3,83 (ancho. s, 2H, H₃), 2,08 (s, 6H, H₁₁), 1,43 (s, 3H, H₆), -0,16 (s, 6H, H₁₂).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta/ppm = 174,01$ (C_5), 141,42 (C_8), 134,34 (C_7), 128,58 (C_9), 125,56 (C_{10}), 100,29 (C_1), 69,39 (C_4), 65,16 (C_3), 63,15 (C_2), 18,86 (C_{11}), 13,69 (C_6), –8,91 (C_{12}).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 6,97–6,94 / 141,42, 59,74 (H₁₀ / C₈), 6,97–6,94 / 134,34, 18,86 (H₉ / C_{7,11}), 3,99 / 100,29, 65,16 (H₂ / C_{1,3}), 3,83 / 100,29, 63,15 (H₃ / C_{1,2}), 2,08 / 141,42, 134,34, 128,58 (H₁₁ / C_{8,7,9}), 1,43 / 174,01 (H₆ / C₅).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 6,97–6,94 / 125,56 (H₁₀ / C₁₀), 6,97–6,94 / 128,58 (H₉ / C₉), 4,13 / 69,39 (H₄ / C₄), 3,99 / 63,15 (H₂ / C₂), 3,83 / 65,16 (H₃ / C₃), 2,08 / 18,86 (H₁₁ / C₁₁), 1,43 / 13,69 (H₆ / C₆), -0,16 / -8,91 (H₁₂ / C₁₂).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 6,97–6,94 / 6,97–6,94 (H₁₀ / H₉), 3,99 / 3,83 (H₂ / H₃).

MS-(HESI) para C₂₂H₂₇AlFeN₂ [M+H]⁺: m/z calculado: 403,1412; encontrado: 403,1443.

3.5.2.3 Síntesis de complejo heterobimetálico de aluminio con dos equivalentes de L₅H, [(L₅)₂AIMe] (9)

Una solución de trimetilaluminio (TMA) (9,00 mg, 0,125 mmol) en diclorometano se añade rápidamente a una solución de dos equivalentes de L₅H (100 mg, 0,25 mmol) en diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 26**). Todos los volátiles se eliminaron usando vacío y el sólido se lavó con hexano. El complejo **9** se obtuvo en forma de cristales naranjas a través de la evaporación de diclorometano (96,0 mg, 91%). Los cristales fueron aptos para análisis por difracción de rayos X.

Esquema 26. Síntesis del complejo 9.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 7,19–7,11 (m, 4H, H_{9b,10}), 7,00 (d, J = 7,2 Hz, 2H, H_{9a}), 4,11 (ancho. s, 10H, H₄), 3,73 (ancho. s, 2H, H_{2b}), 3,66 (ancho. s, 4H, H_{3a,b}), 3,63–3,58 (m, 4H, H_{2a,11b}), 3,33–3,23 (m, 2H, H_{11a}), 1,86 (s, 6H, H₆), 1,53 (d, J = 6,7 Hz, 6H, H_{12b}), 1,29 (d, J = 6,7 Hz, 6H, H_{13b}), 1,13 (d, J = 6,8 Hz, 6H, H_{12a}), 1,01 (d, J = 6,7 Hz, 6H, H_{13a}), 0,23 (s, 3H, H₁₄). (13°C{¹H}–RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 172,61 (C₅), 145,49 (C_{8a}),

C(-H)-RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): O/ppm = 172,61 (C₅), 145,49 (C_{8a}), 144,81 (C_{8b}), 139,19 (C₇), 126,31 (C₁₀), 123,82 (C_{9b}), 123,51 (C_{9a}), 101,42 (C₁), 69,13 (C₄), 64,42 (C_{3b}), 64,16 (C_{2a}), 63,15 (C_{3a}), 59,42 (C_{2b}), 28,70 (C_{11a}), 28,50 (C_{11b}), 25,18 (C_{12a}), 24,82 (C_{12b}), 24,34 (C_{13b}), 23,17 (C_{13a}), 15,63 (C₆), -9,42 (C₁₄).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,19–7,11 / 139,19, 123,51, 28,50 (H_{9b} / C_{7,9a,11b}), 7,19–7,11 / 145,49, 144,81 (H₁₀ / C_{8a,b}), 7,00 / 139,19, 123,82, 28,70 (H_{9a} / C_{7,9b,11a}), 3,73 / 101,42, 64,16, 63,15 (H_{2b} / C_{1,2a,3a}), 3,66 / 101,42, 64,16, 63,15 (H_{3b} / C_{1,2a,3a}), 3,66 / 101,42, 64,42, 59,42 (H_{3a} / C_{1,3b,2b}), 3,63–3,58 / 101,42, 64,42, 59,42 (H_{2a} / C_{1,3b,2b}), 3,63–3,58 / 139,19, 144,81, 123,82, 24,82, 24,34 (H_{11b} / C_{7,8b,9b,12b,13b}), 3,33–3,23 / 139,19, 145,49, 123,51, 25,18, 23,17 (H_{11a} / C_{7,8a,9a,12a,13a}), 1,86 / 172,61 (H₆ / C₅), 1,53 / 144,81, 28,50, 24,34 (H_{12b} / C_{8b,11b,13b}), 1,29 / 144,81, 28,50, 24,82 (H_{13b} / C_{8b,11b,12b}), 1,13 / 145,49, 28,70, 23,17 (H_{12a} / C_{8a,11a,13a}), 1,01 / 145,49, 28,70, 25,18 (H_{13a} / C_{8a,11a,12a}).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta(^1H)$ / $\delta(^{13}C)$ = 7,19–7,11 / 123,82 (H_{9b} / C_{9b}), 7,19–7,11 / 126,31 (H₁₀ / C₁₀), 7,00 / 123,51 (H_{9a} / C_{9a}), 4,11 / 69,13 (H₄ / C₄), 3,73 / 59,42 (H_{2b} / C_{2b}), 3,66 / 64,42 (H_{3b} / C_{3b}), 3,66 / 63,15 (H_{3a} / C_{3a}), 3,63–3,58 / 64,16 (H_{2a} / C_{2a}), 3,63–3,58 / 28,50 (H_{11b} / C_{11b}), 3,33–3,23 / 28,70 (H_{11a} / C_{11a}), 1,86 / 15,63 (H₆ / C₆), 1,53 / 24,82 (H_{12b} / C_{12b}), 1,29 / 24,34 (H_{13b} / C_{13b}), 1,13 / 25,18 (H_{12a} / C_{12a}), 1,01 / 23,17 (H_{13a} / C_{13a}), 0,23 / –9,42 (H₁₄ / C₁₄).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7,19–7,11 / 7,19–7,11, 7,00 (H₁₀/ H_{9b,a}), 3,73 / 3,66 (H_{2b} / H_{3b}), 3,66 / 3,66 (H_{3b} / H_{3a}), 3,66

/ 3,63–3,58 (H_{3a} / H_{2a}), 3,63–3,58 / 1,53, 1,29 (H_{11b} / H_{12b,13b}), 3,33–3,23 / 1,13, 1,01 (H_{11a} / H_{12a,13a}).

MS–(HESI) para $C_{49}H_{61}AlFe_2N_4$ [M]: m/z calculado: 844,3405; encontrado: 844,3335.

3.5.2.4 Síntesis de complejo heterobimetálico de aluminio con dos equivalentes de L_6H , $[(L_6)_2AIMe]$ (10)

Una solución de trimetilaluminio (TMA) (21,0 mg, 0,29 mmol) en diclorometano se añade rápidamente a una solución de dos equivalentes de **L**₆**H** (200 mg, 0,58 mmol) en diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a temperatura ambiente (**Esquema 27**). Todos los volátiles se eliminaron usando vacío y el sólido se lavó con hexano. El complejo **10** se obtuvo en forma de cristales naranjas a través de la evaporación de diclorometano a temperatura ambiente (204 mg, 96%). Los cristales fueron aptos para análisis por difracción de rayos X.

Esquema 27. Síntesis del complejo 10.

¹**H–RMN** (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 7,09 (t, J = 4,6 Hz, 2H, H_{9a}), 7,01 (d, J = 5,2 Hz, 4H, H_{10,9b}), 4,03 (ancho. s, 10H, H₄), 3,70 (td, J = 2,5, 1,4 Hz, 2H, H_{3a}), 3,64 (td, J = 2,5, 1,3 Hz, 2H, H_{2a}), 3,60 (dt, J = 2,6, 1,4 Hz, 2H, H_{2b}),

3,55 (dt, J = 2.6, 1,3 Hz, 2H, H_{3b}), 2,35 (s, 6H, H_{11a}), 2,21 (s, 6H, H_{11b}), 1,73 (s, 6H, H₆), 0,07 (s, 3H, H₁₂).

¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ/ppm = 172,45 (C₅), 142,75 (C₇), 135,21 (C_{8b}), 134,81 (C_{8a}), 128,55 (C_{9a}), 128,35 (C_{9b}), 125,37 (C₁₀), 101,37 (C₁), 69,20 (C₄), 64,55 (C_{3a}), 64,51 (C_{2a}), 62,40 (C_{2b}), 61,55 (C_{3b}), 19,48 (C_{11b}), 19,21 (C_{11a}), 14,09 (C₆), -8,49 (C₁₂).

¹H, ¹³C–HMBC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,09 / 142,75, 134,81, 128,35, 19,21 (H_{9a} / C_{7,8a,9b,11a}), 7,01 / 135,21, 134,81 (H₁₀ / C_{8b,a}), 7,01 / 142,75, 135,21, 128,55, 19,48 (H_{9b} / C_{7,8b,9a,11b}), 3,70 / 101,37, 62,40 (H_{3a} / C_{1,2b}), 3,64 / 101,37, 62,40, 61,55 (H_{2a} / C_{1,2b,3b}), 3,60 / 101,37, 64,55, 64,51 (H_{2b} / C_{1,3a,2a}), 3,55 / 101,37, 64,55, 62,40 (H_{3b} / C_{1,3a,2b}), 2,35 / 142,75, 134,81, 128,55 (H_{11b} / C_{7,8a,9a}), 2,21 / 142,75, 135,21, 128,35 (H_{11a} / C_{7,8b,9b}), 1,73 / 172,45 (H₆ / C₅).

¹H, ¹³C–HSQC (400 MHz / 100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7,09 / 128,55 (H_{9a} / C_{9a}), 7,01 / 125,37 (H₁₀ / C₁₀), 7,01 / 128,35 (H_{9b} / C_{9b}), 4,03 / 69,20 (H₄ / C₄), 3,70 / 64,55 (H_{3a} / C_{3a}), 3,64 / 64,51 (H_{2a} / C_{2a}), 3,60 / 62,40 (H_{2b} / C_{2b}), 3,55 / 61,55 (H_{3b} / C_{3b}), 2,35 / 19,21 (H_{11a} / C_{11a}), 2,21 / 19,48 (H_{11b} / C_{11b}), 1,73 / 14,09 (H₆ / C₆), 0,07 / –8,49 (H₁₂ / C₁₂).

¹H, ¹H–COSY (400 MHz / 400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7,09 / 7,01 (H_{9a}/ H₁₀), 7,01 / 7,01 (H₁₀/ H_{9b}), 3,70 / 3,64, 3,55 (H_{3a} / H_{2a,3b}), 3,60 / 3,55 (H_{2b} / H_{3b}).

MS–(HESI) para C₄₁H₄₅AlFe₂N₄ [M]: m/z calculado: 732,2153; encontrado: 732,2094.

3.6 Obtención de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ y epóxidos.

3.6.1 Procedimiento general para obtención de carbonato de estireno 12a y para la selección del cocatalizador a 1 bar CO₂ empleando los complejos polinucleares de aluminio (1, 2, y 4–6)

En una cámara seca, a un tubo de vidrio de reacción equipado con un agitador magnético se agrega la cantidad requerida de cada catalizador 1, 2, 4–6 (1,7–5,0 mol %, 27,7–83,0 μ mol) con la respectiva cantidad del cocatalizador a estudiar (TBAF, TBAC, TBAI, PPNCI, DMAP, 5,0 mol%). Posteriormente, los tubos se llevan fuera de la cámara, se purgan con CO₂ y se adiciona 1,7 mmol de óxido de estireno (**Figura 14, 11a**). Luego se ubican en un reactor Carousel 12 Place Reaction Station multipoint y se adiciona el CO₂ a una presión constante de 1 bar. Después se ajusta la temperatura entre 25–50 °C y la mezcla de reacción se agita por 24 horas. La conversión del epóxido hacia el respectivo carbonato cíclico se determinó mediante el análisis de una muestra del producto crudo de reacción por espectroscopia 1 H-RMN y esto relativo al epóxido de partida.

3.6.2 Procedimiento general para la síntesis de carbonatos cíclicos monosustituidos (12a-i) a 1 bar de CO₂ empleando los complejos 2 y 6

En cámara seca, a un tubo de vidrio de reacción equipado con un agitador magnético se agrega la cantidad requerida del catalizador **2** y **6** (2,5 y 1,7 mol %, 41,5 y 27,7 μmol, respectivamente) con 5,0 mol % de TBAI (83,0 μmol). Posteriormente, los tubos se llevan fuera de la cámara, se purgan con CO₂ y se adiciona 1,7 mmol del respectivo óxido (**Figura 14**, **11a–i**). Luego se ubican en un reactor Carousel 12 Place Reaction Station multipoint y se adiciona el CO₂ a una presión constante de 1 bar. Después se ajusta la temperatura a 50 °C y la mezcla de reacción se agita por 24 horas.

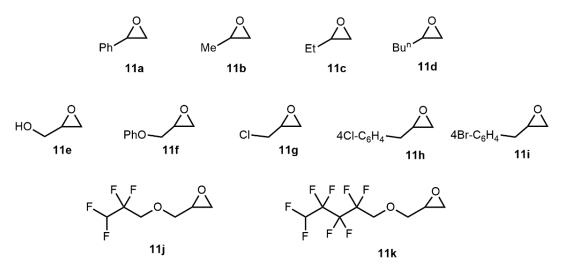


Figura 14. Epóxidos monosustituidos (**11a**–**k**) empleados para la obtención de sus respectivos carbonatos cíclicos.

La conversión se determina por medio de ¹H–RMN terminado el tiempo de reacción. La muestra restante se filtró a través de un tapón de sílice, eluyendo con CH₂Cl₂ para eliminar el catalizador. El eluyente restante se evaporó al vacío para dar el carbonato cíclico puro o una mezcla de carbonato cíclico y epóxido sin reaccionar. En el último caso, la mezcla se purificó por cromatografía de columna empleando como fase diferentes mezclas de hexano/acetato de etilo. Los carbonatos cíclicos **12a**–k son compuestos ya conocidos y los datos espectroscópicos hallados para las muestras sintetizadas a través de los diferentes catalizadores en este trabajo coinciden con lo ya reportado en la literatura^{60-63a,97}.

3.6.3 Procedimiento general para obtención de carbonato de estireno 12a empleando los complejos heterometálicos de aluminio (7–10) a 1 bar de CO₂

En una cámara seca, a un vial de vidrio equipado con un agitador magnético se agrega la cantidad requerida de cada catalizador **7–10** (1,0–1,7 mol %,

17,0–28,9 μ mol) con 1,0–1,7 mol % de TBAI (17,0–28,9 μ mol). Posteriormente, el sistema se sella con una septa y los viales se llevan fuera de la cámara, se purgan con CO₂ y se adiciona 1,7 mmol de óxido de estireno (**Figura 14**, **11a**). Después, se agrega el CO₂ a través de un globo lleno con este gas (manteniendo constante la presión) y por último el sistema se lleva a 80 °C y se agita durante 6–24 horas a 1 bar de CO₂. La conversión se determina por medio de ¹H–RMN terminado el tiempo de reacción.

3.6.4 Procedimiento general para la síntesis de carbonatos cíclicos monosustituidos (12a-g y 12j-k) a 1 bar de CO₂ empleando el complejo heterometálico de aluminio 7

En una cámara seca, a un vial de vidrio equipado con un agitador magnético se agrega la cantidad requerida del catalizador **7** (1,7 mol %, 28,9 μ mol) y TBAI (1,7 mol %, 28,9 μ mol). Posteriormente, el sistema se sella con una septa y los viales se llevan fuera de la cámara, se purgan con CO₂ y se adiciona 1,7 mmol del óxido correspondiente (**Figura 14**, **11a–g y 11j–k**). Después de esto, se agrega el CO₂ a través de un globo lleno con este gas (manteniendo constante la presión) y por último el sistema se lleva a 25–80 °C y se agita durante 24 o 48 horas a 1 bar de CO₂. La conversión se determina por medio de ¹H–RMN terminado el tiempo de reacción. La caracterización de los respectivos carbonatos obtenidos se realiza de igual forma a lo descrito en la **Sección 3.6.2**.

3.6.5 Caracterización de los carbonatos cíclicos monosustituidos obtenidos (12a-k)

Carbonato de estireno (12a). Obtenido como un sólido blanco. 1 H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ /ppm = 7,47–7,41 (3H, m, ArH), 7,38–7,34 (2H, m, ArH), 5,67 (1H, t, J = 8,0 Hz, PhCHO), 4,80 (1H, t, J = 8,4 Hz, OCH₂), 4,34 (1H, dd,

 $J = 8.5, 8.0 \text{ Hz}, \text{ OCH}_2$); ¹³C{¹H}-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 155,0, 135,9, 129,8, 129,3, 126,0, 78,1, 71,3.

Carbonato de propileno (12b). Obtenido como un líquido incoloro. ¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 4,89–4,79 (1H, m, OCH), 4,58–4,50 (1H, m, OCH₂), 4,01 (1H, dd, J = 8,4, 7,2 Hz, OCH₂), 1,47 (3H, d, J = 6,3 Hz, CH₃); ¹³**C**{¹**H**}–**RMN** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ /ppm = 155,1, 73,7, 70,8, 19,5.

Carbonato de 1,2-butileno (12c). Obtenido como un líquido incoloro. 1 H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 4,69–4,61 (1H, m, OCH), 4,51 (1H, t, J = 8,1 Hz, OCH₂), 4,05 (1H, dd, J = 8,3, 7,2 Hz, OCH₂), 1,88–1,68 (2H, m, CH₂), 1,02 (3H, t, J = 7,5 Hz, CH₃); 13 C{ 1 H}-RMN, 100 MHz, CDCl₃: δ/ppm = 155,2, 78,1, 69,1, 27,1, 8,6.

Carbonato de 1,2-hexileno (12d). Obtenido como un líquido incoloro. **¹H–RMN** (400, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 4,69 (1H, qd, J = 7,5, 5,5 Hz, OCH), 4,52 (1H, t, J = 8,1 Hz, OCH₂), 4,06 (1H, dd J = 8,2, 7,3 Hz, OCH₂), 1,86–1,76 (1H, m, CH₂), 1,73–1,63 (1H, m, CH₂), 1,50–1,31 (4H, m, 2 x CH₂), 0,92 (3H, dd, J = 9,2, 4,7 Hz, CH₃); 13 **C**{ 1 **H**}**–RMN** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 155,2, 69,5, 33,7, 26,6, 22,4, 13,9.

Carbonato de glicerol (12e). Obtenido como un líquido incoloro. ¹**H–RMN** (400 MHz, DMSO-D₆, 298 K): δ/ppm = 5,25 (1H, t, J = 5.6 Hz, OH), 4,84–4,76 (1H, m, OCH), 4,50 (1H, t, J = 8.3 Hz, CH₂O), 4,29 (1H, dd, J = 10,2, 5,1 Hz, CH₂O), 3,70–3,64 (1H, m, CH₂OH), 3,54–3,48 (1H, m, CH₂OH); ¹³**C**{¹**H**}**–RMN** (100 MHz, DMSO-D₆, 298 K): δ/ppm = 155,6, 77,5, 66,3, 61,1.

Carbonato de 3-fenoxipropileno (12f). Obtenido como sólido blanco. ¹H–RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 7,34–7,28 (2H, m, 2 x ArH), 7,02

(1H, dt, J = 8,3, 0,9 Hz, ArH), 6,93–6.89 (2H, m, 2 x ArH), 5,06–4,99 (1H, m, OCH), 4,61 (1H, t, J = 8,4 Hz, OCH₂), 4,53 (1H, dd, J = 8,5, 5,9 Hz, OCH₂), 4,24 (1H, dd, J = 10,6, 4,3 Hz, CH₂OPh), 4,15 (1H, dd, J = 10,6, 3,6 Hz, CH₂OPh); ¹³C{¹H}-RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ /ppm = 157,9, 154,8, 129,8, 122,2, 114,8, 74,2, 67,0, 66,4.

Carbonato de 3-cloropropileno (12g). Obtenido como un líquido incoloro. 1 H-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): 5 ppm = 4,99–4,92 (1H, m, OCH), 4,62–4,56 (1H, m, CH₂O), 4,53–4,38 (1H, m, CH₂O), 3,80–3,68 (2H, m, 2 x CH₂Cl); 13 C{ 1 H}-RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): 5 ppm = 154,2, 74,3, 67,1, 43,7.

Carbonato de 4-cloroestireno (12h). Obtenido como sólido blanco. $^1\text{H-RMN}$ (100 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta/\text{ppm} = 7,23$ (2H, dd, J = 8,1, 6,4 Hz, ArH), 7,13 (2H, d, J = 8,5 Hz, ArH), 5,49 (1H, t, J = 8,0 Hz, OCH), 4,63 (1H, t, J = 8,4 Hz, OCH₂), 4,13 ppm (1H, dd, J = 8,4, 8,0 Hz, OCH₂); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$ (100 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta/\text{ppm} = 154,5$, 135,6, 134,2, 129,4, 127,2, 76,7, 70,9.

Carbonato de 4-bromoestireno (12i). Obtenido como sólido blanco. ¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 7,59 (2H, d, J = 8,5 Hz, ArH), 7,27–7,22 (2H, m, ArH), 5,64 (1H, t, J = 8,0 Hz, OCH), 4,80 (1H, t, J = 8,4 Hz, OCH₂), 4,30 (1H, dd, J = 8,6, 7,8 Hz, OCH₂); ¹³**C**{¹**H**}–**RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 154,4, 134,8, 132,5, 127,5, 127,2, 77,2, 70,9.

4-((2,2,3,3-Tetrafluoropropoxo)metil)-1,3-dioxolan-2-one (12j). Obtenido como un líquido incoloro. ¹**H–RMN** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 5,83 (1H, tt, J = 52,8, 4,8 Hz, CHCF₂), 4,82–4,75 (1H, m, OCH), 4,46 (1H, t, J = 7,6 Hz, OCH₂), 4,31 (1H, dd, J = 7,6, 6,0 Hz, OCH₂), 3,85 (2H, dt, J = 12,8, 2,0 Hz, OCH₂CF₂), 3,78 (1H, dd, J = 11,2, 3,2 Hz, O*CH*₂CH), 3,69 (1H, dd, J = 11,2, 4,0 Hz, O*CH*₂CH); ¹³**C**{¹**H**}**–RMN** (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 153,9

(C=O), 113,9 (tt, J = 994,0, 107,6 Hz, CH CF_2), 108,2 (tt, J = 991,6, 138,8 Hz, CF₂), 73,9 (CH), 70,4 (CH₂), 67,4 (t, J = 112,4 Hz, CF₂ CH_2), 64,9 (CH₂). ¹⁹**F–RMN** (376 MHz, CDCl₃, 298 K): δ /ppm = (-139,2)–(-139,1) (2F, m), (-124,9) (2F, m).

4-(((2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoropentil)oxy)metil)-1,3-dioxolan-2-one (12k). Obtenido como un líquido incoloro. ¹H–RMN (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 6,04 (1H, tt, J = 51,9, 5,4 Hz, CHF₂), 4,82–4.74 (1H, m, OCH), 4,49 (1H, t, J = 8,5 Hz, OCH₂), 4,35 (1H, dd J = 8,5, 6,1 Hz, OCH₂), 4,12–3,92 (2H, m, OCH₂CF₂), 3,87 (1H, dd, J = 11,2, 3,2 Hz, O*CH*₂CH), 3,79 (1H, dd, J = 11,2, 3,5 Hz, O*CH*₂CH); ¹³C{¹H}–RMN (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = 154,9 (C=O), 118,0–105,0 (m, 3 x CF₂), 115,4 (tt, J = 1020,4, 121,6 Hz, CH*CF*₂), 107,7 (tt, J = 1009,2, 122,4 Hz, CF₂), 74,8 (CH), 71,6 (CH₂), 68,3 (t, J = 102,8 Hz, CF₂*CH*₂), 65,8 (CH₂); ¹⁹F–RMN (376 MHz, CDCl₃, 298 K): δ/ppm = (–137,9)–(–137,8) (2F, m), (–130,6) (2F, m), (–125,8) (2F, m), (–120.3)–(–120,2) (2F, m).

CAPÍTULO IV.
RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Síntesis de ligandos amidínicos, incluyendo derivados de ferroceno

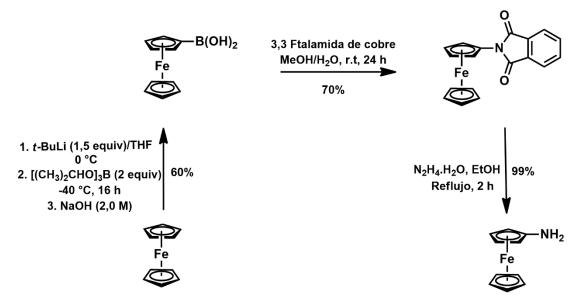
La ruta de síntesis seleccionada para la obtención de los ligandos amidínicos, incluyendo los derivados de ferroceno, fue a través de la reacción de condensación entre un cloruro de imidoílo con un amina (**Ver Figura 11c**), ya que esta metodología permite acceder a sistemas a la vez voluminosos y con mayor diversidad estructural y electrónica, dando paso a la incorporación de funcionalidades o fragmentos que generen complejos en donde se pueda dar un incremento en la actividad del metal catalíticamente activo ya sea través de la formación de complejos polinucleares o de complejos heterometálicos. Cabe destacar que a la fecha no se encuentra reportada esta metodología para la obtención de ligandos amidínicos derivados de ferroceno⁸².

Por tal motivo, se propone que la incorporación del fragmento ferrocenilo a los ligandos amidínicos se lleve a cabo a través de la reacción de cloruros de imidoílo con aminoferroceno. No obstante, aunque en las últimas décadas se han reportado varios métodos sintéticos para la obtención este compuesto⁹⁸, estos implican pasos sintéticamente dificultosos tanto para la obtención como la purificación de los precursores y que generalmente conllevan a bajos rendimientos o requieren la manipulación de intermediarios potencialmente explosivos⁹⁹. Por tal motivo, este precursor se sintetizó modificando el primer paso de una metodología ya reportada⁹⁵ y cada paso de la reacción se optimizó notablemente.

4.1.1 Síntesis de aminoferroceno

La metodología empleada para sintetizar esta amina fue la propuesta por Montserrat et al, en 1995⁹⁵. Sin embargo, se realizó una modificación en el primer paso de reacción para la obtención del ácido ferrocenborónico y los pasos posteriores fueron extensamente optimizados a través del uso de

diferentes solventes y tiempos de reacción (**Esquema 28**). La preparación del ácido ferrocenborónico consistió en la litiación del ferroceno y su posterior reacción con triisopropilborato para luego de un tratamiento básico generar el ácido ferrocenborónico. Luego un acoplamiento entre este ácido y la ftalimida de cobre da lugar al ftalimidoferroceno y por último se obtiene el aminoferroceno a través de una síntesis vía Gabriel.



Esquema 28. Esquema general de síntesis para aminoferroceno modificando la metodología propuesta por Montserrat et at⁹⁵.

Dentro de las metodologías reportadas para el ácido ferrocenborónico¹⁰⁰, las cuales son pocas, esta ruta propuesta es muy similar a la desarrollada por Erb et al^{100b}. En donde después de optimizar diferentes parámetros de reacción (**Tabla 1**) se logra obtener un 60% de rendimiento del producto deseado. En la primera etapa de esta reacción, monolitiación del ferroceno, es muy importante la adición lenta del *t*-BuLi, para que se garantice la formación adecuada del anión de ferroceno, la cual se evidencia a través de la formación de un precipitado café anaranjado, luego de temperar el sistema. Así mismo, es importante que la adición del triisopropilborato sobre el compuesto litiado se realice de manera lenta. Es importante resaltar, que las mejores

condiciones de síntesis se obtuvieron a través de un tiempo de reacción de 16 horas a una temperatura de –40 °C y empleando como fuente de boro el triisopropilborato. Cuando se probó el trimetilborato en el segundo paso de reacción no fue posible obtener el compuesto de interés, observándose por cromatografía de capa fina posibles productos de degradación.

Tabla 1. Optimización de la síntesis del ácido ferrocenborónico.

Experimento	Fuente de Boro	Temperatura (° C)	Masa Ferroceno (g)	Rendimiento (%)
1	Tri- isopropilborato	-40,0	1,0	60
2	Tri- isopropilborato	-40,0	2,0	55
3	Tri- isopropilborato	-40,0	3,0	55
4	Trimetilborato	-40,0	1,0	
5	Trimetilborato	-78,0	1,0	

Debido a que este producto ya se encuentra reportado¹⁰⁰, su caracterización se realizó a través de ¹H–RMN (**Figura 15**). En este espectro se puede observar las señales correspondientes a los CH de los respetivos anillos de los ciclopentadienilos; sin embargo, no se logran apreciar las señales debidas a los OH y esto posiblemente a que estén interactuando a través de puentes de hidrógeno con el solvente.

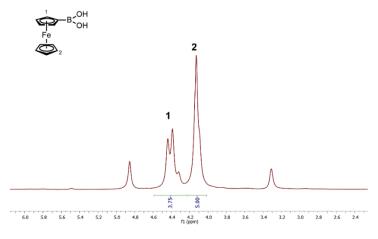


Figura 15. Espectro ¹H–RMN para el ácido ferrocenborónico en CD₃OD.

Siguiendo la ruta de síntesis, el precursor ftalamidoferroceno se logró optimizar hasta obtener un 70% de rendimiento comparado con el 44% reportado⁹⁵. Las principales modificaciones se realizaron con respecto al solvente empleado, el cual se sustituyó por una mezcla metanol : agua (8 : 2) en donde los reactivos de partida en condiciones inertes se dejan interaccionar con esta mezcla de solventes con agitación por 24 horas a temperatura ambiente mientras que según la metodología inicial los reactivos de partida bajo atmósfera de N₂ se someten a reflujo con acetona seca por dos horas. En la **Tabla 2** se observan algunos de los experimentos realizados.

Tabla 2. Optimización de la síntesis del ftalimidoferroceno.

Experimento	Relación MeOH/H₂O (mL)	M Ácido ferrocenborónico inicial (g)	Condiciones de síntesis	Rendimiento (%)
1	16/4	0,25	Sin previa maceración de reactivos	70
2	16/4	0,25	Maceración de reactivos	42
3	32/8	0,50	Sin previa maceración de reactivos	42
4	32/8	0,50	Maceración de reactivos	42

La caracterización de este compuesto se llevó a cabo a través de RMN, en donde se comparó el espectro obtenido (**Figura 16**) con lo previamente reportado. En la zona aromática se observan dos multipletes debidos al fenilo con desplazamientos correspondientes a 7,86 y 7,75 ppm, ambos integrando para 2H. En la zona comprendida entre 4,00 y 5,50 ppm se pueden apreciar las señales correspondientes al ciclopentadienilo no sustituido que integra para 5H con un desplazamiento de 4,21 ppm y para el sustituido donde se aprecian dos multipletes, ambos integrado para 2H a desplazamientos de 5,00 y 4,19 ppm respectivamente.

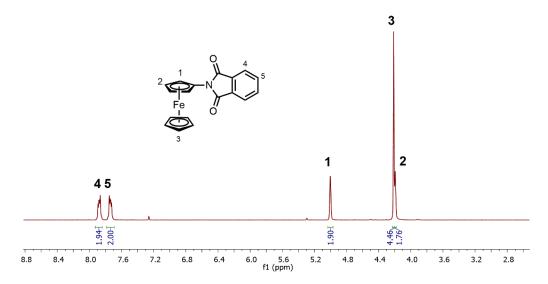


Figura 16. Espectro ¹H–RMN para ftalimidoferroceno en CDCl₃.

Finalmente, el aminoferroceno se obtiene al tratar el ftalimidoferroceno con hidrato de hidracina en reflujo de etanol. Al modificar el tiempo de reflujo de 30 minutos, que es lo reportado, a dos horas se logra la desprotección del ftalimidoferroceno a aminoferroceno en un 99% comparado con el 67% que obtienen los autores inicialmente. El compuesto final obtenido es susceptible al aire por lo que se dejó bajo atmósfera de nitrógeno en el freezer para emplearlo posteriormente en la síntesis de los ligandos amidínicos.

La caracterización de este compuesto igualmente se lleva a cabo por medio de RMN, en donde el patrón obtenido coincide con lo reportado. En la **Figura 17** se observa el espectro correspondiente, en donde las señales debidas al ciclopentadienilo no sustituido aparecen a un desplazamiento de 4,10 ppm integrando esta para 5H. Adicionalmente, se aprecian las señales correspondientes a los CH del ciclopentadienilo sustituido, observándose como multipletes que integran para 2H a un desplazamiento respectivo de 4,00 y 3,84 ppm. La banda ancha que se distingue a 2,58 ppm corresponde a los 2H de la amina.

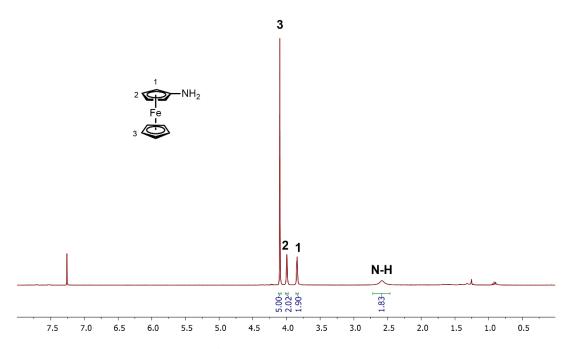
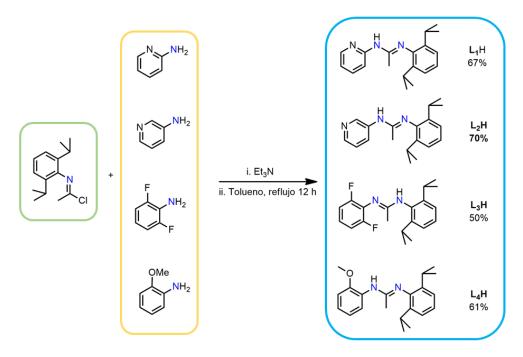


Figura 17. Espectro ¹H-RMN para aminoferroceno en CDCl₃.

4.1.2 Síntesis de ligandos amidínicos con una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones

La síntesis de los ligandos amidínicos propuestos con una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones (L₁H–L₄H) se realiza a partir de la reacción de condensación entre el N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro con las anilinas 2-piridina, 3-piridina, 2,6-difluoroanilina y 2-metoxianilina (Esquema 29). Los ligandos L₁H y L₂H fueron obtenidos a partir de procedimientos reportados en nuestro grupo de investigación⁹⁶ mientras que los ligandos L₃H y L₄H son ligandos nuevos.



Esquema 29. Esquema general de síntesis para los ligandos amidínicos con una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones.

El N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro fue preparado a través de un procedimiento reportado en la literatura^{70a} y fue obtenido a partir de la reacción directa de la 2,6-diisopropilfenil acetamida⁹³ con el agente clorante PCl₅. Adicionalmente, se optimizó la purificación del producto puro a través de su separación del crudo de reacción por medio de destilación a alto vacío, en donde el producto deseado se obtuvo como un líquido incoloro con un rendimiento del 90%.

La **Figura 18** muestra los respectivos espectros de ¹H–RMN tanto para la amida como para el cloruro. Del espectro de la amida se puede evidenciar que esta se obtiene como una mezcla de isómeros cis y trans (1:2) los cuales se logran identificar a través del duplicado de las señales observadas. Para este tipo de amidas secundarias se ha encontrado una preferencia hacia la formación del isómero trans con el fin de disminuir las interacciones estéricas

entre el fragmento arilo unido al nitrógeno de la amida y el metilo enlazado directamente al carbonilo¹⁰¹. Al comparar ambos espectros se puede concluir la efectiva formación del cloruro pues se observa la desaparición de las señales correspondientes a los isómeros reportados para la amida que luego convergen en una sola especie. Adicionalmente, las señales alrededor de 7,03 y 6,88 ppm correspondientes a los N–H de los isómeros de la acetamida no se observan en el correspondiente cloruro de imidoílo.

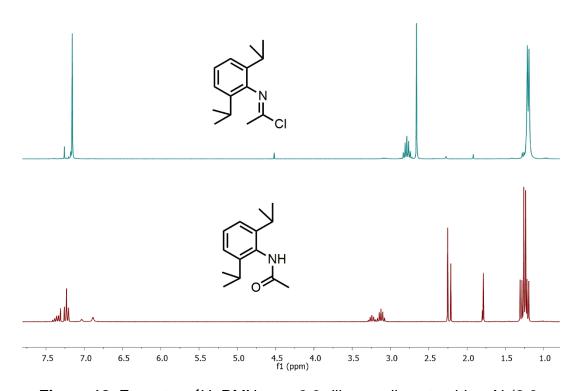


Figura 18. Espectros ¹H–RMN para 2,6-diisopropil acetamida y N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro en CDCl₃.

Luego de obtener el cloruro de imidoílo puro se procedió a sintetizar los diferentes ligandos amidínicos propuestos a través del procedimiento descrito anteriormente (**Esquema 29**). Después del debido proceso de purificación se encontró que en la mayoría de los casos los ligandos (**L**₁**H**, **L**₂**H** y **L**₄**H**) se obtuvieron en un buen rendimiento, esto es, mayor al 60%.

La caracterización tanto de los ligandos reportados (L₁H y L₂H) como de los nuevos ligandos sintetizados (L₃H y L₄H) se llevaron a cabo por medio de espectroscopia RMN uni y bidimensional, FT–IR, MS y DRX. Todos estos datos se encuentran resumidos en la **Tabla 3.**

De los espectros IR se logra apreciar la banda característica del grupo N–H alrededor de 3400–3200 cm⁻¹, además de la señal correspondiente a la vibración del enlace C=N, apareciendo éstas alrededor de 1660 cm⁻¹ para los cuatro ligandos amidínicos.

En la **Figura 19** se encuentran los espectros ¹H–RMN para **L**₁H–**L**₃H en DMSO-d₆, en donde se puede evidenciar la formación del ligando amidínico a través de la señal característica del grupo N–H entre 8,5 y 9,5 ppm para este tipo de ligando, señales que están de acuerdo con lo reportado para otras amidinas^{63,64}. Así mismo, la **Figura 20** muestra el espectro ¹H–RMN para **L**₄H en C₆D₆, en donde la señal correspondiente al protón del N–H aparece a un desplazamiento de 7,16 ppm coincidiendo esta señal con las asignaciones correspondientes a la parte aromática de la molécula. Cabe resaltar que en los solventes estudiados sólo se observa un set de señales para cada una de las amidinas obtenidas de los posibles isómeros para este tipo de ligandos amidínicos N,N' disustituídos^{64c,65,102}.

De los espectros de ¹³C{H}–RMN (**Tabla 3**), las señales más representativas corresponden al carbono cuaternario debido al grupo amidínico (–N–C=N), los cuales aparecen a un desplazamiento entre 150 y 160 ppm para los cuatro ligandos. Adicionalmente, **L**₃**H** muestra otra señal característica asignada a C–F alrededor de 156 ppm mientras que el ligando **L**₄**H** muestra una señal a 55 ppm debida al carbono del grupo metoxilo.

Tabla 3. Principales señales espectroscópicas de los ligandos amidínicos con una funcionalidad adicional (L₁H–L₄H).

	Estructura	FT-IR [cm ⁻¹] ^a		¹H–RMN	¹³ C{H}–RMN	MS-ESI ^c	%
		v (NH)	v (C=N)	[ppm] ^b	[ppm] ^b		Rendimiento
L₁H ⁹⁶		3241	1660	NH 9,54 HC ^{iPr} 2,86 Me 1,78 Me ^{iPr} 1,12/1,05	-N-C=N- 153,77 CH ₃ -C=N- 18,16	296	67
L ₂ H ⁹⁶		3282	1664	NH 9,26 HC ^{iPr} 2,87 Me 1,76 Me ^{iPr} 1,13/1,05	-N-C=N- 152,80 CH ₃ -C=N- 18,00	296	70
L ₃ H	F N H	3258	1655	NH 8,51 HC^{iPr} 3,27 Me 1,91 Me^{iPr} 1,18	-N-C=N- 158,47 CH ₃ -C=N- 17,07 -C-F 156,09/155,19	331	50
L₄H*		3431	1655	NH 7,16 HC ^{iPr} 3,15 Me 1,36 Me ^{iPr} 1,20 -OCH ₃ 3,29	-N-C=N- 151,62 CH ₃ -C=N- 18,61 -C-OCH ₃ 55,09	325	61

^aLos análisis se realizaron empelando una pastilla de KBr como soporte. ^bPara los para ligandos L₁H−L₃H los espectros fueron tomados en DMSO-d₆ y para L₄H en C₆D₆. ^c Se reportan los valores encontrados para cada ligando.

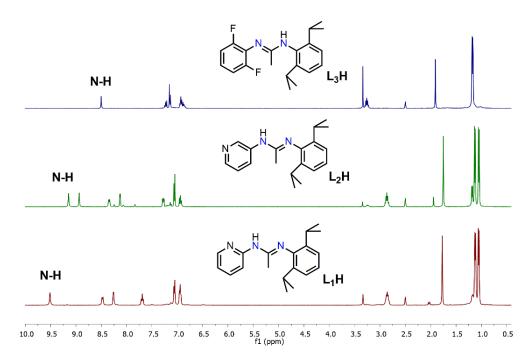


Figura 19. Espectros ¹H-RMN para L₁H-L₃H en DMSO-d₆.

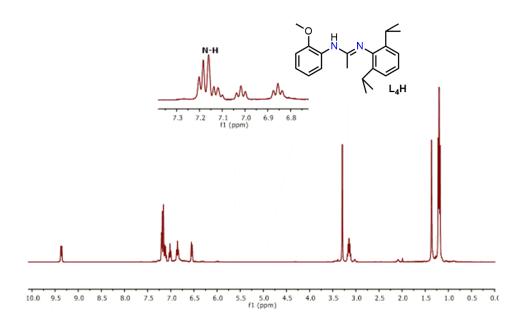


Figura 20. Espectro ¹H-RMN para L₄H en C₆D₆.

Por otro lado, los espectros de masa (ESI) están de acuerdo con los correspondientes iones moleculares calculados para los ligandos L₁H–L₄H (Tabla 3). Más aún, sumado a los datos espectroscópicos arrojados para estos ligandos (para más detalle ver Sección 3.4 y Anexos A3–A6) la ratificación de las estructuras propuestas para los nuevos ligandos amidínicos L₃H y L₄H se logró obtener a través del estudio por difracción de rayos X de sus respectivos monocristales. Las estructuras en estado sólido para estos ligandos se muestran en las Figuras 21 y 22 respectivamente. Los datos de refinamiento estructural se pueden apreciar en el Anexo A19. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se detallan en la Tabla 4.

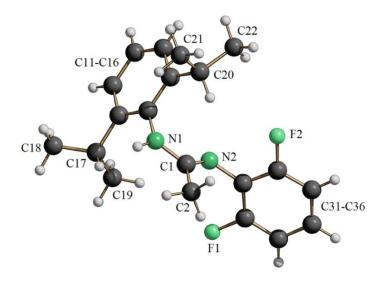


Figura 21. Estructura cristalina para L₃H.

Las estructuras cristalinas para estos compuestos muestran que los átomos correspondientes al grupo amidínico N1–C1–N2 se encuentran formando un plano con una geometría trigonal. A su vez, se aprecia que los dos anillos aromáticos tienen una orientación diferente a dicho plano, en donde para ambos ligandos el anillo sustituido con los isopropilos se ubica perpendicular a este al igual que el fenilo sustituido con los átomos de flúor en posición orto para L₃H mientras que en el ligando L₄H el anillo aromático con un metoxilo

en posición orto se posiciona casi paralelo al plano del grupo amidínico. Adicionalmente, de las longitudes de enlace mostradas en la Tabla 4, se pueden asignar los enlaces simples y dobles correspondientes al grupo amidínico tanto para L₃H como para L₄H, en donde el enlace simple en L₃H se encuentra ubicado cerca al fragmento del anillo aromático sustituido con los isopropilos, esto debido probablemente a la mayor densidad electrónica que poseen los halógenos mientras que en L₄H se encuentra en el fenilo sustituido con el grupo metoxilo. Esta distribución alrededor del fragmento amidínico puede ser la responsable de que la distancia de enlace N2-C31 sea 0,006 Å mayor para L₃H con respecto a L₄H. Al calcular el parámetro $\Delta_{CN} = d(C-N)$ – d(C=N) para el fragmento N-C-N introducido por Häfelinger y Kuske^{102a} el cual adopta valores desde 0 hasta 0,178 en una amidina ($\Delta_{CN} = 0$ para sistemas completamente conjugados y $\Delta_{CN} = 0.178$ para sistemas no conjugados, en donde la conjugación es minimizada debido a los sustituyentes voluminosos en los átomos de nitrógeno y carbono) se tiene que L₃H presenta un valor de 0,057 y L₄H 0,099. El valor menor obtenido para L₃H se puede deber al grupo electrón atrayente presente en el grupo arilo.

Tabla 4. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para L₃H y L₄H.

L ₃	Н	L ₄ H		
(Distancias de enlace, Å)		(Distancias de enlace, Å)		
N1-C1	1,351(2)	N1-C1	1,279(2)	
C1-N2	1,294(1)	C1-N2	1,378(2)	
C1-C2	1,504(2)	C1–C2	1,505(2)	
N2-C31	1,409(2)	N2-C31	1,403(2)	
C32-F1	1,353(1)	C37-O1	1,428(2)	
L₃H		L ₄ H		
(Ángulos de enlace, °)		(Ángulos de enlace, °)		
N1-C1-N2	119,8(1)	N1-C1-N2	121,5(1)	
C11-N1-C1	122,5(1)	C11-N1-C1	120,7(1)	
C1-N2-C31	119,0(1)	C1-N2-C31	130,6(1)	
N2-C31-C32	122,8(1)	C32-O1-C37	117,7(1)	

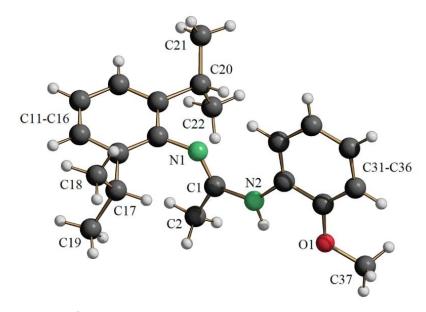


Figura 22. Estructura cristalina para L₄H.

4.1.2.1 Síntesis de ligandos amidínicos derivados de ferroceno

Para la síntesis de estos derivados inicialmente se procedió a sintetizar los precursores requeridos, esto es, N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro, N-(2,6-dimetilfenil)acetamidoílo cloruro y aminoferroceno; en donde se obtuvo el segundo cloruro de imidoílo de forma similar al primer cloruro descrito en la sección anterior (para más detalles ver **Sección 3.3** y **Anexos A1** y **A2**). La síntesis del aminoferroceno se detalló en la **Sección 4.1.1**.

Después de esto se procedió a optimizar las condiciones necesarias para a través de la reacción directa entre el N-(2,6-diisopropilfenil)acetamidoílo cloruro y el aminoferroceno obtener el ligando L₅H y posteriormente aplicar estas mismas condiciones de síntesis a la generación del ligando L₆H (Esquema 30).

Esquema 30. Optimización de la ruta de síntesis para la obtención de los nuevos ligandos amidínicos asimétricos derivados de ferroceno L₅H y L₆H.

En este esquema se observa el estudio de tres posibles rutas para la obtención de estos ligandos. Al probar la primera ruta (**Esquema 30a**) con la cual se obtuvieron los ligandos amidínicos descritos en la sección anterior (**L**₁**H**–**L**₄**H**), no se logra la obtención de buenos resultados, probablemente debido a la alta temperatura de reflujo empleada (110 °C) que puede promover la oxidación del ferroceno, observándose un cambio de color en el sistema de café a morado oscuro luego de finalizada la reacción. Por tal motivo, se procedió con la segunda ruta (**Esquema 30b**) en la cual se realizó la adición del cloruro de imidoílo al aminoferroceno bajo atmósfera inerte sin adicionar la trietilamina, pero pasada aproximadamente una hora de reacción se observa oxidación del

sistema (cambio de color de café claro a morado oscuro, observación de productos de degradación por TLC), por lo que este podría ser sensible a la adición del cloruro de imidoílo o al HCl que se va generando transcurrida la reacción, lo cual podría favorecer la formación del ión ferricinio; indicando esto que podría ser necesario un medio básico a la hora de adicionar lentamente el cloruro de imidoílo al aminoferroceno con la finalidad de que se forme la sal cuaternaria de amonio a medida que se va formando la amidina; y por tal motivo se implementó la ruta tres (**Esquema 30c**) en THF a una temperatura de 0 °C, con la cual se logró obtener los ligandos **L**₅**H** y **L**₆**H** después de 2 horas de reacción, como sólidos naranjas con rendimientos mayores al 71% después de ser recristalizados en metanol a 0 °C sin necesidad de hacer purificaciones posteriores, solo la extracción de la sal cuaternaria de amonio.

La caracterización estructural de estos nuevos ligandos se llevó a cabo a través de RMN uni y bidimensional y por espectrometria de masas. Aunque se lograron obtener monocristales adecuados para la determinación estructural de los ligandos, estos no fueron muy estables a temperatura ambiente por lo cual no fue posible llevar a cabo esta caracterización por difracción de rayos X.

La **Figura 23** muestra los espectros ¹H–RMN en DMSO-d₆ para **L**₅**H y L**₆**H**, en donde se evidencia la formación de una sola especie para los ligandos amidínicos asimétricos derivados de ferroceno a través de las señales asignadas principalmente al protón N–H del grupo amidínico a un desplazamiento de 8,20 ppm (**L**₅**H**) y 8,15 ppm (**L**₆**H**), respectivamente, datos que están en concordancia con lo reportado para este tipo de ferrocenilo amidinas^{82f}. Los protones correspondientes al fragmento ferrocenilo aparecen en la región entre 4,76 y 3,91 ppm mientras que el singlete perteneciente al grupo –CH₃ del fragmento de la acetimidamida aparece en 1,58 ppm para **L**₅**H** y 1,56 ppm para **L**₆**H**. Específicamente, **L**₅**H** muestra una resonancia

correspondiente al fragmento isopropilo alrededor de 3,0 ppm mientras que el espectro de **L**₆**H** muestra una señal a 2,04 ppm.

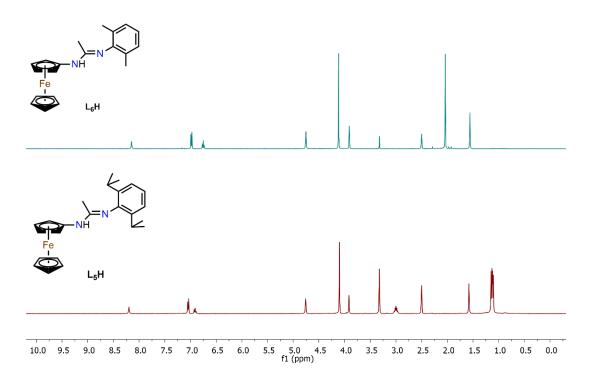


Figura 23. Espectros ¹H–RMN para L₅H y L₆H en DMSO-d₆.

Por otra parte, el espectro ¹³C{H}–RMN (Ver **Anexo A7** y **A8**) muestra la existencia de las señales representativas para estos ligandos, las cuales corresponden al carbono cuaternario del grupo amidínico alrededor de 152 ppm tanto para **L**₅**H** como para **L**₅**H**. Además, la señal correspondiente al carbono cuaternario del ciclopentadienilo se encuentra alrededor de 99 ppm mientras que los respectivos C−H entre 68 y 59 ppm para ambos ligandos.

Experimentos de RMN en dos dimensiones (Ver **Sección 3.4.5**) fueron llevados a cabo con el fin de proponer la estructura para estos ligandos. Adicionalmente, a través de la técnica de espectrometría de masas MS (ESI) se logra observar los respectivos iones moleculares para estos compuestos,

esto es [M+H]⁺ *m*/*z* a 403,2 (**L**₅**H**) y 346,5 (**L**₆**H**), lo cual ayuda a ratificar las estructuras, pues estos valores están en concordancia con la masa molecular calculada para estos ligandos. Por otra parte, el comportamiento electroquímico de estos ligandos junto con los de sus respectivos complejos heterometálicos de alquilo aluminio se discutirán en la **Sección 4.2.3**.

4.2 Síntesis de complejos de aluminio con ligandos amidínicos, incluyendo derivados ferrocénicos

La síntesis de los diferentes complejos de aluminio se llevó a cabo por medio de la reacción directa de protonólisis entre los diferentes ligandos amidínicos incluidos los derivados ferrocénicos con el alquilo de aluminio AI(CH₃)₃ (Trimetil aluminio (TMA)), liberándose metano a medida que transcurre la reacción. Se emplearon condiciones suaves de reacción, esto es temperatura ambiente y agitación magnética por 2 horas usando CH₂Cl₂ anhidro como solvente. Todos los procedimientos fueron llevados a cabo en la cámara seca, esto debido a la alta reactividad del TMA.

4.2.1 Síntesis de complejos polinucleares de aluminio (1–6) con ligandos amidínicos derivados de piridina (L₁H y L₂H)

De los ligandos amidínicos sintetizados con una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones (L₁H–L₄H) se decidió estudiar solo los ligandos amidínicos L₁H y L₂H ya que al presentar en su estructura un átomo coordinante adicional, debido a la funcionalidad básica libre dada por el nitrógeno del grupo piridínico en posiciones orto y meta respectivamente, permite la posibilidad de investigar la reactividad que presentan estos dos ligandos al reaccionar con diferentes equivalentes de TMA para la posterior obtención de complejos polinucleares con diferentes esferas de coordinación y de este modo estudiar como este factor afecta las propiedades catalíticas de

estos complejos hacia la activación de CO₂ y su transformación con epóxidos para la obtención de carbonatos cíclicos.

Inicialmente, se probó una relación estequiométrica 1:1 entre el ligando L_1H y el TMA dando paso así a la formación del nuevo complejo mononuclear 1, el cual se obtuvo como un metalaciclo de 6 miembros en un rendimiento del 96% y como un sólido rosa pálido (**Esquema 31**).

Esquema 31. Síntesis de complejo mono- (1) y binuclear (2) de aluminio con ligando amidínico L_1H .

Con el fin de ratificar la estructura propuesta para 1 debido a los posibles complejos que se podrían obtener para esta relación estequiométrica (**Figura 24**), los cuales están directamente relacionados con los pares de electrones libres de los nitrógenos imínicos y piridínicos de L_1H , favoreciendo en ambos casos un ambiente tetracoordinado para el aluminio pero implicando ya sea la coordinación del aluminio a través del sistema κ^2 -NN del grupo amidínico (metalaciclo de cuatro miembros) o a través del sistema κ^2 -NN dado por un N

piridínico y un N imino (metalaciclo de seis miembros) se hizo reaccionar un equivalente de TMA con el complejo 1 lo cual condujo a la formación del complejo binuclear 2 (Esquema 31) en donde se observa la formación de un aducto entre el N imínico del complejo 1 y el segundo equivalente de TMA en un ambiente igualmente tetracoordinado, lo cual permitió confirmar la estructura propuesta para el complejo 1. Adicionalmente, el complejo 2 se logró obtener a través de la adición directa de dos equivalentes de TMA a L₁H en un rendimiento del 98% y como un sólido rosado.

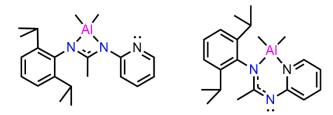


Figura 24. Posibles estructuras para los complejos de aluminio con Al(CH₃)₃ sintetizados en una relación estequiométrica 1:1 con **L**₁**H**.

La caracterización de los complejos **1** y **2** se llevó a cabo por RMN uni y bidimensional (1 H y 13 C{H}) (Ver **Sección 3.5.1, Anexos A9** y **A10**). Estos estudios soportan las estructuras propuestas para estos complejos de aluminio en donde para ambos se da la formación de un metalaciclo de 6 miembros y el centro metálico posee una geometría tetraedral. Particularmente, en el complejo mononuclear **1**, el amidinato está unido al centro metálico en una coordinación k^2 -NN mientras que en el complejo binuclear **2** a través de una coordinación k^2 -NN- μ -N.

Al analizar los espectros ¹H–RMN para los complejos **1** y **2** (**Figura 25**), la principal evidencia de la formación de estos es la desaparición de la señal correspondiente al protón del N–H del grupo amidínico, debido a la reacción de protonólisis entre el ligando y el alquilo de aluminio. Adicionalmente, se

observan las señales debidas a los alquilos unidos directamente al aluminio en los desplazamientos esperados. Para **1** se observa la aparición de un singlete a –0,33 ppm que integra para 6H pertenecientes al fragmento AIMe₂ mientras que para **2** se observan dos singletes, uno a –0,20 ppm (9H) correspondiente a los alquilos del aducto (AIMe₃) mientras que a –0,48 ppm (6H) se tiene la señal debida a los metilos enlazados al aluminio (AIMe₂) perteneciente al heterociclo.

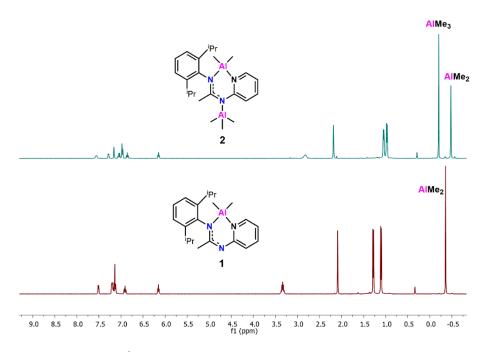


Figura 25. Espectros ¹H–RMN para el complejo mono– (**1)** y binuclear (**2**) de aluminio en C₆D₆.

Adicionalmente, tanto para el complejo 1 como para el 2 se logró obtener un monocristal adecuado para su caracterización por DRX, lo cual permitió ratificar en última instancia las estructuras propuestas para estos nuevos complejos, **Figura 26 y 27**, respectivamente. Los datos cristalográficos y de refinamiento estructural para 1 y 2 se encuentran en el **Anexo A20**. Las estructuras moleculares de ambos complejos confirman la formación de un metalaciclo de 6 miembros, resultado similar a los reportado previamente para

los "carbaalumazenes"¹⁰³. Las principales distancias y ángulos de enlace para ambos complejos se muestran en la **Tabla 5**.

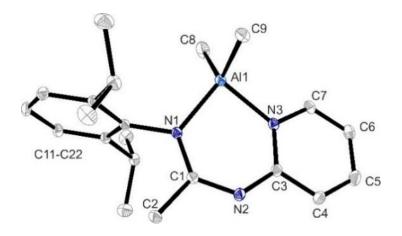


Figura 26. Estructura cristalina para el complejo mononuclear **1**. Los elipsoides se muestran con un 15% de probabilidad y los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los complejos 1 y 2.

1		2		
(Distancias de enlace, Å)		(Distancias de enlace, Å)		
N1–Al1	1,904(2)	N1–Al1	1,914(1)	
N3-Al1	1,931(2)	N3-AI1	1,930(1)	
C3-N2	1,336(2)	C3-N2	1,393(2)	
N1-C1	1,339(2)	N1-C1	1.331(2)	
N2-C1	1,324(2)	N2-C1	1,349(2)	
C1–C2	1,494(2)	C1-C2	1,494(2)	
Al1–C8	1,964(2)	N2-AI2	2,024(2)	
Al1–C9	1,946(2)	Al1–C9	1,949(2)	
1			2	
(Ángulos de enlace, °)		(Ángulos de enlace, °)		
N1-Al1-N3	92,8(1)	N1-AI1-N3	90,5(1)	
C8-AI1-C9	116,6(1)	C8-AI1-C9	122,5(1)	
C3-N2-C1	124,7(2)	C3-N2-C1	122,0(1)	
N2-C3-N3	124,6(2)	C1-N2-Al2	119,3(1)	

Para el complejo 1, Al1 presenta una geometría tetraedral distorsionada ya que el ángulo de mordida del amidinato (N1-Al1-N3) es 92.8(1)° y el ángulo

C8–Al1–C9 es de 116.6(1)° los cuales difieren del ángulo ideal para una geometría tetraedral (109.5°). Las distancias de enlace imínicos (Al1–N1) y piridínicas (Al1–N3) son 1.904(2)° y 1.931(2)°, respectivamente.

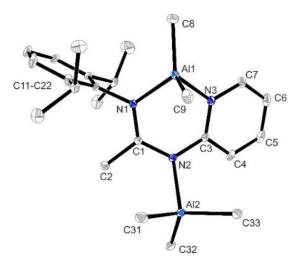


Figura 27. Estructura cristalina para el complejo binuclear **2**. Los elipsoides se muestran con un 30% de probabilidad y los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.

Al analizar la estructura cristalina obtenida para el complejo **2** (**Figura 27**) la distancia Al2–N2 es 0.11 Å más larga que la distancia Al1–N1, lo cual ratifica que el centro metálico Al2 está coordinado a través de un enlace dativo por medio del átomo de N del fragmento imínico, hecho que genera una mayor distorsión en la geometría tetraédrica para Al1. El ángulo de mordida N1–Al1–N3 (90.5(1)°) y el ángulo C8–Al1–C9 (122.5(1)°) presentan valores más alejados de la geometría tetraedral ideal comparados con los respectivos ángulos de enlace para el complejo **1**.

El **Esquema 32** muestra la secuencia general de síntesis para los diferentes complejos obtenidos a través de varias relaciones estequiométricas entre el trimetil aluminio y el ligando amidínico **L**₂**H**. Inicialmente, se partió de una

relación estequiométrica 1:1 obteniéndose a escala RMN en C_6D_6 el complejo mononuclear $\bf 3$, consistente con un metalaciclo de cuatro miembros. Posteriormente, una adición de otro equivalente de TMA al complejo anterior permitió generar el complejo binuclear $\bf 4$, en donde el segundo equivalente de TMA forma un aducto con el par de electrones disponible del N piridínico. Se realizaron diferentes esfuerzos para lograr obtener el complejo $\bf 3$ a una mayor escala, sin embargo, se generó una mezcla de especies lo cual dificultó la obtención de este. No obstante, el complejo $\bf 4$ se obtuvo también a través de la adición directa de dos equivalentes de TMA en un rendimiento del 98% en forma de sólido blanco.

Debido a la habilidad del aluminio de generar especies pentacoordinadas¹⁰⁴, se estudió también la posibilidad de generar los complejos de tipo (L_n)₂AlMe (n = 1 o 2), en donde el aluminio tendría una esfera de coordinación igual a 5. Aunque con el ligando L₁H también se probó esta posibilidad, esto es, la adición de L₁H a 0,5 equivalentes de TMA, no fue viable obtener este tipo de especie, ya que se generó de nuevo el complejo 1 con exceso de ligando. Este resultado se puede deber probablemente a factores termodinámicos, en donde no se ve favorecida esta coordinación del aluminio al preferir formarse el metalaciclo de 6 miembros en la estructura. No obstante, la adición rápida de 0,5 equivalentes de Al(CH₃)₃ a **L₂H** permitió la obtención del nuevo complejo mononuclear 5 tipo (L₂)₂AlMe (Esquema 32), en un 90% de rendimiento y en forma de sólido blanco. Debido a la propiedad de los nitrógenos piridínicos presentes en el complejo 5 de formar aductos con otro equivalente de TMA, al complejo anterior se le agregó nuevamente dos equivalentes de Al(CH₃)₃ lo cual permitió obtener otro nuevo complejo trinuclear 6 como un sólido igualmente blanco a un rendimiento cuantitativo. El complejo 6 se trató de obtener también a través de la reacción directa de 1,5 equivalentes de TMA a un equivalente de L₂H, sin embargo, esta metodología arrojó la formación del complejo **4** y exceso de trimetrilaluminio.

Esquema 32. Síntesis de complejos de mono– (3 y 5), bi– (4) y trinucleares (6) de aluminio con el ligando amidínico L₂H.

La caracterización de los complejos polinucleares 3-6 se realizó por medio de espectroscopia RMN uni y bidimensional (1H y 13C{H}); y estos análisis soportan las estructuras propuestas para los complejos mostrados en el Esquema 32 (para más detalle ver Sección 3.5.1 y Anexos A11-A14). Para los complejos 3 y 4 se da la formación de un metalaciclo de 4 miembros en donde el centro metálico de aluminio posee una coordinación tetraedral. En el caso del complejo mononuclear 3, el amidinato está unido al centro metálico en una coordinación k^2 -NN mientras que en el complejo binuclear **2** a través de una coordinación k^2 -NN- μ -N. Por otro lado, el átomo de aluminio en el compleio mononuclear 5 v trinuclear 6 presenta una pentacoordinada, la cual se pudo ratificar a través de análisis de difracción de rayos X.

La **Figura 28** muestra el espectro de ¹H–RMN para los complejos **3–6**. En estos se puede evidenciar la formación de los complejos de aluminio a través de la ausencia de la señal correspondiente al protón –NH del respectivo ligando amidínico, así como la aparición de las señales debidas a los metilos enlazados directamente al centro metálico de aluminio, ya sea de los metalaciclos o de los aductos, los cuales se evidencian entre 0,06 y –0,26 ppm.

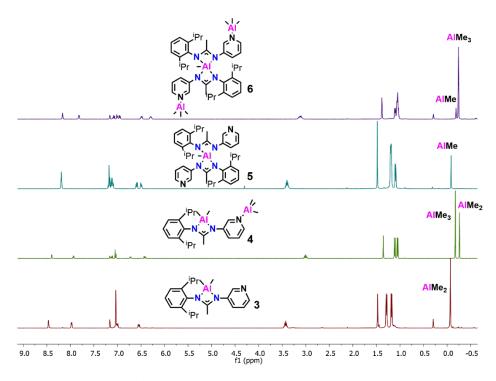


Figura 28. Espectros ¹H–RMN para los complejos mono– (**3** y **5**), bi– (**4**) y trinucleares (**6**) de aluminio en C₆D₆.

Particularmente, para $\bf 3$ la señal debida a los protones del fragmento AlMe₂ aparecen a un desplazamiento de 0,06 ppm (6H), además al comparar el patrón obtenido con el metalaciclo de 4 miembros de $E-(N)-(2,6-diisopropilfenil)-N'-(fenil)acetimidinato¹⁰⁵ se soporta la estructura propuesta. Por otra parte, para el complejo <math>\bf 4$, se observa la aparición de un nuevo singlete correspondiente al fragmento AlMe₃ del aducto en -0,18 ppm (9H) mientras que el singlete debido a los metilos del metalaciclo AlMe₂ se encuentran a

–0,26 ppm (6H). En el caso del complejo **5** de forma (L₂)₂AlMe, una evidencia significativa de que se forma esta especie es la aparición de la señal correspondiente a los protones del metilo (3H) pertenecientes al fragmento AlMe enlazados directamente al aluminio a un desplazamiento de –0,10 ppm. Por último, el patrón que muestra el complejo **6** ((AlMe₃)₂-{[L₂]}₂-AlMe), es consistente con la estructura propuesta, esto es una coordinación bidentada por parte de cada uno de los ligandos L₂ hacia el aluminio, apreciándose la aparición de un singlete a –0,19 ppm (3H) correspondiente a la señal debida al metilo del fragmento AlMe; además, a –0,24 ppm (18H) se observa la señal pertinente a los protones de los fragmentos AlMe₃.

Las estructuras cristalinas obtenidas para los complejos 5 y 6 se ilustran en las Figuras 29 y 30, respectivamente. Las principales distancias y ángulos de enlace para ambos complejos se muestran en la Tabla 6. Los datos cristalográficos y el refinamiento estructural se pueden observar en el Anexo **A21**. El estudio de rayos X revela que el compuesto mononuclear **5** cristaliza en el grupo espacial monoclínico mientras que el complejo 6 en el triclínico. Para ambos complejos un centro metálico de aluminio presenta un ambiente pentacoordinado; por tal motivo se calculó el valor del parámetro τ^{106} , el cual permite determinar cuán cerca están estos compuestos de acercarse perfectamente ya sea a una geometría piramidal de base cuadrada ($\tau = 0$) o a una geometría bipirámide trigonal ($\tau = 1$). Los valores de τ para los complejos 5 y 6 fueron 0,55 y 0,61 respectivamente, lo cual indica que el átomo de aluminio pentacoordinado en ambos compuestos presenta una geometría bipirámide trigonal altamente distorsionada, en donde ambos ligandos amidinatos ocupan una posición axial y otra ecuatorial, comportamiento que es similar a lo que se ha reportado previamente para este tipo de complejos 104a, mientras que la aposición ecuatorial restante es ocupada por el grupo metilo. Adicionalmente, puesto que el ligando L2 es asimétrico se

encuentra que los anillos correspondientes al grupo piridínico ocupan las posiciones axiales en la estructura.

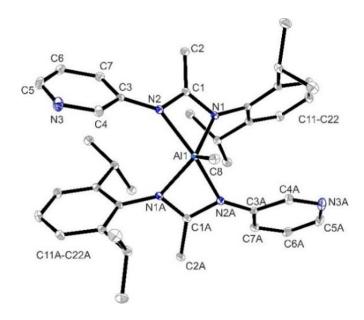


Figura 29. Estructura cristalina para el complejo mononuclear **5**. Los elipsoides se muestran con un 30% de probabilidad y los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.

Al enfocarse en el compuesto **5**, se encuentra que este tiene asociado un ángulo exocíclico N2–Al1–N2A igual a 149,9(1)°, el cual tiene una distorsión de 30,1° más con respecto al ideal (180°) mientras que los ángulos exocíclicos entre los grupos de los sitios ecuatoriales, N1–Al1–N1A y el fragmento N1–Al1–C8, tienen valores de 126,4(1)° y 116,8(1)° respectivamente. Por otro lado, los ángulos N1–Al1–N2A y N2–Al1–N1A son iguales y poseen un valor de 99,5(1)° mientras que los ángulos de mordida, N1–Al1–N2 y N1A–Al1–N2A, presentan un valor de 66,4(1)° en ambos casos. Adicionalmente, tanto para el complejo **5** como para el **6**, las distancias de enlace Al1–N2 son mayores que las dadas por las distancias Al1–N1 (Ver **Tabla 6**), lo cual está conforme a lo publicado para este tipo de fragmentos^{104a}.

Tabla 6. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los complejos 5 y 6.

5	,	6		
(Distancias de enlace, Å)		(Distancias de enlace, Å)		
N2-Al1	2,019(1)	N2-Al1	2,015(1)	
N1–Al1	1,943(1)	N1–Al1	1,935(1)	
C8–Al1	1,968(1)	C8-Al1	1,949(1)	
C1-C2	1,498(2)	C1–C2	1,489(2)	
N2-C1	1,339(2)	N2-C1	1,327(2)	
N1-C1	1,330(2)	N1-C1	1,326(2)	
N1A-C1A	1,330(2)	N3-AI2	2,022(1)	
N2A-C1A	1,339(2)	N6-AI3	2,018(1)	
C1A-C2A	1,498(2)	C71-Al3	2,002(1)	
5			6	
(Ángulos de	e enlace, °)	(Ángulos d	e enlace, °)	
N2-AI1-N2A	149,9(1)	N2-AI1-N5	154,5(1)	
N1-Al1-N1A	126,4(1)	N1-AI1-N4	123,3(1)	
C8-AI1-N1	116,8(1)	C8-AI1-N1	117,7(1)	
N1-AI1-N2A	99,5(1)	N1-AI1-N5	101,1(1)	
N2-AI1-N1A	99,5(1)	N2-AI1-N4	101,1(1)	
N1-Al1-N2	66,4(1)	N1-AI1-N2	66,3(1)	

Al analizar la estructura molecular del complejo trinuclear **6** (**Figura 30**) se observa que los centros metálicos Al2 y Al3 están coordinados al ligando a través del N piridínico por medio de enlaces dativos como se propuso en los análisis espectroscópicos. En donde la formación de estos aductos favorece una menor distorsión hacia la geometría de bipirámide trigonal ideal para el aluminio pentacoordinado. Particularmente, los ángulos de enlace N1–A1–C8 y N1–Al1–N4 son 117,7(1)° y 123,3(1)°, respectivamente, y están más cercanos al valor ideal de 120° que los respectivos ángulos equivalentes en el complejo **5** (Ver **Tabla 6**). Por otra parte, las distancias de enlace Al–C8 para ambos complejos son muy similares mientras que al analizar las distancias Al–Me en el complejo **6** para los centros metálicos de aluminio tetracoordinados se encuentra que estas son mayores (0,012 Å en promedio) que la distancia Al–Me para la especie pentacoordinada y esto debido probablemente a la mayor donación electrónica que realizan los ligandos amidinatos comparados con la piridina.

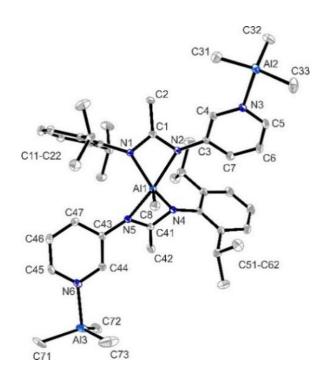


Figura 30. Estructura cristalina para el complejo trinuclear **6**. Los elipsoides se muestran con un 30% de probabilidad y los hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.

4.2.2 Síntesis de complejos heterometálicos de aluminio 7–10 con ligandos derivados de ferroceno (L₅H y L₀H)

Basados en los estudios de reactividad anterior para la obtención de los complejos tetra— y pentacoordinados de alquilo de aluminio (1–6), se sintetizaron los nuevos complejos heterometálicos de alquil aluminio (7–10) igualmente a través de la reacción de protonólisis entre los ligandos L₅H o L₆H con uno u medio equivalente de TMA para obtener los respectivos complejos de aluminio tetra— (7 y 8) o pentacoordinados (9 y 10) (Esquema 33). Los complejos 7–10 fueron obtenidos en altos rendimientos (>85%) y se aislaron como sólidos de color naranja (7 y 8) y ladrillo (9 y 10).

Esquema 33. Síntesis general para la obtención de los complejos heterometálicos de aluminio tetra— (**7** y **8**) y pentacoordinados (**9** y **10**).

La caracterización de estos complejos heterometálicos se realizó por RMN 1 H y 13 C{H} 1D y 2D, espectrometría de masas (Ver **Sección 3.5.2** y **Anexos A15–A18**) y por difracción de rayos X. Estos análisis permitieron corroborar las estructuras propuestas para los complejos **7** y **8**, en donde el centro metálico de aluminio presenta una geometría tetraedral en los cuales el ligando ferrocenilo presenta un modo de coordinación k^2 -NN mientras que en los complejos **9** y **10** el átomo de aluminio posee una esfera de coordinación pentacoordinada. Lo cual está conforme a lo obtenido y discutido en la sección anterior.

La **Figura 31** muestra los espectros ¹H–RMN para estos complejos. El factor más importante que confirma la formación de estos compuestos es la desaparición de la señal correspondiente al protón del grupo –NH de las ferrocenilo amidinas, así como a la aparición de las señales generadas por los metilos unidos directamente al aluminio (AlMe_n, n = 1 o 2). Particularmente, los

complejos tetracoordinados exhiben un singlete correspondiente al fragmento AlMe₂ a un desplazamiento de –0,11 ppm para **7** y –0,16 ppm para **8**, ambos integrando para 6 protones. Por otra parte, las especies pentacoordinadas muestran un singlete perteneciente al fragmento AlMe a un desplazamiento de 0,23 ppm para **9** y 0,07 para **10**, ambos fragmentos integrando para tres protones respectivamente. El hecho de que las señales pertenecientes a los fragmentos AlMe aparezcan a un campo más bajo que las correspondientes al fragmento AlMe₂ puede deberse al mayor carácter donor que aportan los dos ligandos ferrocenilo amidinatos en las especies pentacoordinadas.

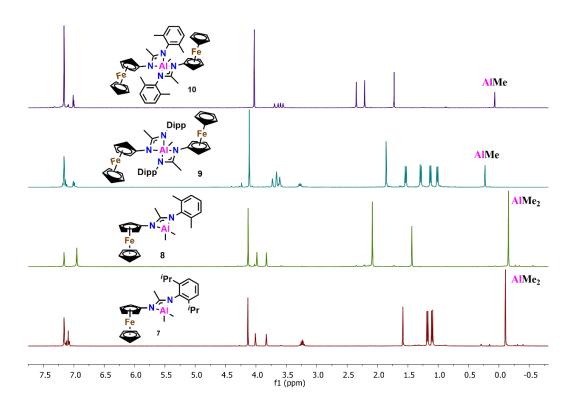


Figura 31. Espectros ¹H–RMN complejos heterometálicos de aluminio tetra– (**7** y **8**) y pentacoordinados (**9** y **10**) en C₆D₆.

La principal característica que se observa en los espectros de ¹³C{H}–RMN para estos complejos heterometálicos de alquilo aluminio es la aparición de una señal correspondiente al fragmento AlMe_n,(n = 1 o 2) a un desplazamiento

entre –8,49 y –9,42 ppm. Adicionalmente, a través de los análisis de masas se logró confirmar la estructura de estos complejos pues los datos arrojados están de acuerdo con iones moleculares calculados.

Las estructuras moleculares en estado sólido para los complejos heterometálicos **7**, **9** y **10** se determinaron a través de difracción de rayos X y se pueden apreciar en las **Figuras 32**, **33** y **34** respectivamente. Los datos cristalográficos y el refinamiento estructural se encuentran en los Anexos **A22** y **A23**. Además, las distancias y ángulos de enlace más relevantes se pueden apreciar en la **Tabla 7**.

Como se puede apreciar en la **Figura 32**, el complejo **7** presenta la formación de un metalaciclo de 4 miembros en donde el aluminio tiene una geometría tetraédrica altamente distorsionada, con un ángulo de mordida N2–Al1–N1 de 68,3(1)° mientras que el ángulo C4–Al1–C3 es 119,6(2)°, ambos bastante alejados del valor ideal para un ángulo tetraedral (109,5°). Se observa, además, que el plano formado por el metalaciclo está ubicado de forma perpendicular (89,3°) al anillo aromático sustituido con los isopropilos mientras que el plano formado por el anillo de ciclopentadienilo del ferroceno esta inclinado con respecto al plano del fragmento NCN por 19,4°. De las distancias de enlace N2–C1 (1,335(3) Å) y C1–N1 (1,332(3) Å) se puede afirmar que el doble enlace perteneciente al grupo amidinato se encuentra en resonancia en dicho sistema a la vez que confirma el modo de coordinación *k*²-NN del ligando ferrocenilo amidinato para con el centro metálico de aluminio. La distancia obtenida para C4–Al1 coincide con los valores encontrados previamente y con lo reportado para este tipo de complejos^{104a}.

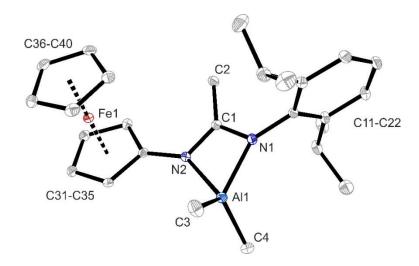


Figura 32. Estructura cristalina para el complejo heterometálico de aluminio
7. Los elipsoides se muestran con un 15% de probabilidad y los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

Tabla 7. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los complejos 7, 9 y 10.

7		9		10	
(Distancias de enlace, Å)		(Distancias de enlace, Å)		(Distancias de enlace, Å)	
Al1–N1	1,941(2)	Al1–N1	2,020(4)	Al1–N1	2,029(2)
Al1-N2	1,936(2)	Al1-N2	1,927(4)	Al1–N2	1,934(2)
C1-N1	1,332(3)	C1-N1	1,332(6)	C1-N1	1,331(3)
C1-N2	1,335(3)	C1-N2	1,330(6)	C1-N2	1,340(3)
C1–C2	1,486(3)	C1–C2	1,491(7)	C1–C2	1,492(4)
Al1–C3	1,956(3)	Al1–C5	1,984(5)	Al1–C5	1,964(3)
Al1–C4	1,950(3)	Al1-N3	2,026(4)	Al1–N3	2,028(4)
N1-C11	1,432(3)	Al1–N4	1,930(4)	Al1–N4	1,944(2)
Fe1-C31	2,059(2)	C3-C4	1,499(7)	C3-C4	1,499(4)
7		9)	1	0
(Ángulos de	enlace, °)	(Ángulos de	e enlace, °)	(Ángulos de enlace, °)	
N1-Al1-N2	68,3(1)	N1-Al1-N2	66,5(2)	N1-Al1-N2	66,5(1)
N2-C1-N1	109,3(2)	N1-Al1-N4	98,4(2)	N1-Al1-N4	99,6(1)
N2-AI1-C4	112,9(1)	N2-AI1-N3	100,3(2)	N2-AI1-N3	99,1(1)
N1-AI1-C3	115,5(2)	N2-AI1-C5	117,9(2)	N2-AI1-C5	119,8(1)
N2-C1-C2	126,4(2)	N1-Al1-N3	150,4(2)	N1-AI1-N3	151,6(1)
C4-Al1-C3	119,6(2)	N2-Al1-N4	125,2(2)	N2-Al1-N4	123,1(1)

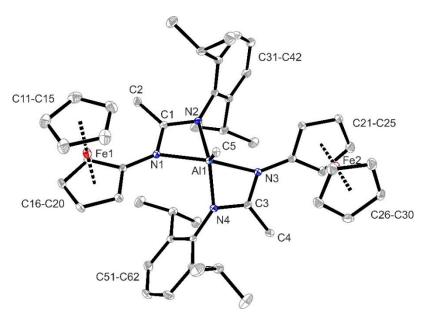


Figura 33. Estructura cristalina para el complejo heterometálico de aluminio
9. Los elipsoides térmicos se muestran con un 15% de probabilidad y los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

De los estudios de difracción de rayos X se encuentra que el complejo heterometálico $\bf 9$ cristaliza en el sistema monoclínico con dos moléculas independientes en la unidad asimétrica mientras que el complejo $\bf 10$ cristaliza con una molécula en el sistema monoclínico. Para el complejo $\bf 9$ solo se discutirá una molécula ("molécula A") ya que ambas tienen parámetros geométricos similares. Puesto que el centro metálico de aluminio en ambos complejos exhibe un ambiente pentacoordinado se procedió a calcular el valor del parámetro τ para determinar cuál de las dos geometrías posibles adoptan estos complejos, ya sea bipiramidal trigonal (τ = 1) o piramidal cuadrada (τ = 0). Al encontrar valores de este parámetro de 0,42 y 0,48 para el complejo $\bf 9$ y $\bf 10$ respectivamente, se puede apreciar que ambos complejos poseen una geometría piramidal cuadrada altamente distorsionada. Por lo tanto, los ligandos ferrocenilo amidinato ($\bf L_5$ y $\bf L_6$) ocupan las posiciones ecuatoriales mientras que el metilo ocupa la posición axial. Los ángulos de mordida $\bf 66,4^\circ$ (promedio) en $\bf 9$ y $\bf 66,7^\circ$ (promedio) en $\bf 10$ causan un pequeño incremento en

los respectivos ángulos N1–Al1–N4 [98,4(2)° para **9** y 99,6(1)° para **10**] y N2–Al1–N3 [100,3(2)° para **9** y 99,1(1)° para **10**] a la vez que un aumento significativo en N2–Al1–C5 [117,9(2)° para **9** y 119,8(1)° para **10**] comparados con el valor del ángulo ideal para este tipo de geometría (90°). Adicionalmente, se evidencia una disminución significativa de los ángulos N2–Al1–N4 [125,5(2)° para **9** y 123,1(1)° para **10**] y N1–Al1–N3 [150,4(2)° para **9** y 151,6(1)° para **10**] respecto al valor del ángulo ideal (180°).

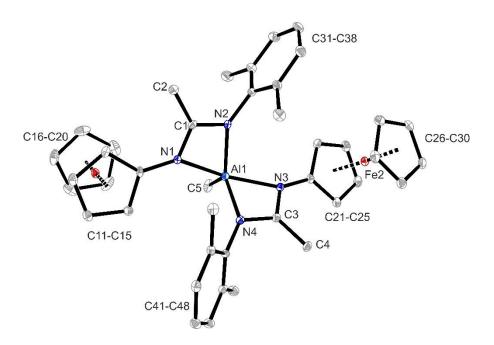


Figura 34. Estructura cristalina para el complejo heterometálico de aluminio
10. Los elipsoides térmicos se muestran con un 15% de probabilidad y los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

Tanto para el complejo heterometálico **9** (**Figura 33**) como para el complejo **10** (**Figura 34**) se aprecia que las distancias de enlace correspondientes a los nitrógenos sustituidos con el fragmento ferrocenilo, esto es, N1–Al1 y N3–Al1 (ver **Tabla 7**), son mayores en aproximadamente 0,1 Å comparadas con las otras dos distancias N2–Al1 y N4–Al1, lo cual se puede deber al fuerte carácter

donor que presenta el fragmento ferrocenilo comparado con el arilo. La deslocalización de carga en el fragmento amidinato NCN se demuestra a través de las respectivas distancias de enlace C–N, las cuales se encuentran valores entre 1,329(6) y 1,343(4) Å. Además, las distancias de Al–C5, 1,982(5) Å para **9** y 1,964(3) Å para **10**, se encuentran dentro de lo encontrado previamente para los complejos **5** y **6**; y reportado para este tipo de complejos pentacoordinados^{104a}. Por último, se encuentra que para ambas estructuras, como resultado para minimizar las interacciones estéricas entre los dos grupos voluminosos en los ligandos amidinatos, el plano formado por el anillo ciclopentadienilo directamente enlazado a los átomos de nitrógeno, N1 y N3, se ubica perpendicular al respectivo plano del anillo arilo, dando como resultado que en el complejo **9** los fragmentos ferrocenilos estén orientados de forma "syn" con respecto uno del otro mientras que en el complejo **10** se encuentran ubicados en posición "anti".

4.2.3 Estudio electroquímico de los ligandos ferrocenilo amidinas (L₅H y L₅H) y sus respectivos complejos heterometálicos (7–10)

El comportamiento electroquímico anódico que presentan los ligandos ferrocenilo amidinas (L₅H y L₆H) y sus respectivos complejos (7–10) se determinó a través de voltamperometría cíclica (CV), empleando CH₂Cl₂ anhidro como solvente, nBu₄NPF₆ como electrolito soporte y ferroceno como estándar interno. Todas las medidas se llevaron a cabo en la cámara seca, esto debido a la inestabilidad al aire de los complejos en solución. Los voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para todos los compuestos antes mencionados se pueden apreciar en los Anexos A24–A29. Los datos voltamperométricos obtenidos se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8. Datos electroquímicos obtenidos para las ferrocenilo amidinas (**L**₅**H** y **L**₀**H**) y sus respectivos complejos heterometálicos de aluminio (**7–10**).

Compuesto	$E_{1/2}^{a}(V)$	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE_{p} (mV)	i _{pc} /i _{pa}
L₅H	-0,253	-0,182	-0,324	142	0,94
L ₆ H	-0,271	-0,202	-0,340	138	0,95
7	-0,150	-0,074	-0,226	152	0,85
8	-0,096	-0,010	-0,182	172	0,77
9	-0,221;	-0,162;	-0,280;	118,	0,95;
	-0,368	-0,302	-0,434	132	0,76
10	-0,213;	-0,156;	-0,270;	114,	0,82;
	-0,339	-0,272	-0,406	134	0,65
FcNH ₂	-0,335	-0,236	-0,434	198	0,75

^a El potencial de media-onda fue medido en CH_2CI_2 . Velocidad de barrido: 0,1 V s⁻¹ en $CH_2CI_2/0,2$ M nBu_4NPF_6 . El ferroceno se empleó como referencia ($E_{1/2}$ (FeCp₂^{0/+}) = 0 V).

Debido a que la respuesta electroquímica del ligando L₅H y sus respectivos complejos heterometálicos (**7** y **9**) es muy similar a la encontrada por el ligando L₆H y sus respectivos complejos (**8** y **10**), en la Figura **35** se compara los voltamogramas cíclicos obtenidos, en una ventana de potencial entre –1,1 y +0,5 V, para el ligando ferrocenilo amidina L₅H con respecto a sus complejos heterobimetálico **7** (Fe/Al) y heterotrimetálico **9** (2Fe/Al).

Al observar los resultados dados por la **Tabla 8** y la **Figura 35**, se encuentra que el comportamiento electroquímico para **L**₅**H**, **L**₆**H** y **7**–**10** está determinado principalmente por la onda perteneciente a la cupla redox ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺). En donde la oxidación del fragmento ferrocenilo se presenta como un proceso cuasi reversible tanto química como electroquímicamente puesto que los valores de i_{pc}/i_{pa} están entre 0,65 y 0,94 (i_{pc}/i_{pa} = 1 para procesos reversibles), los de ΔE_p entre 114 y 198 mV (ΔE_p = 57 mV para procesos reversibles); además, E_p se muestra dependiente de la velocidad de barrido (Ver Anexos **A24–A29**)¹⁰⁷.

Por otro lado, también se hace evidente que los ligandos ferrocenilo amidina L₅H y L₆H poseen un comportamiento distintivo, ya que al incorporar el fragmento amidínico al ciclopentadienilo se incrementa la densidad electrónica del ferroceno lo cual causa un efecto significativo en el potencial de mediaonda ($E_{1/2}$), obteniéndose valores respectivos de -0.253 y -0.271 V vs Fc/Fc⁺,
implicando así que la oxidación del fragmento ferrocenilo se ve
termodinámicamente favorecida. No obstante, al comparar estos valores con
el obtenido para el precursor aminoferroceno ($E_{1/2} = -0.335$ V vs Fc/Fc⁺), se
obtiene que la oxidación del ferroceno en este precursor se ve más favorecida
que en los ligandos L_5H y L_6H .

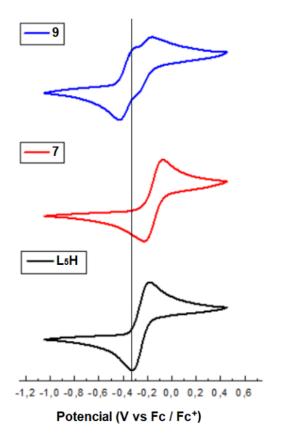


Figura 35. Comparación de los voltamogramas cíclicos obtenidos para el ligando ferrocenilo amidina **L**₅**H**, el complejo heterometálico (Fe/Al) **7** y el complejo heterometálico **9** (2Fe/Al) en una solución 0,2 M de *n*Bu₄NPF₆ en CH₂Cl₂. Velocidad de barrido 0,1 V s⁻¹.

De la Figura 35 también se establece que la oxidación del fragmento ferrocenilo para los complejos heterobimetálicos 7 y 8 sigue siendo un proceso desplace cuasi reversible. aunque se a valores más positivos (0,103 y 0,175 V, respectivamente) comparados con sus correspondientes ligandos L₅H y L6H. Este comportamiento a su vez indica que la coordinación del ligando ferrocenilo amidinato al centro metálico de aluminio reduce significativamente la densidad electrónica en el fragmento ferrocenilo difícil haciéndolo más de oxidar. Mientras tanto. los compleios heterotrimetálicos 9 y 10 presentan dos ondas de oxidación cuasi reversibles $(E_{1/2} = -0.221 \text{ y } -0.335 \text{ V para } \mathbf{9} \text{ y } -0.213 \text{ y } -0.339 \text{ V para } \mathbf{10})$ las cuales se atribuyen a los dos sistemas redox Fe²⁺/Fe³⁺ presentes en el complejo debido a los dos fragmentos ferrocenilo y por lo tanto, lo más probable es que aunque estos fragmentos redox se encuentren espacialmente separados se dé una comunicación electrónica entre estos, posiblemente permitida por el centro metálico de aluminio 108. La primera onda de oxidación en 9 y 10 es 0,218 y 0,243 V más baja comparada con los respectivos complejos 7 y 8, lo cual implica que la presencia de un segundo ligando amidinato coordinado al centro metálico de aluminio produce un incremento en la densidad electrónica de esa unidad de ferroceno. Por otra parte, la segunda onda de oxidación en 9 y 10 $(9^+/9^{2+} \circ 10^+/10^{2+})$ a $-0.221 \lor -0.213 \lor$, respectivamente; implicaría probablemente que la densidad electrónica contribuida por el segundo fragmento amidinato en esa unidad de ferroceno es parcialmente removida en la primera onda de oxidación.

4.3 Evaluación de la actividad catalítica de los complejos obtenidos (1, 2,4–6 y 7–10) hacia la obtención de carbonatos cíclicos

Si bien en nuestro grupo de investigación se realizó el primer reporte del uso de complejos mono— y binucleares de aluminio con ligandos amidinatos hacia la obtención de carbonatos cíclicos^{63a}, en este proyecto de tesis se continúa

contribuyendo a esta línea de investigación a través del desarrollo de novedosos catalizadores de aluminio con ligandos amidínicos y en el estudio de su reactividad y evaluación de su actividad catalítica hacia esta transformación.

Inicialmente, debido a los resultados obtenidos de reactividad que se llevaron a cabo con los ligandos amidínicos derivados de piridina (L₁H y L₂H) con TMA, en donde se logró obtener complejos polinucleares de alquilo aluminio (1–6) con diferentes esferas de coordinación, se decidió realizar un estudio completo con estos complejos hacia la transformación de CO₂ con epóxidos a carbonatos cíclicos para observar cómo estos factores (tamaño polinuclear y modo de coordinación) afectan la actividad del centro catalíticamente activo hacia esta transformación. Los resultados aquí obtenidos permitieron publicar este trabajo en la revista *Organometallics* (Ver Sección **Publicaciones**).

Por otra parte, en vista de los resultados sintéticos logrados para la incorporación del fragmento ferrocenilo a los ligandos amidínicos (L_5H y L_6H) y debido a los pocos reportes de este tipo de ligandos asimétricos y más aún a la utilización de sus respectivos complejos de aluminio (7-10) para la obtención de carbonatos cíclicos, se decidió llevar a cabo un estudio catalítico independiente para este tipo de sistemas. Resultados que a su vez permitieron publicar este trabajo en la revista *Dalton Transactions* (Ver Sección **Publicaciones**).

Ambos estudios catalíticos y sus respectivos resultados se describen a continuación.

4.3.1 Estudios catalíticos para la síntesis de carbonatos cíclicos empleando los complejos 1, 2, y 4–6

En primer lugar, los complejos 1, 2, y 4–6 fueron probados para la transformación de óxido de estireno (Esquema 34, 11a), al escogerse como sustrato modelo, en su respectivo carbonato de estireno (Esquema 34, 12a). Las reacciones fueron llevadas a cabo a 25 °C y 1 bar de CO₂ por 24 horas bajo condiciones libres de solvente y empleando una carga constante de 5,0 mol % tanto del catalizador como del cocatalizador, yoduro de tetrabutilamonio (TBAI). Particularmente, se tiene el uso de 5,0 mol % para los complejos mononucleares 1 y 5, 2,5 mol % para los complejos binucleares 2 y 4, y 1,7 mol % para el complejo trinuclear 6. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo a través de ¹H–RMN, en donde los resultados de conversión al carbonato de estireno se realizaron mediante la mezcla de reacción con respecto al óxido de partida; además, cabe resaltar que no se observó ninguna señal debida al policarbonato correspondiente. Los datos catalíticos obtenidos se muestran en la Tabla 9.

Esquema 34. Síntesis de carbonato de estireno (12a) a través de la transformación de CO₂ con epóxido de estireno (11a) empleando los complejos 1, 2, y 4–6.

Tabla 9. Conversión de óxido de estireno (**11a**) a carbonato de estireno (**12a**) usando los catalizadores **1, 2, y 4–6**^a.

Entrada	Catalizador	Cat.	Conversión	
		(mol %)	(%) 25° C	(%) 50° C
1	1	5,0	20	73
2	2	2,5	40	92
3	4	2,5	15	65
4	5	5,0	18	70
5	6	1,7	33	90
6 ^c	2	2,5	0	0
7 ^c	6	1,7	0	0
8 ^d	-		1	9
9 ^e	AIMe ₃	5,0	9	20

^a Reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente y 1 bar de presión de CO₂ usando 5,0 mol % de TBAI como co-catalizador. ^b La conversión fue determinada por ¹H−RMN a través de la mezcla del crudo de reacción. ^c Sin adición de TBAI. ^d Adición de 5,0 mol % de Bu₄NI. ^e Adición de 5,0 mol% de piridina y TBAI.

De los resultados catalíticos obtenidos se evidencia que los complejos mononucleares 1 y 5 presentaron una baja actividad catalítica para la síntesis de carbonato de estireno 12a sobre las condiciones de reacción empleadas (Tabla 9, entrada 1 y 4); no obstante, el complejo 1 resultó ser un poco más activo que el complejo 5 probablemente debido a la mayor acidez de Lewis que presenta el aluminio tetracoordinado. Entre tanto, los complejos binucleares 2 y 4 presentaron una actividad catalítica entre moderada y baja (**Tabla 9**, entradas 2 y 3); sin embargo, se encontró un incremento significativo de la actividad del complejo binuclear 2 (metalaciclo de 6 miembros) con respecto al complejo binuclear 4 (metalaciclo de 4 miembros) y al complejo mononuclear 1 (metalaciclo de 6 miembros), resaltando así la importancia del diseño de los ligandos L₁H y L₂H y el tamaño polinuclear respecto al complejo 1 y 2. Cabe mencionar que el aluminio perteneciente al metalaciclo de 6 miembros en el complejo 2 exhibe una mayor acidez de Lewis comparado con el aluminio del metalaciclo de 4 miembros en el complejo 4. Por último, el complejo trinuclear 6 presentó una conversión del 33% para la obtención del carbonato de estireno (Tabla 9, entrada 5), por lo cual el tamaño polinuclear en el complejo 6 obtenido a través de la formación de los dos aductos de aluminio con dos equivalentes de TMA produjo un incremento significativo en la actividad catalítica con respecto al complejo mononuclear 5. De lo expuesto anteriormente, se evidencia que los complejos más activos para la síntesis de carbonato de estireno fueron el dinuclear 2 y trinuclear 6, resultados que se pueden deber a la mayor acidez de Lewis que presentan sus respectivos centros metálicos de aluminio comparados con los complejos mononucleares y también se puede deber a la mayor solubilidad de estos catalizadores en el epóxido estudiado. Es importante resaltar que, aunque a condiciones estándar estos complejos de metil aluminio presentan actividades moderadas, estos resultados son muy satisfactorios ya que se ha reportado que sus complejos análogos de etil aluminio amidinatos^{63a} así como complejos de etil aluminio heteroescorpionatos⁶² presentan reactividad una mayor para esta transformación catalítica.

Con la finalidad de optimizar las condiciones de síntesis para la obtención del carbonato de estireno con los complejos estudiados anteriormente, se decidió incrementar la temperatura de reacción a 50 °C manteniendo constantes los demás parámetros de reacción (**Tabla 9**). Bajo estas condiciones se encontró que tanto el complejo **2** como el **6** alcanzaron conversiones casi completas para la obtención de este carbonato (**Tabla 9**, entradas 2 y 5); mientras que empleando los complejos **1**, **4** y **5**, aunque mejoraron notablemente las conversiones con el aumento de la temperatura, no fueron superiores al 73% (**Tabla 9**, entradas 1, 3 y 4). Adicionalmente, experimentos control fueron realizados con el fin de demostrar que los complejos **2** y **6** o el TBAI no presentaran actividad catalítica significativa por su cuenta (**Tabla 9**, entradas 6–8); más aún, se evaluó la actividad del aducto piridina–Al(CH₃)₃ con el objetivo de evidenciar que este compuesto por sí solo presentara una actividad mucho más baja que la obtenida para los complejos **1**, **2**, y **4–6** (**Tabla 9**, entrada 9).

Atendiendo a los resultados obtenidos, podemos concluir que los sistemas más activos para la transformación de óxido de estireno (**11a**) en carbonato de estireno (**12b**) a 50 °C y 1 bar de CO₂ son el complejo binuclear **2** y trinuclear **6**, en donde para estos dos catalizadores en particular no se aprecia un efecto significativo debido al número de centros metálicos de aluminio que posee cada complejo.

Con el propósito de terminar de optimizar las condiciones de síntesis para la obtención de carbonato de estireno a través de los catalizadores 2 y 6, se realizó un estudio de la influencia del cocatalizador empleado para esta reacción (**Tabla 10**).

Tabla 10. Influencia del cocatalizador empleado para la síntesis de carbonato de estireno (**12a**) usando los complejos **2** y **6**^a.

Entrada	Cocatalizador	Conversión ^b (%)		
		Complejo 2	Complejo 6	
1	TBAF	0	0	
2	TBAC	68	65	
3	TBAB	89	83	
4	TBAI	92	90	
5 ^c	PPNCI	73	70	
6 ^d	DMAP	0	0	

^a Reacciones llevadas a cabo a 50 °C y 1 bar de presión de CO₂ por 24 horas usando 2,5 mol % del complejo **2**, 1,7 mol % del complejo **6** y 5,0 mol % de co-catalizador. ^b La conversión fue determinada por ¹H−NMR a través de la mezcla del crudo de reacción con relación al epóxido de partida. ^cCloruro de bis(trifenilfosfina)imino. ^d 4−(Dimetilamino)piridina.

Los mejores resultados obtenidos se dieron a través de la combinación del complejo 2 o 6 con TBAI como cocatalizador a 50 °C y 1 bar de CO₂ por 24 horas, obteniéndose conversiones del 92 y 90%, respectivamente (**Tabla 10**, entrada 4). Las otras sales de amonio empleadas, TBAF y TBAC arrojaron conversiones bajas o moderadas (**Tabla 10**, entradas 1 y 2) mientras que con TBAB se dieron altas conversiones (**Tabla 10**, entrada 3) pero estás fueron más bajas que las obtenidas con TBAI. Para ambos sistemas se observa que

los mejores resultados se generan cuando el co-catalizador es un buen nucleófilo y grupo saliente, pues de este modo se favorece la apertura del epóxido, así como la formación del carbonato cíclico después de que el haluro es eliminado del carbonato metálico. También se encontró que el co-catalizador PPNCI exhibió una alta conversión (**Tabla 10**, entrada 5) mientras que el DMAP mostró una conversión nula (**Tabla 10**, entrada 6).

Luego de optimizar completamente las condiciones de síntesis para la obtención del carbonato de estireno 12a, se decidió ampliar la biblioteca de epóxidos terminales para observar el potencial químico de esta transformación a sus respectivos carbonatos cíclicos y cómo se ve afectada dependiendo si se usa el complejo binuclear 2 o trinuclear 6. Por consiguiente, se llevó a cabo la síntesis de nueve carbonatos cíclicos (12a–i) a partir de su respectivo epóxido, empleando 2,5 mol % del complejo 2 y 1,7 mol % del complejo 6 con 5,0 mol % de TBAI como cocatalizador sobre condiciones libres de solvente a 50 °C y 1 bar de CO₂.

Cómo se puede apreciar en las **Figuras 36** y **37** se logró la transformación de los epóxidos monosustituidos sobre condiciones suaves de reacción a través de los sistemas catalíticos **2**/TBAI y **6**/TBAI a sus respectivos carbonatos cíclicos en buenos rendimientos. Más aún, a las condiciones trabajadas la transformación de los epóxidos fue selectiva hacia los carbonatos cíclicos (>99%) ya que no se obtuvo evidencia alguna de la formación de los policarbonatos a través del seguimiento del crudo de la reacción por ¹H–RMN.

Para ambos sistemas catalíticos la obtención de los carbonatos de alquilo, incluidos funcionalizados con halógenos (12a–d,g) se obtuvieron con rendimientos entre excelentes y buenos (78–96%) mientras que el carbonato de glicerol (12e) y el carbonato de 3-fenoxipropileno (12g) se alcanzaron en rendimientos moderados (50–63%). No obstante, el sistema 2/TBAI mostró

mejores resultados para la síntesis de los carbonatos de arilo funcionalizados con halógenos (12h,i) (53–76%) comparado con el sistema 6/TBAI (34–45%). Por tal motivo, se tiene que los catalizadores 2 y 6 resultaron ser catalizadores altamente tolerables a epóxidos con funcionalidad alquilo incluidos derivados halogenados, pero no tan eficientes con aquellos epóxidos que presentan funcionalidades alcohol, éter, y arilos funcionalizados con halógenos; resultado que puede deberse a la solubilidad de esos epóxidos en el sistema catalítico y a la temperatura empleada. Por último, se encontró que complejo binuclear 2 presentó conversiones ligeramente más altas que el trinuclear 6 lo que permite concluir que, en este caso y a las condiciones estudiadas, un mayor número de centros metálicos no necesariamente implica un catalizador más activo.

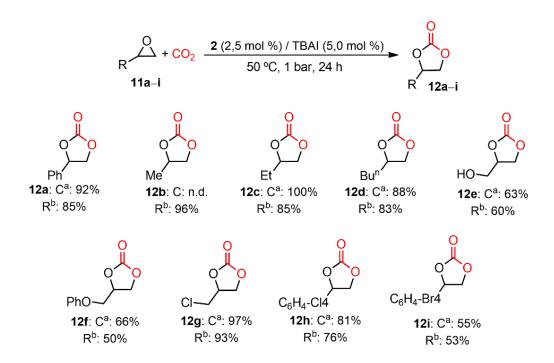


Figura 36. Síntesis de carbonatos 12a–i a partir de los epóxidos 11a–i catalizados por 2 y TBAI. Leyenda: a Conversión fue determinada por ¹H–RMN a través de la mezcla del crudo de reacción con respecto al epóxido de partida. ^b Rendimiento determinado a través del producto purificado.

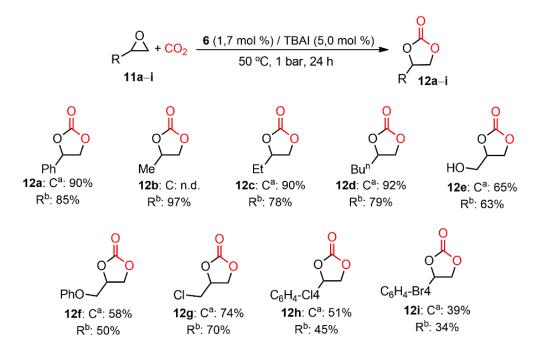


Figura 37. Síntesis de Carbonatos **12a–i** a partir de los epóxidos **11a–i** catalizados por **6** y TBAI. Leyenda: ^a Conversión fue determinada por ¹H–RMN a través de la mezcla del crudo de reacción con respecto al epóxido de partida. ^b Rendimiento determinado a través del producto purificado.

Un mecanismo probable que se propone para la formación de los carbonatos cíclicos monosustituidos empleando los sistemas binarios conformados por el complejo binuclear 2/TBAI o el trinuclear 6/TBAI está conforme a lo reportado previamente por nuestro grupo de investigación al utilizar complejos de alquilo de aluminio con ligandos tipo amidinatos^{63a} y a lo mostrado en el **Esquema 4** (ver **Sección 1.3**).

4.3.2 Estudios catalíticos para la síntesis de carbonatos cíclicos empleando los complejos 7–10

De forma similar al ensayo catalítico anterior, se escogió el carbonato de estireno 12a como sustrato modelo para estudiar la actividad catalítica de los

complejos **7–10**. Con el fin de disminuir la carga del catalizador se incrementó la temperatura; por tal motivo, las reacciones se llevaron a cabo a 80 °C y 1 bar de CO₂ entre 6 y 24 horas en ausencia de solvente usando 1,0–1,7 mol % de los catalizadores **7–10** y TBAI, el cual se escogió basado en el estudio catalítico anterior, en el cual resultó ser el mejor co-catalizador.

Como se puede apreciar de los resultados dados por la **Tabla 11**, los complejos heterometálicos **7** y **8** con el centro de aluminio tetracoordinado (**Tabla 11**, entradas 1 y 2) poseen una mayor actividad catalítica que sus respectivos complejos análogos pentacoordinados **9** y **10** (**Tabla 11**, entradas 3 y 4). Este comportamiento se podría explicar debido a la menor acidez de Lewis que presenta el centro metálico de aluminio (III) en las especies pentacoordinadas vs las tetracoordinadas, además de que la voluminosidad de los sustituyentes presentes en los complejos **9** y **10** podrían dificultar la interacción con el respectivo epóxido. Por otra parte, también se debe tener en cuenta la solubilidad de estos complejos en el epóxido estudiado.

Tabla 11. Conversión de óxido de estireno (**11a**) a carbonato de estireno (**12a**) usando los catalizadores **7–10**^a.

Entrada	Cat. (mol %)	Co-cat. (mol %)	Tiempo (h)	Conversión ^b (%)	TOF ^c (h ⁻¹)
1	7 (1,0)	1,0	24	86	3,58
2	8 (1,0)	1,0	24	76	3,17
3	9 (1,0)	1,0	24	67	2,79
4	10 (1,0)	1,0	24	70	2,91
5	7 (1,7)	1,7	24	100	2,45
6	7 (1,7)	1,7	16	89	3,27
7	7 (1,7)	1,7	10	68	4,00
8	7 (1,7)	1,7	6	45	4,41
9 ^d	7 (1,7)		24	0	0
10 ^e		1,7	24	9	0,22

^a Reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente y 1 bar de presión de CO₂ usando 1,0–1,7 mol % de TBAI como co-catalizador sobre condiciones libres de solvente. ^b La conversión fue determinada por ¹H–RMN a través de la mezcla del crudo de reacción con respecto al epóxido de partida. ^c TOF = moles de producto / (moles de catalizador x tiempo). ^d Sin adición de TBAI. ^e Sin adición del complejo 7.

Adicionalmente, el complejo 7 es el que mejor actividad catalítica logró para la obtención del carbonato de estireno 12a a las condiciones experimentales estudiadas, con un valor de TOF de 3.58 h⁻¹ (**Tabla 11**, entrada 1). Sin embargo, con el fin de lograr conversiones cuantitativas para el carbonato de estireno y posteriores, se decidió incrementar la carga de catalizador para este complejo y el cocatalizador a 1,7 mol %, encontrándose así una conversión del 100% (**Tabla 11**, entrada 5). Después de esto, se evaluó que impacto tenía el tiempo de reacción sobre estas condiciones, por lo que la formación de 12a se siguió a través de la monitorización de la reacción por ¹H–RMN después de 6, 10, 16 y 24 horas (**Tabla 11**, entradas 5–8). Si bien es cierto que, según las evidencias experimentales el mayor valor de TOF (4,41 h-1) se encontró después de 6 horas de reacción (Tabla 11, entrada 8), se escogió como parámetro óptimo de tiempo de reacción el obtenido después de 24 horas ya que se logra la conversión cuantitativa para el carbonato de estireno (Tabla 11, entrada 5). Los experimentos control se llevaron a cabo con el fin de evidenciar que ambos compuestos, catalizador 7 y TBAI, son indispensables para lograr excelentes conversiones, ya que por sí solos muestran conversión nula o baja (**Tabla 11**, entradas 9 y 10).

Luego de tener optimizadas las condiciones de reacción para el carbonato 12a con el complejo 7, se realizó un estudio más completo para la obtención de 10 carbonatos monosustituidos 12a-g y 12i-k a partir de sus respectivos epóxidos 11a-g y 11i-k (Figura 38) con el propósito de evaluar qué tan tolerable y eficiente es el sistema 7/TBAI con diferentes epóxidos funcionalizados.

11,12: R = Ph (a)^a; Me (b)^b, Et (c)^b; ⁿBu (d)^a; CH₂OH (e)^a; CH₂OPh (f)^a; CH₂CI (g)^a; 4-Br-C₆H₄ (i)^a; CHF₂CF₂CH₂OCH₂ (j)^a; CHF₂(CF₂)₃CH₂OCH₂ (k)^a

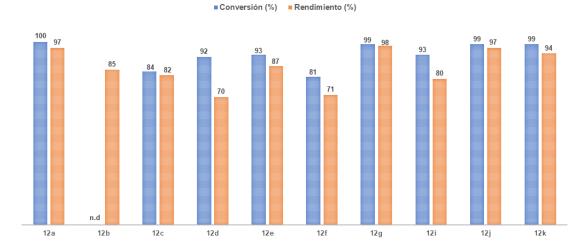


Figura 38. Obtención de carbonatos cíclicos **12a–g** y **12i–k** catalizados por el sistema **7**/TBAI. ^a Reacciones llevadas a cabo a 80° C por 24 horas. ^b Reacciones llevadas a cabo a 25° C por 48 horas. ^c Rendimiento determinado a través del producto purificado.

En general, este sistema catalítico permitió resultados con buenos y excelentes rendimientos (70–98%) hacia la obtención selectiva (>99%) de los respectivos carbonatos cíclicos con diferentes grupos funcionales como alquilo, alcohol, éter y haluros bajo las condiciones experimentales detalladas anteriormente, aunque para los epóxidos **11b** y **11c** se tuvieron problemas de volatibilidad y por esta razón estos estudios se llevaron a cabo a 25 °C durante 48 h. Particularmente, los carbonatos de alquilo (**12a–d**) se obtuvieron con rendimientos entre buenos y excelentes (98–70%). Mientras tanto, aquellos con funcionalidad alcohol y éter (**12e** y **12f**) fueron obtenidos en muy buenos rendimientos (71–87%). Específicamente, el glicerol carbonato **12e** se obtuvo en un muy buen rendimiento ya que su respectivo epóxido tiene la tendencia

de formar agregados poliméricos 109. Por otro lado, es importante resaltar que, debido a factores electrónicos el carbonato 12i fue obtenido en un menor rendimiento (80%) vs el carbonato de estireno 12a (97%). Por último, los carbonatos altamente fluorados 12j y 12k fueron obtenidos en notables rendimientos (97 y 94%, respectivamente), en donde estos pueden ser aplicados como electrolitos para baterías ión–litio 110. Otro factor para tener en cuenta que puede explicar estos resultados catalíticos son las diferencias en solubilidad que pueden presentar cada uno de los epóxidos en el sistema 7/TBAI ya que los respectivos estudios se hicieron en condiciones libres de solvente. Los resultados obtenidos permiten concluir que el sistema 7/TBAI permite la obtención eficiente de varios carbonatos funcionalizados con grupos alquilo, alcohol, éter y halógenos, por lo que este sistema catalítico muestra potencial catalítico para la preparación de carbonatos cíclicos.

Por último, al igual que para los complejos polinucleares de aluminio **2** y **6** y lo reportado previamente en nuestro grupo de investigación^{63a}, un mecanismo plausible para la formación de los carbonatos cíclicos monosustituidos empleando el sistema binario conformado por el complejo heterobimetálico de aluminio **7**/TBAI es consistente con lo mostrado en el **Esquema 4** para un sistema binario.

4.3.3 Comparación de la actividad catalítica presentada por los complejos polinucleares de aluminio 2 y 6, el complejo heterometálico 7 y otros sistemas de aluminio reportados a 1 bar de CO₂

Aunque muchos de los sistemas catalíticos de aluminio que han sido reportados hasta ahora emplean condiciones de reacción superiores a 1 bar de CO₂ y temperaturas mayores a 100 °C para la obtención de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ y sus correspondientes epóxidos, existen algunos reportes de sistemas que presentan muy buenas actividades a estas

condiciones. Así pues, es interesante e importante comparar algunos de estos sistemas reportados con los complejos de aluminio que presentaron las mejores actividades catalíticas según los estudios encontrados en este proyecto de tesis, esto es, complejos de aluminio binuclear **2**, trinuclear **6**, y heterobimetálico **7**; y a su vez resaltar la diferencia en actividad catalítica entre estos últimos.

Inicialmente, al comparar los resultados obtenidos para la síntesis de carbonato de estireno al emplear los catalizadores bi- y trinucleares 2 y 6, no se observa una diferencia significativa en el % de conversión para este carbonato respecto al tamaño polinuclear de estos, tanto a 25 °C como a 50 °C (**Tabla 12**, entradas 1, 2, 4 y 5). Sin embargo, al contrastar lo obtenido para el complejo heterobimetálico mononuclear de aluminio 7, ya sea a 25 °C o 50 °C, se observa un incremento significativo tanto en el % de conversión como en el valor de TOF al emplear este complejo mononuclear (Tabla 12, entradas 3 y 6). Este resultado evidencia el impacto significativo que se da en la actividad catalítica al incorporar el fragmento ferrocenilo en el ligando amidínico, en donde la principal contribución de este fragmento puede deberse a efectos electrónicos al tener el ferroceno un carácter electrodonor más fuerte que los derivados de piridina; sin embargo, también se debe tener presente la solubilidad que posee este complejo en la mezcla de reacción. Adicionalmente, es un resultado muy prometedor ya que estos estudios se realizaron bajo la forma reducida de este complejo por lo que al seguir estudiando estos sistemas se espera poder desarrollar un redox switch que permita bajo la modulación de las condiciones de reacción la obtención de carbonatos cíclicos o policarbonatos.

Tabla 12. Comparación de las actividades catalíticas presentadas por diferentes complejos de aluminio^a.

Entrada/ Referencia	Carbonato	Sistema catalítico (mol %)	T(°C)/ Tiempo (h)	Conversión (%)	TOF ^b (h ⁻¹)
1	12a	2 (2,5) / TBAI (5,0)	25 / 24	40	0,67
2	12a	6 (1,7) / TBAI (5,0)	25 / 24	33	0,79
3	12a	7 (5,0) / TBAI (5,0)	25 / 24	45	1,08
4	12a	2 (2,5) / TBAI (5,0)	50 / 24	92	1,54
5	12a	6 (1,7) / TBAI (5,0)	50 / 24	90	2,30
6	12a	7 (5,0) / TBAI (5,0)	50 / 24	96	2,35
7	12a	7 (1,7) / TBAI (1,7)	80 / 24	100	2,45
8 ^{/63a}	12a	bi-Al(amidinato) (5,0) / TBAI (5,0)	25 / 24	87	0,74
9/62	12a	bi-Al (heteroescorpionato) (2,5) / TBAB (5,0)	25 / 24	22	0,38
10 ^{/62}	12a	bi-Al (heteroescorpionato) (2,5) / TBAB (5,0)	50 / 24	84	1,43
11 ^{/61}	12a	tri-AI (heteroescorpionato) (2,5) / TBAB (2,5)	25 / 24	40	0,33
12 ^{/58}	12a	bi-Al (salen) (2,5) / TBAB (2,5)	25 / 3	62	9,95
13	12f	2 (2,5) / TBAI (5,0)	50 / 24	66	1,13
14	12f	6 (1,7) / TBAI (5,0)	50 / 24	58	1,48
15 ^{/111}	12f	tri-Al(cage) (0,33) / TBAB (10,0)	25 / 48	52	2,09
16	12j	7 (1,7) / TBAI (1,7)	80 / 24	99	2,53
17 ^{/112}	12j	Al-(aminoquinolina) (1,5) / TBAI (1,5)	80 / 24	83	2,35
18/113	12j	tetraAl- (benzodiimidazole- diilideno) (1,25) / TBAI (5,0)	70 / 24	98	3,35

a Reacciones Ilevadas a 1 bar de presión de CO₂ sobre condiciones libres de solvente.
 b TOF = moles de producto / (moles de catalizador x tiempo).

Por otra parte, al contrastar los complejos **2** y **6** (**Tabla 12**, entradas 1 y 2) con el complejo binuclear tipo bisamidinato (ver **Figura 9b**) previamente reportado en nuestro grupo de investigación a una temperatura de 25 °C (**Tabla 12**, entrada 8) se encuentra que este presenta una conversión del doble (87%) aunque para alcanzarla necesita una carga de catalizador de 5,0 mol %, valor que como mínimo duplica la carga empleada para **2** y **6**. Mientras tanto, al

contrastar los resultados de **2** con los complejos bi– y trinuclear basados en ligandos heteroescorpionatos a 25 °C y 50 °C (**Tabla 12**, entradas 9–11; para más claridad ver **Figuras 8b** (R = Me) y **7c** respectivamente) se observa que **2** presenta un valor de TOF más alto. Más aún, el complejo heterometálico **7** sigue presentando mejor actividad ya sea a 25 o 50 °C comparado con los complejos antes mencionados. No obstante, el complejo que mejor actividad catalítica presenta para la obtención de carbonato de estireno es el binuclear tipo salen con un valor de 9,95 h⁻¹ (**Tabla 12**, entrada 12; ver **Figura 5c**).

De manera similar, contrastando los resultados obtenidos para la síntesis del carbonato de 3-fenoxipropileno (**12f**) a través de los complejos **2** y **6** (**Tabla 12**, entradas 13 y 14) con respecto al complejo trinuclear tipo jaula sintetizado por Hor et al¹¹¹, se tiene que este último presenta un TOF mayor, aunque requiere condiciones de reacción mayores como 10,0 mol % del co-catalizador y 48 horas de reacción (**Tabla 12**, entrada 15).

Por último, al observar los valores de TOF obtenidos al preparar el carbonato fluorado (12i) encontramos que el complejo heterometálico 7 presenta un valor intermedio de actividad catalítica (Tabla 12, entrada 16), en donde arroja un valor de TOF mayor respecto al complejo tipo aminoquinolina¹¹² a la misma temperatura (Tabla 12, entrada 17) y un valor ligeramente menor de TOF vs el catalizador tipo aducto derivado de benzodiimidazol-diilideno¹¹³ a una temperatura de 70 °C (Tabla 12, entrada 18).

Así, de las evidencias anteriores se puede concluir que los complejos 2, 6 y 7 en combinación con TBAI son sistemas tolerables y eficientes para la obtención de carbonatos cíclicos monosustituidos con diferentes grupos funcionales (12a–k) sobre condiciones moderadas de reacción (50–80 °C y 1 bar de CO₂) y estos complejos polinucleares se caracterizan por presentar actividades catalíticas intermedias respecto a sistemas binarios de aluminio

reportados actualmente. Particularmente, el complejo mononuclear de aluminio **7** se ha caracterizado por presentar actividades mayores incluso que complejos bi— y trinucleares de aluminio (**2** y **6**, respectivamente) con ligandos tipo amidinatos y complejos de aluminio con heteroescorpionatos.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES En este proyecto de tesis doctoral se lograron preparar seis ligandos amidínicos con una funcionalidad adicional donora o aceptora de electrones (L₁H–L₆H), cuatro de los cuales son ligandos nuevos (L₃H–L₆H), a través de la reacción de un cloruro de imidoílo con una amina. Específicamente, los ligandos con la incorporación del fragmento ferrocenilo (L₅H y L₆H) se obtuvieron a través de la reacción entre el precursor aminoferroceno y los respectivos cloruros de imidoílo; además; es importante resaltar que a la fecha de publicado este trabajo no había reportes para la síntesis de este tipo de derivados ferrocénicos por medio de la ruta sintética empleada y que se generaron en muy buenos rendimientos (>71%). Por otra parte, el precursor aminoferroceno se sintetizó a través de la modificación y optimización de una ruta sintética ya reportada, mejorándose eficazmente el rendimiento global de la reacción.

Los complejos de alquilo de aluminio sintetizados en este trabajo (1, 2, 4–6 y 7–10) fueron obtenidos a través de la reacción directa vía protonólisis del respectivo ligando amidínico con una funcionalidad adicional donora de electrones (L₁H, L₂H, L₅H y L₆H) con diferentes equivalentes de trimetil aluminio. Los modos de coordinación que presentaron estos complejos se lograron determinar a través de espectroscopia de RMN y análisis de difracción de rayos X.

Particularmente, a través de los ligandos derivados de piridina $\mathbf{L_1H}$ y $\mathbf{L_2H}$, se pudo realizar un estudio bastante completo de reactividad que permitió obtener los complejos mono— (1 y 5), bi— (2 y 4) y trinucleares (6) de alquilo de aluminio. El complejo mononuclear 1 presentó un modo de coordinación κ^2 -NN con el átomo de aluminio en una geometría tetraedral distorsionada mientras que en el complejo mononuclear 5 exhibió un modo de coordinación pentacoordinado con una geometría bipirámide trigonal distorsionada a través de dos equivalentes de ligando amidinato cada uno con un modo de coordinación

 κ^2 -NN. Para los complejos binucleares **2** y **4** los ligandos amidinatos están unidos a uno de los centros metálicos de aluminio en una coordinación κ^2 -NN, formándose un metalaciclo de seis miembros para **2** a través de un N del grupo imínico y un N perteneciente al grupo piridina mientras que para **4** se da la formación de un metalaciclo de cuatro miembros por medio de los nitrógenos pertenecientes al grupo amidinato. El otro centro metálico de aluminio, que presenta igualmente una geometría tetraedral, está unido a los respectivos complejos **2** y **4** a través de un enlace dativo entre el respectivo N con un par de electrones libres y el trimetil aluminio. Por último, el complejo trinuclear **6** presenta un átomo de aluminio con esfera de coordinación cinco con una geometría bipirámide trigonal distorsionada. Los otros dos centros de aluminio presentes en este complejo poseen una geometría tetraedral.

Por otra parte, los complejos heterometálicos **7** y **8** obtenidos a través de los ligandos ferrocenilo amidinas (**L**₅**H** y **L**₆**H**) presentaron la esperada coordinación κ²-NN, en donde el aluminio posee una geometría tetraedral mientras que en los complejos **9** y **10** se exhibe una esfera de coordinación pentacoordinada ambos con una geometría distorsionada de pirámide de base cuadrada. Adicionalmente, del estudio electroquímico llevado a cabo para los ligandos **L**₅**H** y **L**₆**H** y sus respetivos complejos heterobimetálicos **7** y **8** se encuentra que su comportamiento está determinado por la onda de la cupla ferroceno/ferrocinio en donde se presenta como un proceso redox cuasi reversible mientras que en los complejos heterotrimetálicos **9** y **10** se observan dos ondas de oxidación igualmente cuasi reversibles, lo cual implica que muy probablemente en estos complejos heterotrimetálicos se está generando una comunicación electrónica significativa entre los dos fragmentos ferrocenilo muy posiblemente a través del centro metálico de aluminio.

Los estudios catalíticos para la formación de carbonatos cíclicos monosustituidos a través de CO₂ y sus respectivos epóxidos se llevaron a cabo

de forma independiente empleando los complejos polinucleares de aluminio 1, 2 y 4-6; y los complejos heterometálicos 7-10. En un primer estudio, los complejos polinucleares de aluminio 1, 2 y 4-6 probaron ser eficientes para la formación de carbonato de estireno empleando TBAI como cocatalizador a 50 °C, 1 bar CO₂ durante 24 horas, sin solvente. De estos complejos, los que presentaron mejores actividades catalíticas para la obtención de diferentes carbonatos monosustituidos fueron el dinuclear 2 y trinuclear 6 a las condiciones de reacción antes mencionadas. De las actividades catalíticas obtenidas para ambos complejos no se observa una diferencia significativa; sin embargo, con el complejo 2 se lograron obtener valores un poco más altos de conversión, lo que permite concluir para este caso en específico que el tamaño polinuclear en estos dos complejos no afecta de forma significativa la actividad catalítica. No obstante, el complejo binuclear 2, el cual presenta un aluminio tetracoordinado en el metalaciclo de 6 miembros y un aducto de aluminio con TMA a través del nitrógeno imínico, sí resultó ser más activo que su complejo análogo 4 que posee un aluminio igualmente tetracoordinado en el metalaciclo de cuatro miembros y un aducto de aluminio con TMA por medio del nitrógeno piridínico. A su vez, los complejos binuclear 2 y trinuclear 6 resultaron ser más activos que sus respectivas contrapartes mononucleares 1 y **5**.

En el segundo estudio catalítico realizado con los complejos heterometálicos 7–10 en presencia de TBAI, todos mostraron ser catalizadores eficientes para la síntesis de carbonato de estireno a 80 °C y 1 bar de CO₂ por 24 horas a condiciones libres de solvente. Los complejos tetracoordinados de aluminio 7 y 8 resultaron ser catalíticamente más eficientes que sus contrapartes pentacoordinadas 9 y 10; y esto probablemente se debe a la menor acidez de Lewis que presenta el Al(III) en los compuestos pentacoordinados; además de tener también presente los factores estéricos tanto del ferrocenilo como del grupo arilo sustituido que pueden hacer más dificultosa la interacción entre el

centro metálico y el epóxido. En última instancia, el complejo que mejor actividad catalítica obtuvo para la formación de varios carbonatos cíclicos monosustituidos a temperaturas entre 25–80 °C, 1 bar de CO₂ durante 24–48 horas en ausencia de solvente fue el complejo heterobimetálico **7**.

Los complejos que mejores actividades catalíticas presentaron, esto es, complejo 2, 6 y 7 en combinación con TBAI resultaron ser sistemas binarios capaces de producir una variedad de carbonatos cíclicos funcionalizados con grupos alquilo, éter, alcohol y halógenos a condiciones moderadas de reacción (1 bar de CO₂, temperaturas entre 25–80 °C y en ausencia de disolvente) con selectividades hacia los carbonatos cíclicos del 100%. Siendo estos resultados catalíticos muy buenos ya que estos tres complejos se caracterizaron por presentar actividades catalíticas intermedias con respecto a sistemas reportados en la actualidad que emplean condiciones suaves/moderadas de reacción (1 bar de CO₂ y T < 100 °C). Más aún, el complejo heterometálico mononuclear de aluminio 7 presentó una actividad catalítica mayor que los complejos de aluminio bi- y trinucleares 2 y 6 para la obtención de carbonato de estireno a las mismas condiciones de reacción, por lo que se evidencia que la incorporación del fragmento ferrocenilo en los ligandos amidínicos permitió un incremento en la actividad catalítica probablemente debido a sus propiedades electrónicas; aunque también se debe tener presente los factores de solubilidad que este complejo puede tener en la mezcla de reacción. Cabe mencionar también que los resultados obtenidos con el complejo 7 son muy prometedores ya que dan las primeras pautas para seguir estudiando este tipo de sistemas con la finalidad de desarrollar un catalizador redox switch que permita bajo la modulación de su estado de oxidación y demás variables de reacción la obtención ya sea de carbonatos cíclicos o policarbonatos.

- (1) British Petroleum BP Statistical Review of World Energy, (2020).
- (2) R. W. Bentley, *Energy Policy*, 30 (2002) 189–205.
- (3) (a) T. M. Lenton, *Clim. Change*, 76 (2006) 7–29. (b) A. J. Kamphuis, F. Picchioni, P. P. Pescarmona, *Green Chem*, 21 (2019) 406–448. (c) Carbon Dioxide Emissions. Statistical Review of World Energy, 70th Edition.A, (2020).
- **(4)** R. Lindsay, Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide, https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide (última visita 06–07–2021).
- (5) Global Monitoring Laboratory: Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/ (última visita 06–07–2021).
- (6) G. P. Peters, C. Le Quéré, R. M. Andrews, J. C. Canadell, P. Friedlingstein, T. Ilyina, R. B. Jackson, F. Joobs, J. L. Korsbakken, G. A. McKinley, S. Sitch, P. Tans, *Nat. Clim. Change*, 7 (12) (2017) 848–850.
- (7) Global Greenhouse Gas Emissions Data, https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data (última visita 08–07–2021).
- **(8) (a)** Everythig You Wanted to Know About our Change Climate but Were too Afraid to Ask, https://www.nrdc.org/stories/global-warming-101 (última visita 06–07–2021). **(b)** Climate Change: How Do we Know?, https://climate.nasa.gov/evidence/ (última visita 06–07–2021).
- **(9)** Secretary General of United Nations, Protection of Global Climate for Present and Future Generations of Mankind: resolution / adopted by the General Assembly, 43rd sess, (1989).
- (10) (a) Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, (1997). (b) https://unfccc.int/kyoto_protocol (última visita 06–07–2021).

- (11) (a) Paris Agreement, United Nations, (2015). (b) https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement (última visita 06–07–2021).
- (12) Secretary General of United Nations, Report of the Secretary-General on the 2019 Climate Action Summit and the Way Forward in 2020, (2019).
- (13) E. J. C. Lopes, A. P. C. Ribeiro, L. M. D. R. S. Martins, *Catalysts*, 10, 479 (2020) 1–14.
- (14) C. Zahasky, S. Krevor, *Energy Environ. Sci.*, 13, (2020) 1561–1567.
- (15) (a) S. Dabral, T. Schaub, *Adv. Synth. Catal.*, 361 (2019) 223–246. (b) M. D. Burkart, N. Hazari, C. L. Tway, E. L. Zeitler, *ACS Catal.*, 9 (2019) 7937–7956.
- (16) (a) J. Artz, T. E. Múller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys. A, Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, *Chem Rev*, 118 (2018) 434–504. (b) S. Subramanian, Y. Song, D. Kim, C. Yavuz, *ACS Energy Lett.*, 5 (2020) 1689–1700. (c) L. Guo, K. J. Lamb, M. North, *Green Chem.*, 23 (2021) 77–118.
- (17) (a) M. Peter, B. Köller, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem*, 4 (2011) 1216–1240. (b) Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.*, 6, 5933 (2015) 1–15. (c) A. W. Kleij, M. North, A. Urakawa, *ChemSusChem*, 10 (2017) 1–4. (d) N. A. Tappe, R. M. Reich, V. D'Elia, F. Kühn, *Dalton Trans.*, 14 (2018) 13281–13313.
- (18) (a) F. D. Rossini, R. S Jessup, *J. Res. Natl. Bur. Stand*, 21 (1938) 491–513. (b) C. Calabrese, F. Giacalone, C. Aprile, *Catalysts*, 9, 325 (2019) 1–30.
- (19) (a) W. C. Chueh, C. Falter, M, Abbout, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile, A. Steinfeld, *Science*, 330 (2010) 1797–1801. (b) D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 3451–3458.

- (20) (a) G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 6618–6639. (b) M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.*, 12 (2010) 1514–1539. (c) C. Martin, G. Fiorani, A. Kleij, *ACS Catal.*, 5 (2015) 1353–1370. (d) J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu, Green Chem., 17 (2015) 1966–1987. (e) D. Prasad, K. N. Patil, N. K. Chauhdari, H. Kim, B. M. Nagaraja, A. H. Jadhav, Catalysis Review, (2020) 1–88.
- (21) D. Chaturvedi, S. Ray, Monatshefte für Chemie/Chemical Mon., 137 (2006) 127–145.
- (22) J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Böhm, M. A. Subhani, T. E. Müller, W. Leitner., C. Gürtler. *Green Chem.*, 16 (2014) 1965–1870.
- (23) B. El Ali, H. Alper, Synlett, 2 (2000) 161–171.
- (24) (a) W. Leitner. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 2207–2221. (b) A. Klincova, P. De Luna, C. T. Dinh, O. Voznyy, E. M. Larin, E. Kumacheva, E. H. Sargent, *ACS Catal.*, 6 (2016) 8115–8120.
- (25) S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinki, K. M. Tenert, J. Kothe, T. vom Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, *Chem. Sci.*, 6 (2015) 693–704.
- (26) C. Fang, C. Lu, M. Liu, Y. Zhu, Y. Fu, B.-L. Lin, *ACS Catal.*, 6 (2016) 7876–7881.
- (27) H. Naims, Environ. Sci. Pollut. Res., 23 (2016) 22226–22241.
- (28) M. North, ChemSusChem, 12 (2019) 1-4.
- **(29)** J. N. Appaturi, R. J. Ramalingam, M. K, Gnanamani, G. Periyasami, P. Arunachala, R. Adnan, F. Adam, M. D. Wasmiah, H. A. Al-Lohedan, *Catalysts*, 11, 4 (2021) 1–16.
- (30) (a) M. Sathish, K. J. Sreeram, J. R. Sao, B. U. Nair, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4 (2016) 1032–1040. (b) S. B. Lawrenson, R. Arav, M. North, *Green Chem.*, 19 (2017) 1685–1691.

- (31) (a) J. Chai, Z. Liu, J. Zhang, J. Sun, Z. Tian, Y. Li, K. Tang, X. Xhou, G. A. Cui, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 17897–17905. (b) K. Yao, J. P. Zheng, R. Liang, *J. Power Sources*, 381 (2018) 164–170.
- (32) (a) F. De la Cruz-Martínez, M. M. de Sarasa-Buchaca, J. Martínez, J. Tejada, J. Fernández-Baeza, C. Alonso-Moreno, A. M. Rodríguez, J. A. Castro-Osma, A. Lara-Sánchez, *Inorg. Chem*, 53 (2020) 8412–8423. (b) Y. -C. Su, C. -H. Tsui, C. -Y. Tsai, B- -T. Ko, *Polym. Chem.*, 11 (2020) 3225–3236.
- (33) W. Guo, L. Martínez-Rodríguez, R. Kuniyil, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, F. Maseras, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc*, 138 (2016) 11970–11978.
- (34) J. R. Machac, E. T. Marquis, WO Pat, 200005052A1, (2001).
- (35) J. Nemirowsky, J. Prakt. Chem, 28 (1883) 439-440.
- (36) (a) M. Selva, A. Caretto, M. Noe, A. Perosa, *Org. Biomol. Chem.*, 12 (2014) 4143–4156. (b) R. I. Khusnutdinov, N. A. Shchadneva, Y. Y. Mayakova, *Russ. J. Org. Chem.*, 50 (2014) 948–952.
- (37) (a) M. Peña-López, H. Neumann, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem*, (2016) 3721–3727. (b) A. J. Castro-Osma, M. North, X. Wu, *Chem. A Eur. J.*, 22 (2016) 2100–2107.
- (38) (a) D. M. Pearson, N. R. Conley, R. M. Waymouth, *Adv. Synth. Catal.*, 4 (2011) 1778–1786. (b) F. Doro, P. Winnertz, W. Leitner, A. Prokofieva, T. E. Muller, *Green Chem.*, 13 (2011) 292–295.
- (39) (a) P. de Caro, M. Bandres, M. Urrutigoïty, C. Cecutti, S. Thiebaud-Roux, *Front. Chem.*, 308 (2019) 1–13. (b) F. D. Bobbink, W. Gruszka, M. Hulla, S. Das, P. J. Dyson, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 10787–10970. (c) M. Honda, M. Tamura, K. Nakao, K. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal*, 4 (2014) 1823–1826.
- (40) T. M. Hirose, S. Shimizu, S. Qu, H. Shitara, K. Kodama, L. Wang, RSC Adv., 6 (2016) 69040–69044.

- (41) (a) J. Hu, J. Ma, Q. Zhu, Q. Qian, H. Han, Q. Mei, B. Han., *Green Chem.*, 18 (2016) 382–385. (b) K. Chen, G. Shi, R. Dao, K. Mei, X. Zhou, H. Li, C. Wang, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 7830–7833.
- (42) J. Wu, J. A. Kozak, F. Simeon, T. A. Hatton, T. F. Jamison, *Chem. Sci.*, 5 (2014) 1227–1231.
- (43) C. Claver, M. B. Yeamin, M. Reguero, A. M. Masdeu-Bultó, Green Chem., 22 (2020) 7665–7706.
- (44) (a) W. E. Evans, M. L. Hessm, M. Matusz, E. Van Kruchten, M. G. Andre, (Sell International Research), WO2009140318, (2009). (b) W. J. Peppel, Ind. Eng. Chem., 50 (1958) 767–770.
- **(45)** P. P. Pescarmona, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100457 (2021) 1–9.
- (46) (a) Y. Alassmy, Z. A. Pour, P.P. Pescarmona, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8 (2020) 7993–8003. (b) A. Mesías-Salazar, J. Martínez, R. S. Rojas, F. Carrillo-Hermosilla, F. Ramos, R. Fernández-Galán, A. Antiñolo, *Catal. Sci. Technol.*, 9 (2019) 3879–3886. (c) J. Steinbauer, C. Kubis, R. Ludwing, T., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6 (2018) 10778–10788.
- (47) P. P. Pescarmona, M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.*, 2 (2012) 2169–2187.
- (48) M. Taherimehr, S. M. Al-Amysar, C. J. Whiteoak, A. W. Kleij, P. P. Pescarmona, *Green Chem.*, 15 (2013) 3083–3090.
- (49) M. Taherimehr, P. P. Pescarmona, *J. Appl. Plym. Sci.*, 131, 41141 (2014) 1–17.
- (50) M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 15 (1975) 636–637.
- (51) (a) M. Liu, T. Qin, Q. Zhang, C. Fang, Y. Fu, B.-L. Lin, *Sci. China Chem.*, 58 (2015) 1524–1531. (b) P. Chirik, R. Morris, *Acc. Chem. Res.*, 48, 9 (2015)

- 2495–2495. **(c)** H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *Acs Catal.*, 7 (2016) 70–88.
- (52) N. Takeda, S. Inoue, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 3564-3567.
- (53) L. Jin, H. Jing, T. Chang, B. Xiuli, L. Wang, Z. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 261 (2007) 262–266.
- (54) T. Ema, Y. Miyazaki, S. Koyama, Y. Yano, T. Sakai, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 4489–4491.
- (55) Y. Qin, H. Guo, X. Sheng, X. Wang, F. Wang, *Green Chem.*, 17 (2015) 2853–2858.
- (56) R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am, Chem, Soc.*, 123 (2001) 11498–11499.
- (57) Y. A. Rulev, Z. Gugkaeva, V. I. Maleev, M. North, Y. N. Belokon, *Beilstein J. Org. Chem.*, 11 (2015) 1614–1623.
- (58) W. Clegg, R. W. Harrington, M. North, R. Pascale, *Chem. Eur. J.*, 16 (2010) 6828–6843.
- (59) (a) C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, F. Castro-Gómez, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, C. Bo, A. W. Kleij, *Chem Eur. J.*, 20 (2014) 2264–2275.
- (b) C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, A. W. Kleij., *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 1228–1231.
- (60) J. A. Castro-Osma, A. Lara-Sánchez, M. North, A. Otero, P. Villuendas, Catal. Sci. Technol, 2 (2012) 1021–1026.
- (61) J. A. Castro-Osma, C. Alonso-Moreno, A. Lara-Sánchez, J. Martínez, M. North, A. Otero, *Catal. Sci. Technol*, 4 (2014) 1674–1684.
- (62) J. Martínez, J. A. Castro-Osma, C. Alonso-Moreno A. Rodríguez-Diéguez, M. North, A. Otero, A. Lara-Sánchez, *ChemSusChem*, 10 (2017) 1175–1185.

- (63) (a) D. Osorio-Meléndez, A. Lara-Sánchez, J. Martínez, X. Wu, A. Otero, J. A. Castro-Osma, M. North, R. Rojas, *ChemCatChem.*, 10 (2018) 2271–2277. (b) S. Saltarini, N. Villegas- Escobar, J. Martínez, C. G. Daniliuc, E. Ricardo, A. Matute, L. H. Gate, R. Rojas, *Inorg. Chem.*, 60 (2021) 1172–1182.
- (64) (a) R. A Collins, A. F. Russell, R. T. W. Scott, R. Bernardo, G. H. J. van Doremaele, A. Berthout, P. Mountford, *Organometallics*, 36 (2017) 2167–2181.
- **(b)** V. Rad'kov, Roisnel, A. Trifonov, J.-F. Carpentier, E. Kirillov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **(2014)** 4168–4178. **(c)** F. Qian, K. Liu, H. Ma, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 8071–8083.
- (65) M. P. Coles, Dalton Trans., 8 (2006) 985–1001.
- (66) T. Elkin, M. S. Eisen, Catal. Sci. Technol., 5 (2015) 82–95.
- (67) G. Hafelinger, "The Chemistry of Amidines and Imidinates", Primera Edición, Editorial John Wiley & Sons, Jerusalem, Israel (1975), Chapter 1.
- (68) (a) C. Knapp, E. Lork, P. G. Watson, R. Mews, *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 2014–2025. (b) A. Xia, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 682 (2003) 224–232.
- (69) (a) J. R. Hagadorn, *Chem. Commun.*, (2001) 2144–2145. (b) J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 2890–2899.
- (70) (a) R. T. Boeré, V. Klassen, G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 0 (1998) 4147–4154. (b) C. E. Rodrigues-Santos, L. L. Leon, A. J. Bortoluzzi, M. M. Canto-Cavalheiro, G. C. Machado, A. Echavarria, *Eur. J. Med, Chem.*, 67 (2013) 166–174.
- (71) F. T. Edelmann, Advances in Organometallic Chemistry, 61, 55 (2013) Chapter 2.
- (72) F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 2253–2268.

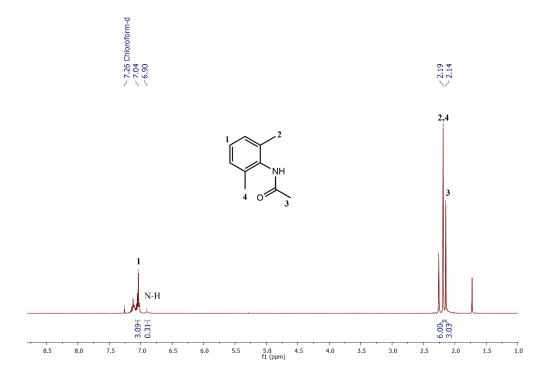
- (73) (a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, 168 (1951) 1039–1040. (b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, (1952) 632–635.
- (74) K. Heinze, H. Lang, Organometallics, 32 (2013) 5623-5625.
- (75) (a) C. S. Slone, C. A. Mirkin, G. P. A. Yap, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 10743. (b) I. M. Lorkovic, Ronald R. Duff, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 3617–3618.
- (76) I. R. Butler, Eur. J. Inorg. Chem., 28 (2012) 4387–4406.
- (77) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Inorg. Chem.*, 55, 20 (2016) 10013–10023.
- (78) C. K. A. Gregson, V. C. Gibson, N. J. Long, E. L. Marshall, P. J. Oxford, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 7410–7411.
- (79) X. Wang, A. Thevenon, J. L. Brosmer, I. Yu, S. I. Khan, P. Mehrkhodavandi, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 11264–11267.
- (80) J. Wei, M. N. Riffel, P. L. Diaconescu, *Macromolecules*, 50, 5 (2017) 1847–1861.
- (81) E M. Broderick, N. Guo, C. S. Vogel, C. Xu, J. Sutter, J. T. Miller, K. Meyer, P. Mehrkhodavandi, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 9278–9281.
- (82) (a) J. R. Hagardorn, J. Arnold, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 132–133. (b) N. Dastagiri Reddy, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta*, 319 (2001) 224–228. (c) J. R. Hagadorn, J. Arnold, J. *Organomet. Chem.* 637 (2001) 521–530. (d) K. Multani, L. J. E. Stanlake, D. W. Stephan, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 8957–8966. (e) Y. Luo, Z. Gao and J. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 846 (2017) 18–23. (f) S. Kaufmann, M. Radius, E. Moos, F. Breher and P. W. Roesky, *Organometallics*, 38 (2019) 1721–1732.
- (83) R. W. W. Hooft, B. V. Nonius, *COLLECTED, Program for Collecting Data on Data on CCD Area Detectors*, Delft, The Netherlands (1998).

- (84) Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol*, 276 (1997) 307–326.
- (85) Z. Otwinowski, D. Borek, W. Majewski, W. Minor, *Acta Crystallogr.*, A59 (2003) 228–234.
- (86) G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., A46 (1990) 467–473.
- (87) G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., A71 (2015) 3-8.
- (88) G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., A64 (2018) 112–122.
- (89) G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., C71 (2015) 3-8.
- (90) APEX3 (2016), SAINT (2015), SADABS (2015). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, Usa.
- **(91)** XP-Interactive molecular graphics, Version 5.1. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA (1998).
- (92) E. Feng, H. O. House, P. Peet, J. Org. Chem., 36 (1971) 2371–2375.
- (93) C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron*, 61 (2005) 10827–10852.
- **(94)** J. C. Brinlay, J. M. Caldwell, G. D. Meakins, S. J. Palckett, S. J. Price, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (1987) 153–1158.
- (95) N. Montserrat, A. W. Parkins, A. R. Tomkins, *J. Chem. Res., Synop.*, (1995) 336–337.
- (96) C. Quintero, Tesis para optar al grado de Doctor en Química, Pontificia Universidad Católica de Chile (2016).
- (97) (a) G. Fiorani, M. Stuck, C. Martín, M. M. Belmonte, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *ChemSusChem*, 9 (2016) 1304–1311. (b) J. Rintjema, A. W. Kleij, *ChemSusChem*, 10 (2017) 1274–1282. (c) J. Steinbauer, A. Spannenberg, T. Werner, Green Chem., 19 (2017) 3769–3779.
- (98) S. Sethi, P. Kumar Das, N. Behera, *J. Organomet. Chem.*, 824 (2016) 140–165.

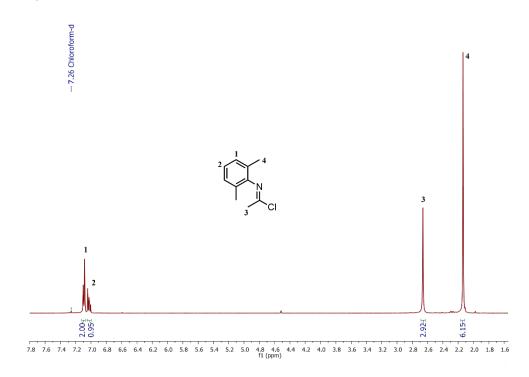
- (99) (a) A. N. Nesmeyanov, V. N. Drozd, W. A. Sazonova, *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR*, 150 (1963) 321–324. (b) R. A. Abramovitch, C. I. Azogu, R. G. Suderland, *J. Chem. Soc. D. Chem. Commun.*, (1971) 134–135. (c) G. R. Knox, P. L. Pauson, D. Willison, E. Solcaniova, S. E. Toma, *Organometallics*, 9 (1990) 301–306.
- (100) (a) A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonowa, V. N Drozd, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 126 (1959) 1004–1008. (b) W. Erb, J.-P. Hurvois, T. Roisnel, V. Dorcet, *Organometallic*, 37 (2018) 3780–3790.
- (101) V. P. Manea, K. J. Wilson, J. R. Cable, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2033–2039.
- (102) (a) G. Häfelinger, K. H. Kuske, *The Chemistry of Amidinines and Imidinates*, eds. S. Patai, Z. Rappoport, Wiley; Chichester (1991), Chapter 1. (b) J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Chem. Commun.*, (1999) 2149–2150.
- (103) (a) K. Maheswari, N. M, Rajendran, J. Meyer, N. D. Reddy, *Organometallics*, 29 (2010) 3799–3807. (b) K. Maherwari, N. D. Reddy, *Organometallics*, 31 (2012) 197–206.
- (104) (a) M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics*, 16 (1998) 5183–5194. (b) N. Ikpo, S. M. Barbon, M. W. Drover, L. N. Dawe, F. M. Kerton, *Organometallics*, 31 (2012) 8145–8158. (c) M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, P. C. Junk, A. I. McKay, Stasch, *A. Z. Anor. Allg. Chem.*, 641 (2015) 2233–2244. (d) A. V. Piskunov, I. V. Ershova, A. S. Bogomyakov, G. K. Fukin, *Inorg. Chem. Commun.*, 66 (2016) 94–97. (e) F. M. García-Valle, V. Tabernero, T. Cuenca, M. E. G. Mosquera, J. Cano, J. Milione, *Organometallics*, 37 (2018) 837–840.
- (105) D. O. Meléndez, J. A. Castro-Osma, A. Lara-Sánchez, R. S. Rojas, A. Otero, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 55 (2017) 2397–2407.
- (106) (a) A. W. Addison, T. N. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1349–1356. (b) J. Muller, R. J. Boese, *Mol. Struct.*, 520 (2000) 215–219. (c)

- M. A. Muñoz-Hernandez, T. S. Keizer, P. Wei, S. Parkin, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 6782–6787.
- (107) (a) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Segunda Edición, Wiley; New York (2001). (b) P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry, Theory, Practice and Application, Royal Society Chemistry*, Cambridge, *U.K.* (2003), Chapter 2. (c) N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Demsey, *J. Chem. Educ.*, 95 (2018) 197–206.
- (108) (a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4248–4253. (b) D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH, New York (1995), Chapter 1. (c) M. A. Alvarez, M. E. García, D. García-Vivó, A. Ramos, M. A. Ruiz, J. Suárez, *Inorg. Chem.*, 51 (2012) 34–36.
- (109) (a) K. W. Lee, J. W. Chung, S.-Y. Kwak, *ACS Sustainable Chem Eng.*, 6 (2018) 9006-9017. (b) A. Utrata–Wesolek, I. Zymelka–Miara, A. Kowalczuk, B. Trzebicka, A. Dworak, *Photochem. Photobiol.*, 94 (2018) 52–60.
- (110) (a) J. Steinbauer, A. Spannenberg, T. Werner, *Green Chem.*, 19 (2017) 3769–3779. (b) G. Yan, X. Li, Z. Wang, H. Guo, W. Peng, Q. Hu, J. Wang, *J. Solid State Electrochem.*, 21 (2017) 1589–1597.
- (111) C. K. Ng, R. W. Toh, T. T. Lin, H.-K. Luo, T. S. A. Hor, J. Wu, *Chem. Sci.*, 10 (2019) 1549–1554.
- (112) D. Moreno da Costa, L. Borja, C. Verdugo, J. Martinez, C. Quintero, P. Jaque, O. S. Trofymchuk, C. G. Daniliuc, A. R. Cabrera, R. S. Rojas, *New J. Chem.*, 43 (2019) 12059–12068.
- (113) A. Mesías-Salazar, Y. R. Yepes, J. Martínez, R. S. Rojas, *Catalyst*, 11, 2 (2021) 1–16.

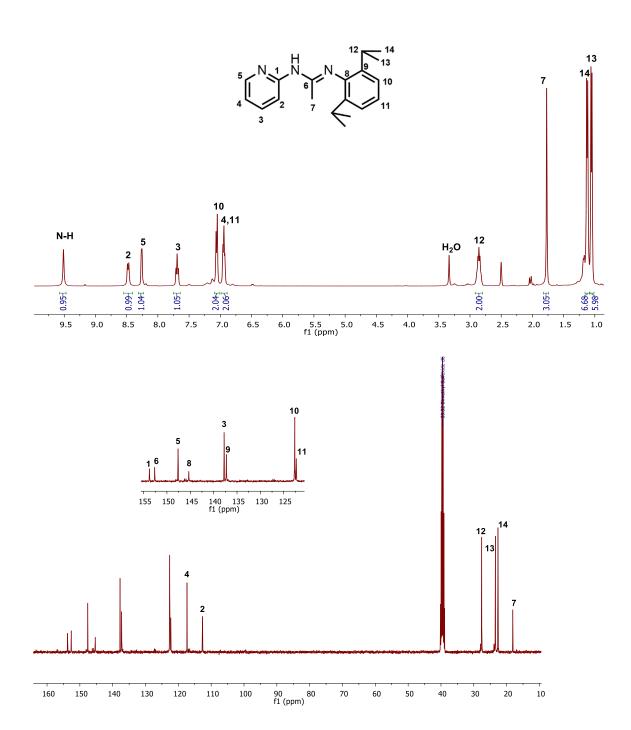
A1. Espectro ¹H–RMN para (2,6-dimetilfenil)acetamida en CDCl₃



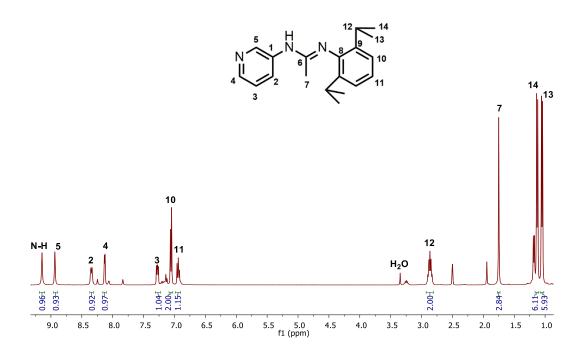
A2. Espectro ¹H–RMN para N-(2,6-dimetilfenil)acetamidoílo cloruro en CDCl₃

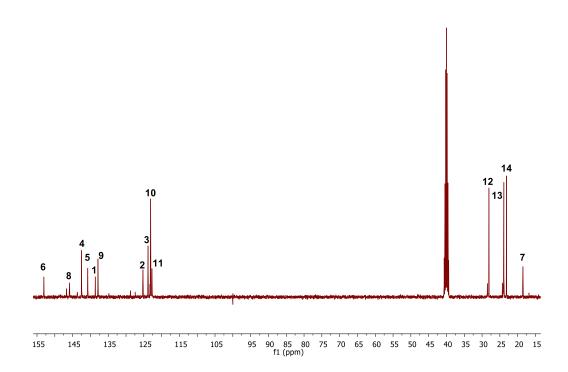


A3. Espectros ¹H y ¹³C{H}–RMN para L₁H en DMSO-d₆

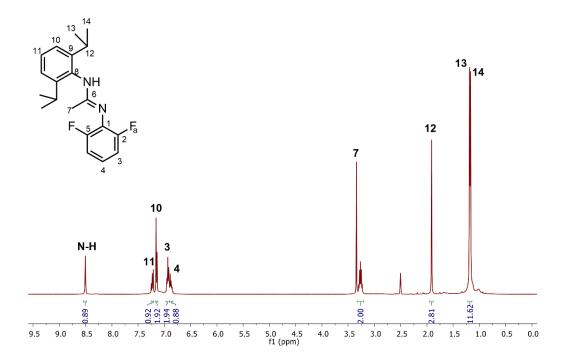


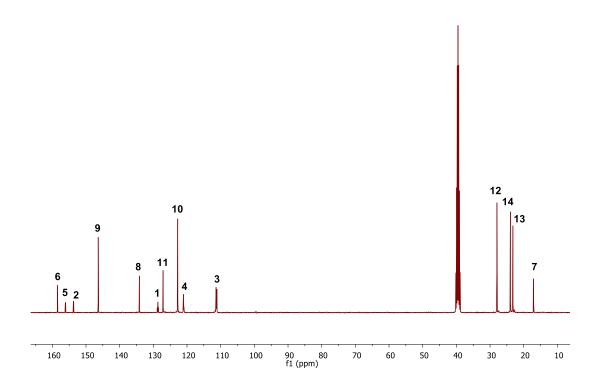
A4. Espectros ¹H y ¹³C{H}–RMN para L₂H en DMSO-d₆



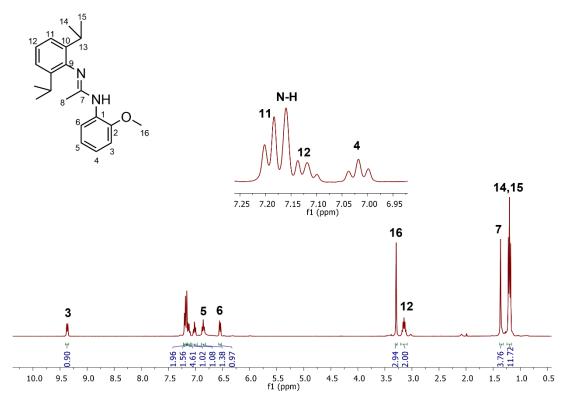


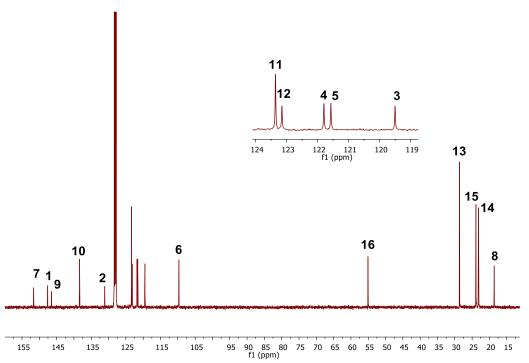
A5. Espectros ¹H y ¹³C{H}–RMN para L₃H en DMSO-d₆



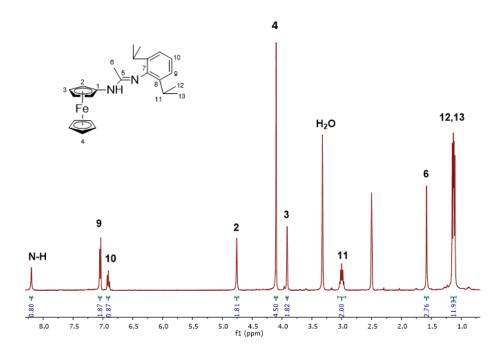


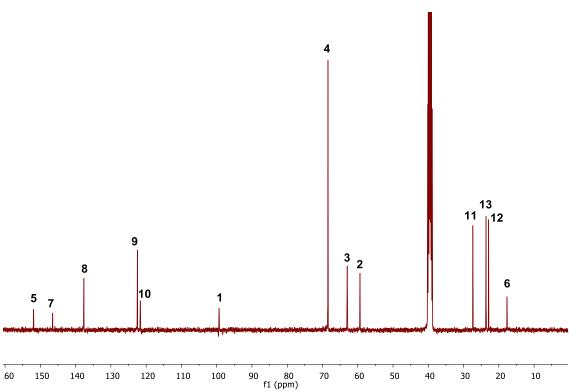
A6. Espectros 1H y $^{13}C\{H\}$ -RMN para L $_4H$ en C $_6D_6$



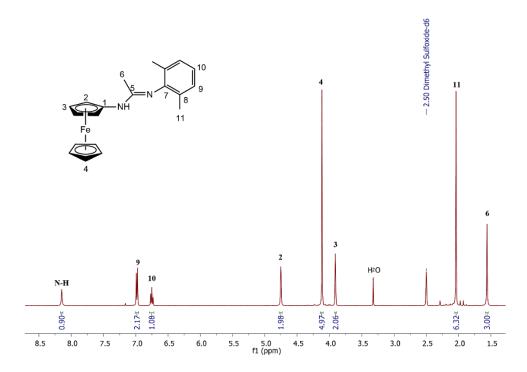


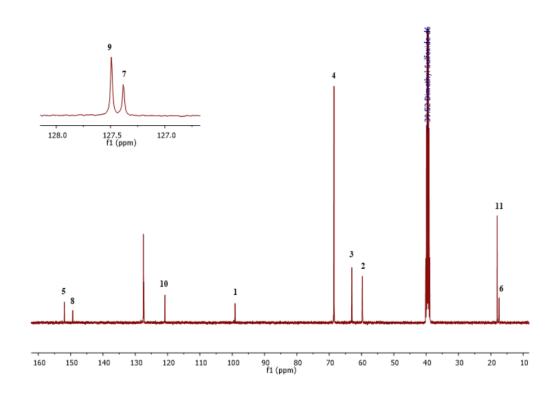
A7. Espectros ¹H y ¹³C{H}–RMN para L₅H en DMSO-d₆



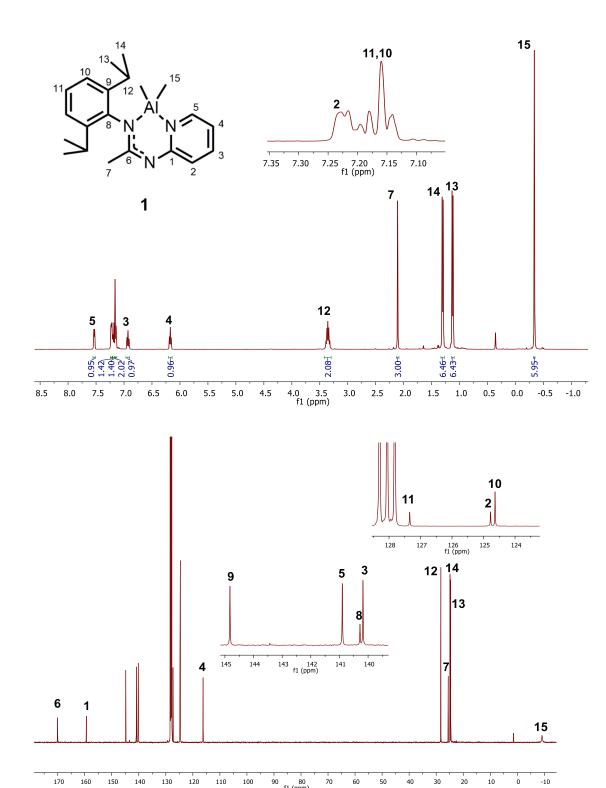


A8. Espectros ¹H y ¹³C{H}–RMN para L₆H en DMSO-d₆

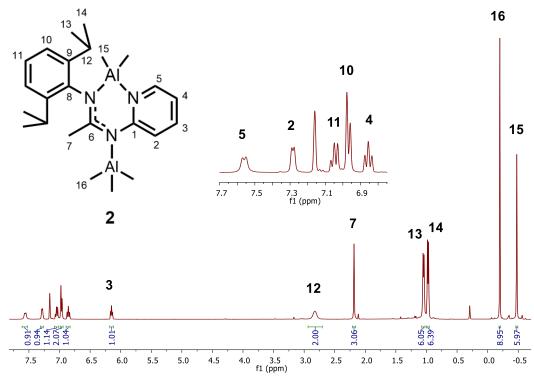


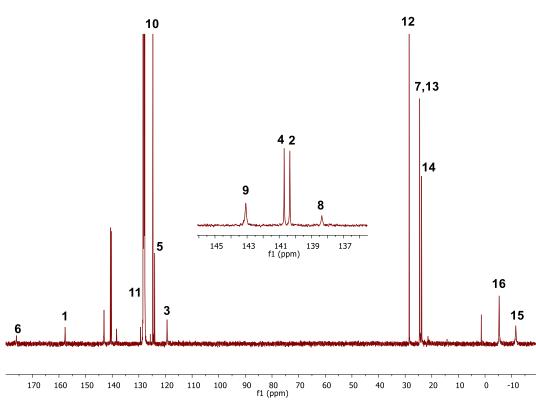


A9. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 1 en C₆D₆

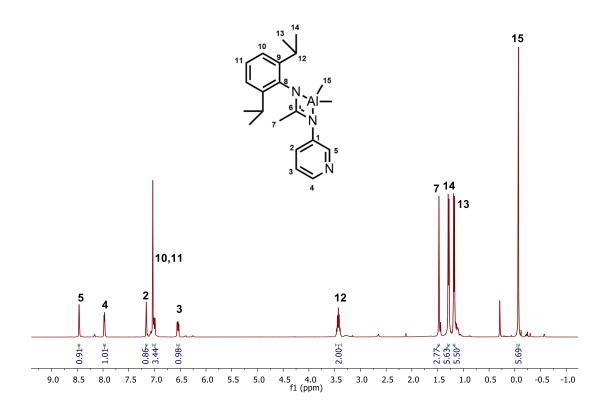


A10. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 2 en C₆D₆

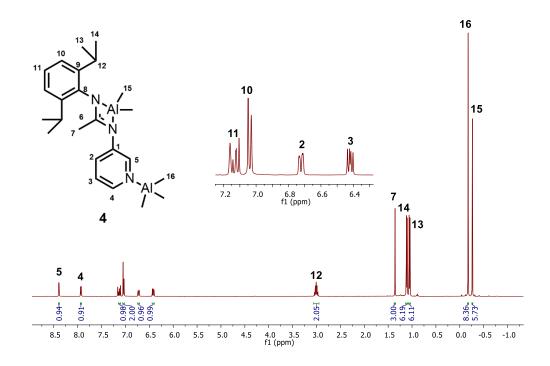


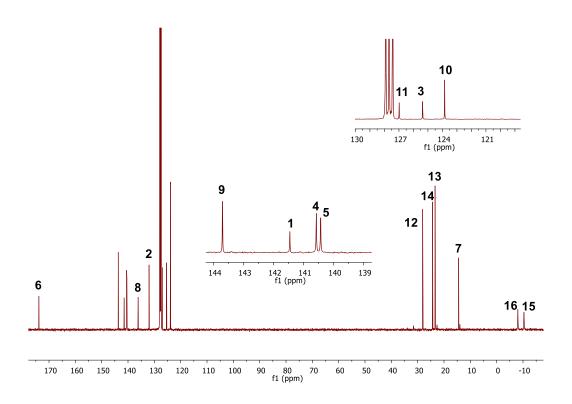


A11. Espectro ¹H-RMN para el complejo 3 en C₆D₆

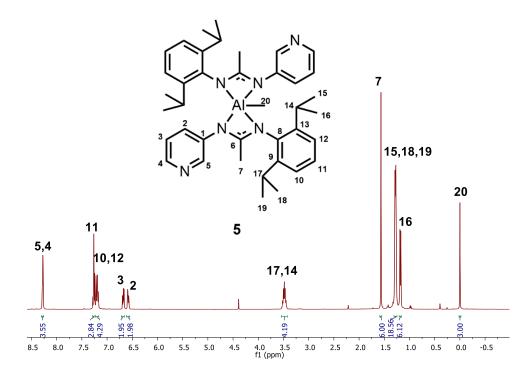


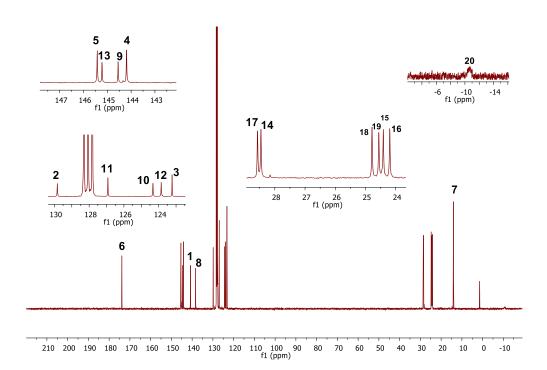
A12. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 4 en C₆D₆



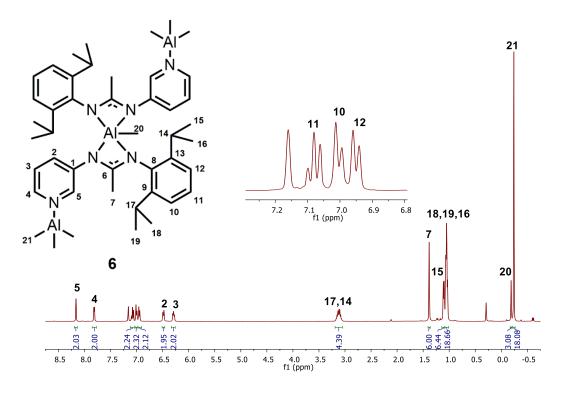


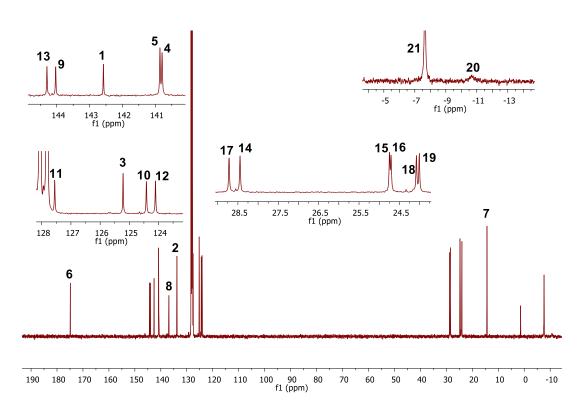
A13. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 5 en C₆D₆



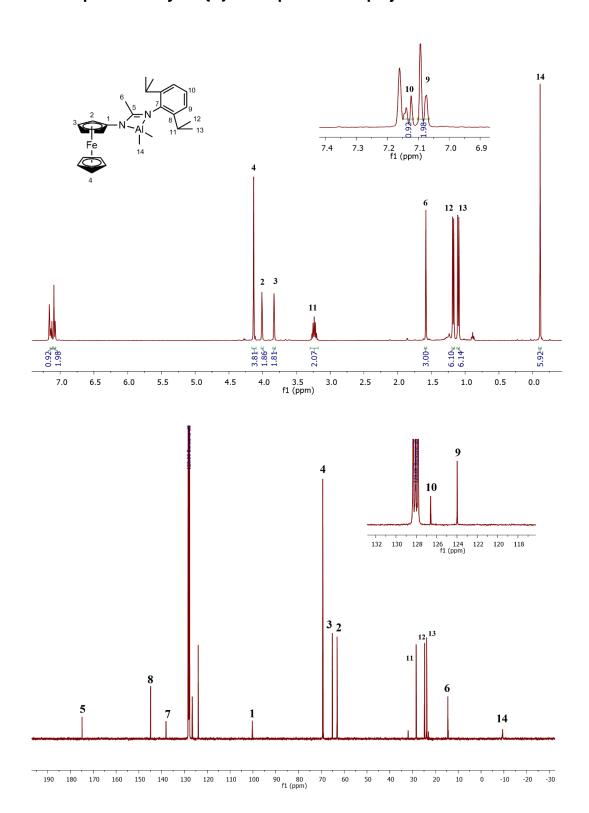


A14. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 6 en C₆D₆

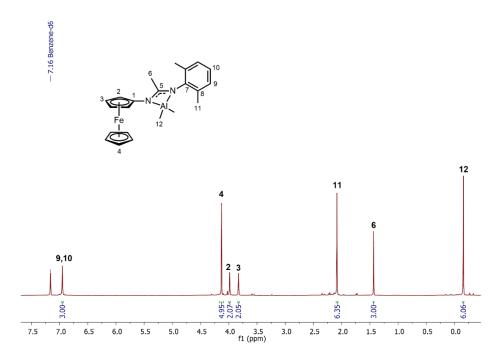


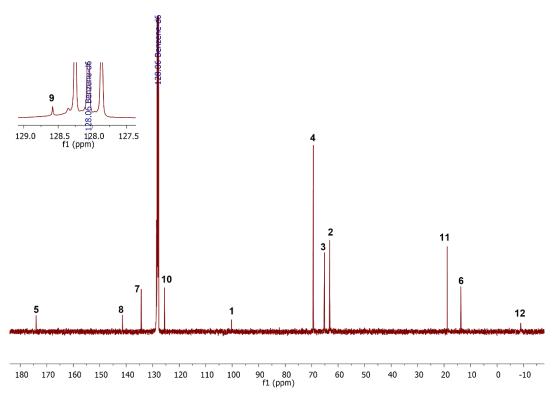


A15. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 7 en C₆D₆

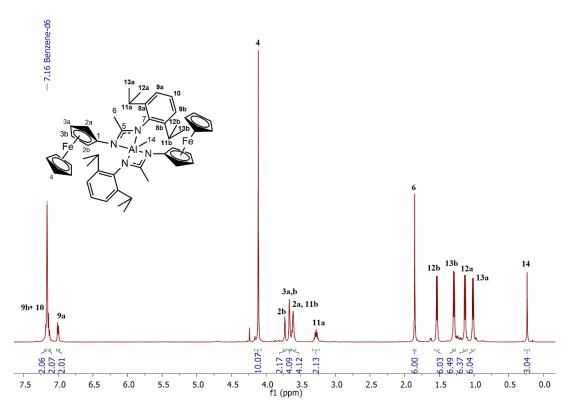


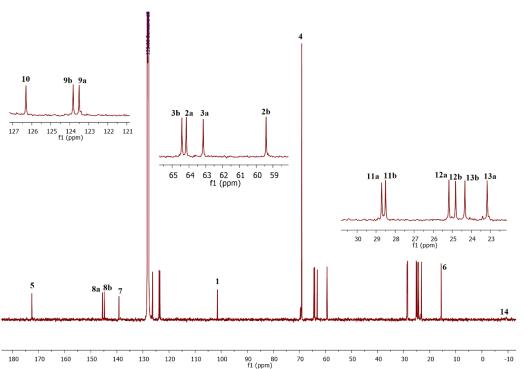
A16. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 8 en C₆D₆



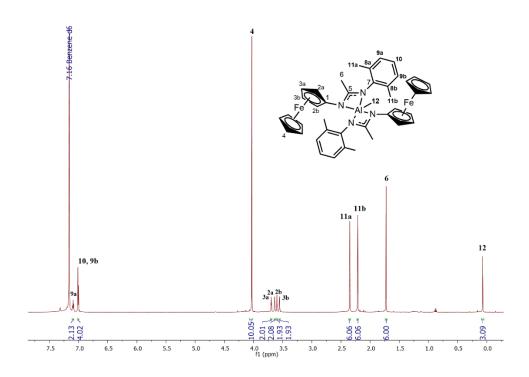


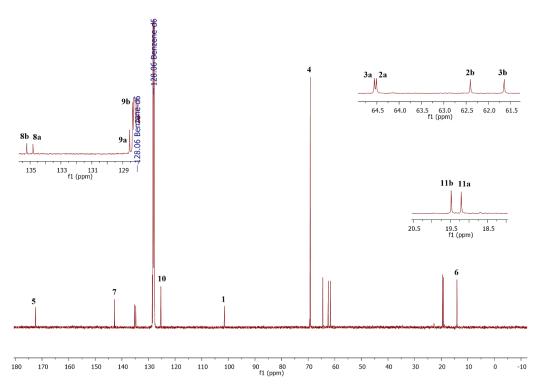
A17. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 9 en C₆D₆





A18. Espectros ¹H y ¹³C{H}-RMN para el complejo 10 en C₆D₆





A19. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para L₃H y L₄H

	L₃H	L ₄ H
Empirical formula	$C_{20}H_{26}F_2N_2O$	$C_{21}H_{27}N_2O$
Formula weight	348.43 g/mol	324.45 g/mol
Temperature (K)	100(2)	100(2)
Wavelength (Å)	1.54178	1.54178
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2₁/ <i>n</i>	P -1
a(Å)	17.6167(4)	7.9283(3)
b(Å)	6.6968(2)	8.3343(3)
c(Å)	18.0116(4)	14.3115(5)
α(°)	90	94.380(2)
β(°)	112.8440(10)	97.542(2)
γ(°)	90	100.195(2)
Volume(Å ³)	1958.26(9)	917.86(6)
Z	4	2
Density (calculated) (g/cm ³)	1.182	1.174
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.707	0.557
F(000)	744	352
Crystal size (mm ³)	0.061 x 0.084 x 0.243	0.1 x 0.18 x 0.22
Index ranges	–21 ≤ h ≤ 20	–9 ≤ h ≤ 9
	–8 ≤ k ≤ 8	–9 ≤ k ≤ 9
	–21 ≤ l ≤ 21	–17≤ l ≤ 17
Reflections collected	22706	13984
Independent reflections	3567 [R(int) = 0.0435]	3242 [R(int) = 0.0458]
Data/restraints/parameters	3567 / 0 / 243	3242 / 0 / 242
Goodness-of-fit on F ²	1.051	1.059
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0371	R1 = 0.0401
	wR2 = 0.0843	wR2 = 0.0962
R indices (all data)	R1 = 0.0443	R1 = 0.0527
	wR2 = 0.0881	wR2 = 0.1026
Largest diff. peak / hole, e.Å-3	0.167 and -0.189	0.158 and -0.227

A20. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para complejos 1 y 2

	1	2
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₀ AIN ₃	C ₂₄ H ₃₉ Al ₂ N ₃
Formula weight g/mol	351.46	423.54
Temperature (K)	173(2)	423(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2₁/c	P2 ₁ /c
a(Å)	8.9644(1)	9.9474(5)
b(Å)	19.9980(4)	12.4061(6)
c(Å)	12.3269(2)	21.0543(11)
α(°)	90	90
β(°)	106.457(1)	99.656(17)
γ(°)	90	90
Volume (Å ³)	2119.3(6)	2561.5(3)
Z	4	4
Density (calculated) (g/cm ³)	1.102	1.098
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.103	0.128
F(000)	760	920
Crystal size (mm ³)	0.12 x 0.12 x 0.09	0.122 x 0.197 x 0.260
Index ranges	–10 ≤ h ≤ 10	–12 ≤ h ≤ 12
	–23 ≤ k ≤ 21	–8 ≤ k ≤ 15
	–14 ≤ l ≤ 14	–26 ≤ I ≤ 26
Reflections collected	13825	44253
Independent reflections	3669 [R(int) = 0.043]	5293 [R(int) = 0.0371]
Data/restraints/parameters	3669 / 0 / 233	5293 / 64 / 302
Goodness-of-fit on F ²	1.053	1.018
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0457	R1 = 0.0392
	wR2 = 0.1053	wR2 = 0.0998
R indices (all data)	R1 = 0.0559	R1 = 0.0537
·	wR2 = 0.1131	wR2 = 0.1080
Largest diff. peak / hole, e.Å ⁻³	0.198 and -0.185	0.268 and -0.238

A21. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para complejos 5 y 6

	5	6
Empirical formula	C ₃₉ H ₅₁ AIN ₆	$C_{45}H_{69}AI_3N_6$
Formula weight	630.83	775.00
Temperature (K)	100(2)	120(2)
Wavelength (Å)	1.54178	0.71073
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	C2/c	P_1
a(Å)	17.1795(5)	11.1954(5)
b(Å)	9.7320(3)	12.7718(5)
c(Å)	22.0875(8)	18.0319(9)
α(°)	90	74.072(2)
β(°)	107.2820(10)	89.579(2)
γ(°)	90	76.232(2)
Volume (Å ³)	3526.1(2)	2403.43(19)
Z	4	2
Density (calculated) (g/cm ³)	1.188	1.071
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.771	0.114
F(000)	1360	840
Crystal size (mm ³)	0.060 x 0.180 x 0.200	0.226 x 0.284 x 0.300
Index ranges	–20 ≤ h ≤ 20	–14 ≤ h ≤ 14
	–11 ≤ k ≤ 11	–16 ≤ k ≤ 16
	-25 ≤I ≤ 26	-23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	28791	61128
Independent reflections	3138 [R(int) = 0.0331]	10605 [R(int) = 0.0300]
Data/restraints/parameters	3138 / 0 / 214	10605 / 75 / 529
Goodness-of-fit on F ²	1.054	1.019
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0319,	R1 = 0.0359
	wR2 = 0.0817	wR2 = 0.0899
R indices (all data)	R1 = 0.0334	R1 = 0.0470
	wR2 = 0.0830	wR2 = 0.0963
Largest diff. peak / hole, e.Å-3	0.316 and -0.309	0.266 and -0.256

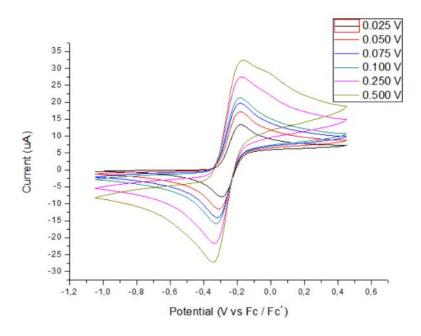
A22. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para complejo 7

	7	
Financial de massale	=	
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₅ AlFeN ₂	
Formula weight	458.39 g/mol	
Temperature (K)	173(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pbca	
a(Å)	14.8404(2)	
b(Å)	10.6928(1)	
c(Å)	31.4241(5)	
α(°)	90	
β(°)	90	
γ(°)	90	
Volume(Å ³)	4986.5(1)	
Z	8	
Density (calculated) (g/cm ³)	1.221	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.654	
F(000)	1952	
Crystal size (mm ³)	0.20 x 0.10 x 0.02	
Index ranges	–17 ≤ h ≤ 17	
	–12 ≤ k ≤ 12	
	–37 ≤ l ≤ 37	
Reflections collected	8201	
Independent reflections	4374 [R(int) = 0.0364]	
Data/restraints/parameters	4374 / 0 / 278	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0397,	
-	wR2 = 0.0876	
R indices (all data)	R1 = 0.0510	
,	wR2 = 0.0943	
Largest diff. peak / hole, e.Å-3	0.246 and -0.261	

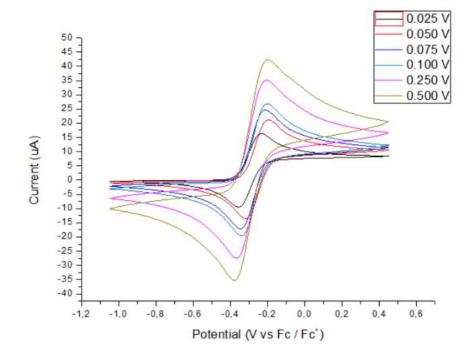
A23. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para complejos 9 y 10

	9	10
Empirical formula	C ₄₉ H ₆₁ AIFe ₂ N ₄	C ₄₁ H ₄₅ AlFe ₂ N ₄
Formula weight	844.69 g/mol	732.49 g/mol
Temperature (K)	173(2)	100(2)
Wavelength (Å)	0.71073	1.54178
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2₁/ <i>n</i>	C2/c
a(Å)	19.7132(4)	20.6079(2)
b(Å)	15.7957(3)	8.0992(7)
c(Å)	28.5412(7)	43.270(4)
α(°)	90	90
β(°)	90.080(1)	101.284(4)
γ(°)	90	90
Volume(Å ³)	8887.3(3)	7082.5(11)
Z	8	8
Density (calculated) (g/cm ³)	1.263	1.374
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.710	7.074
F(000)	3584	3072
Crystal size (mm ³)	0.21 x 0.18 x 0.15	0.1 x 0.18 x 0.22
Index ranges	–24 ≤ h ≤ 24	–24 ≤ h ≤ 23
	–19 ≤ k ≤ 19	$-9 \le k \le 9$
	0 ≤ l ≤ 35	–51≤ l ≤ 51
Reflections collected	18070	39924
Independent reflections	18073 [R(int) = 0.139]	6238 [R(int) = 0.0793]
Data/restraints/parameters	18070 / 0 / 1010	6238 / 0 / 440
Goodness-of-fit on F ²	1.023	1.113
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0663	R1 = 0.0430
	wR2 = 0.1470	wR2 = 0.1067
R indices (all data)	R1 = 0.1017	R1 = 0.0543
8	wR2 = 0.1670	wR2 = 0.1104
Largest diff. peak / hole, e.Å-3	0.510 and -0.453	0.338 and -0.446

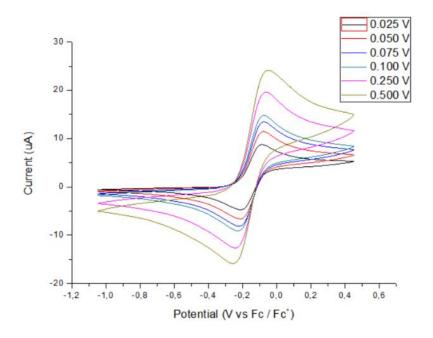
A24. CVs a diferentes velocidades de barrido, registradas en CH₂Cl₂ en presencia de 0.2 M de *n*-Bu₄NPF₆ para el ligando **L**₅**H**



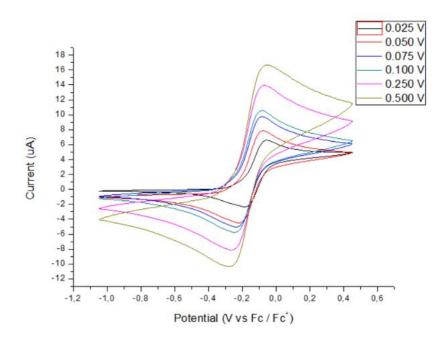
A25. CVs a diferentes velocidades de barrido, registradas en CH₂Cl₂ en presencia de 0.2 M de *n*-Bu₄NPF₆ para **L₆H** (10⁻³ M)



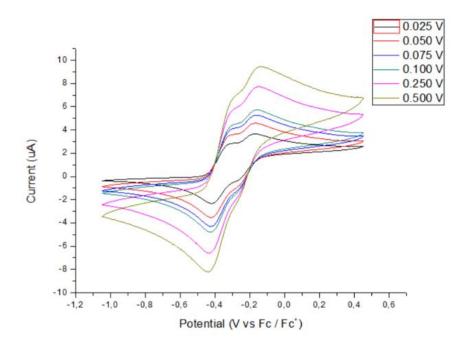
A26. CVs a diferentes velocidades de barrido, registradas en CH₂Cl₂ en presencia de 0.2 M de *n*-Bu₄NPF₆ para el complejo **7** (10⁻³ M)



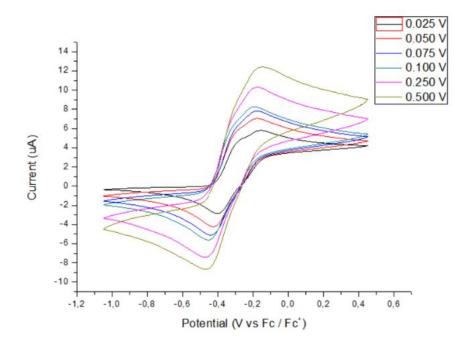
A27. CVs a diferentes velocidades de barrido, registradas en CH₂Cl₂ en presencia de 0.2 M de *n*-Bu₄NPF₆ para el complejo **8** (10⁻³ M)



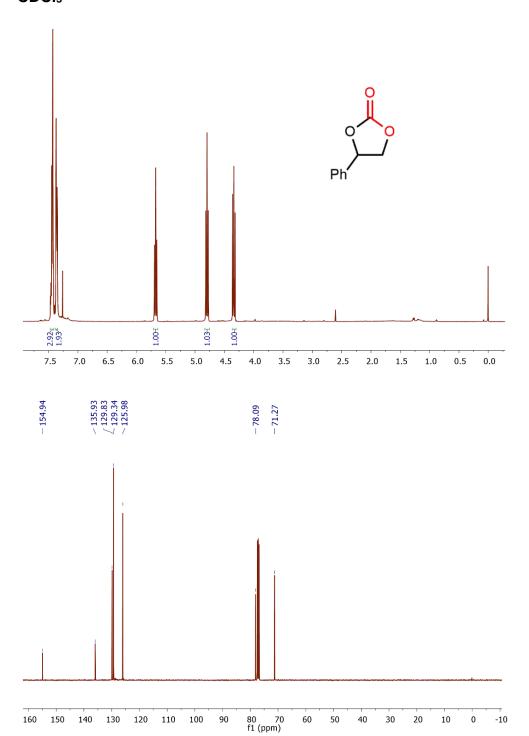
A28. CVs a diferentes velocidades de barrido, registradas en CH₂Cl₂ en presencia de 0.2 M de *n*-Bu₄NPF₆ para el complejo **9** (10⁻³ M)



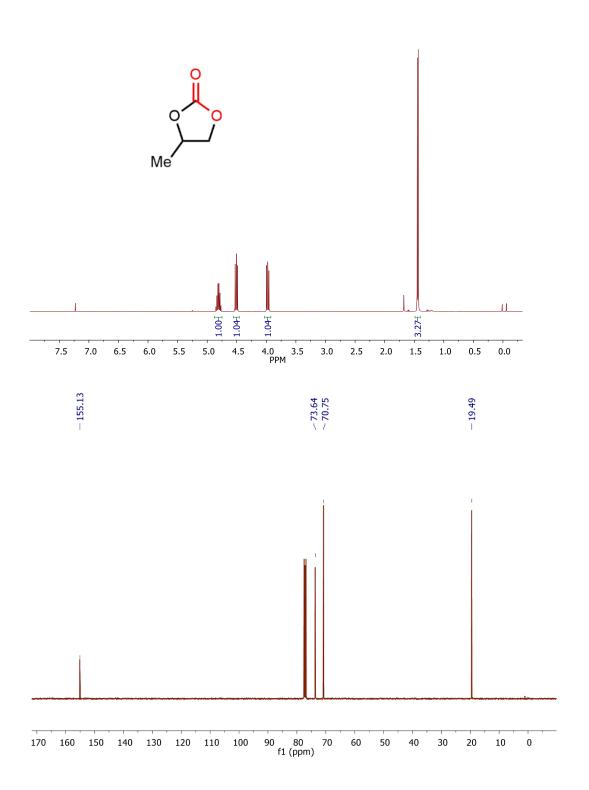
A29. CVs a diferentes velocidades de barrido, registradas en CH₂Cl₂ en presencia de 0.2 M de *n*-Bu₄NPF₆ para el complejo **10** (10⁻³ M)



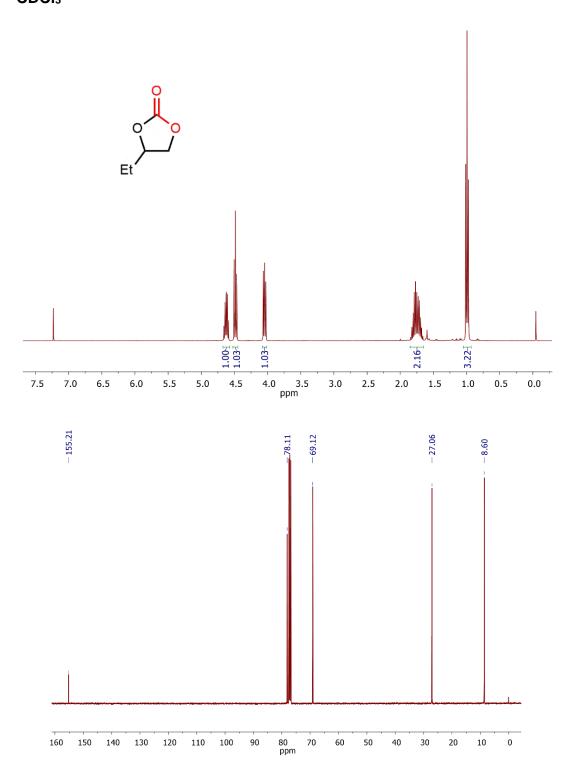
A30. Espectros 1 H y 13 C{H}-RMN para carbonato de estireno (12a) en CDCl $_{3}$



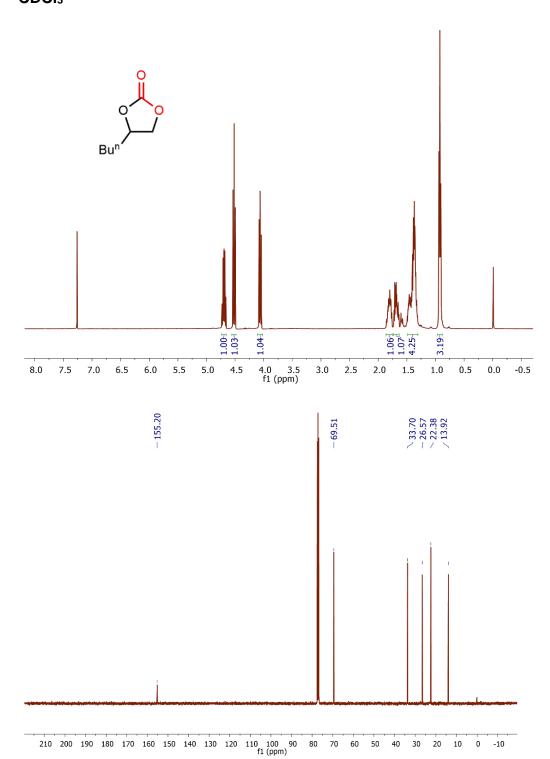
A31. Espectros 1H y $^{13}C\{H\}$ -RMN para carbonato de propileno (12b) en CDCl $_3$



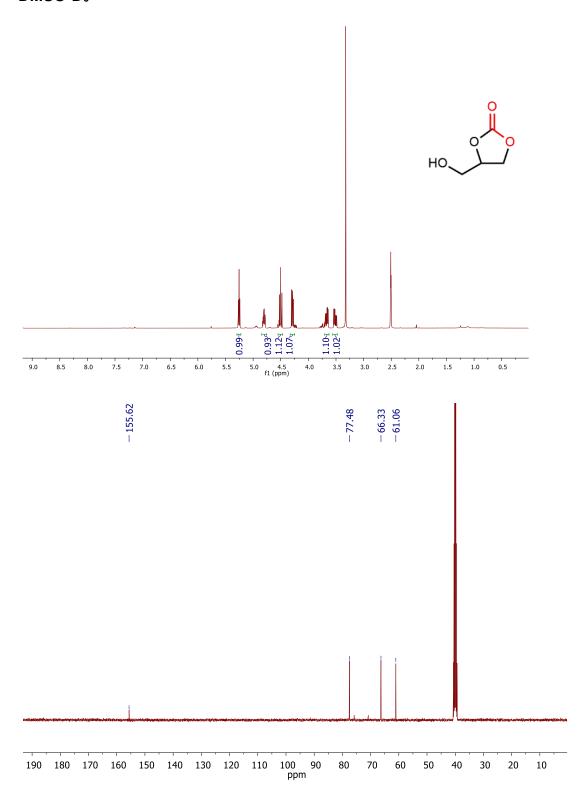
A32. Espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ –RMN para carbonato de 1,2-butileno (12c) en CDCl $_3$



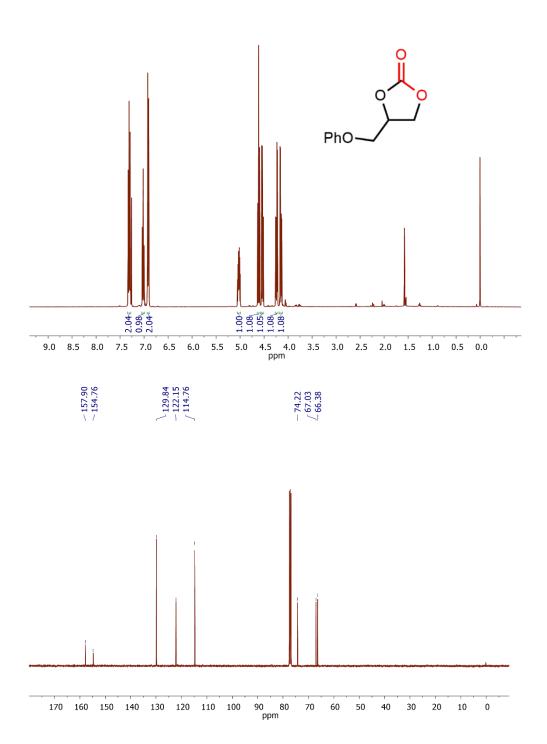
A33. Espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ –RMN para carbonato de 1,2-hexileno (12d) en CDCl $_3$



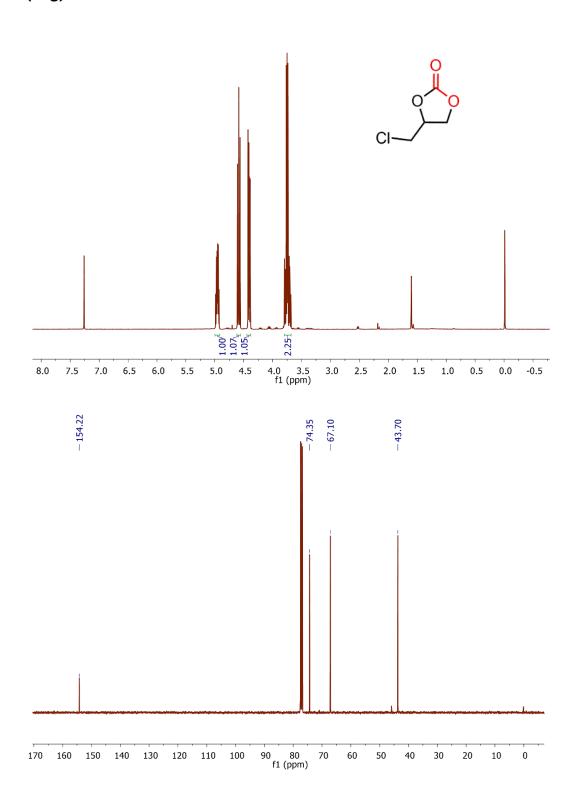
A34. Espectros $^{1}\text{H y}$ $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-RMN}$ para carbonato de glicerol (12e) en DMSO-D₆



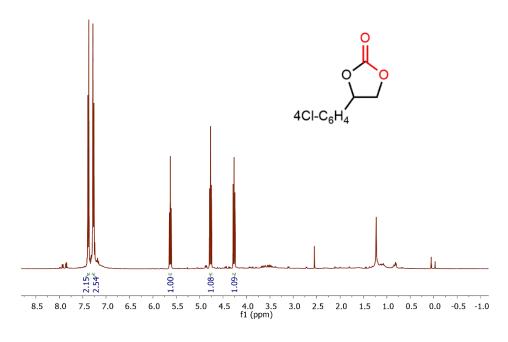
A35. Espectros 1H y $^{13}C\{H\}$ -RMN para carbonato de 3-fenoxipropileno (12f) en CDCl $_3$

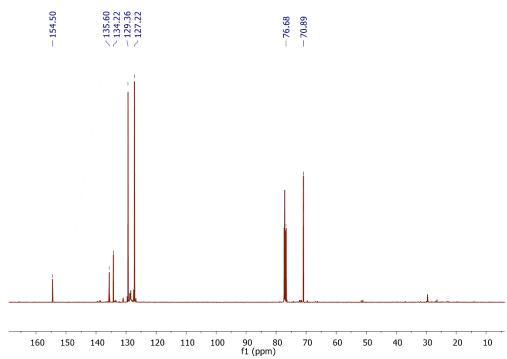


A36. Espectros ¹H y ¹³C{H}–RMN para carbonato de 3-cloropropileno (12g) en CDCl₃

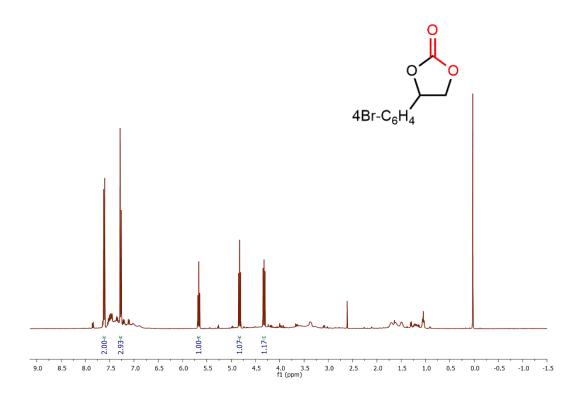


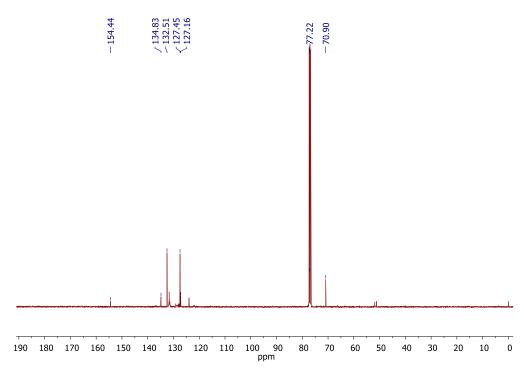
A37. Espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ –RMN para carbonato de 4-cloroestireno (12h) en CDCl $_3$



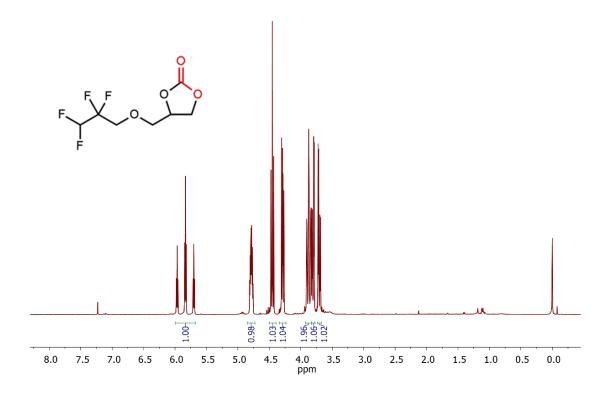


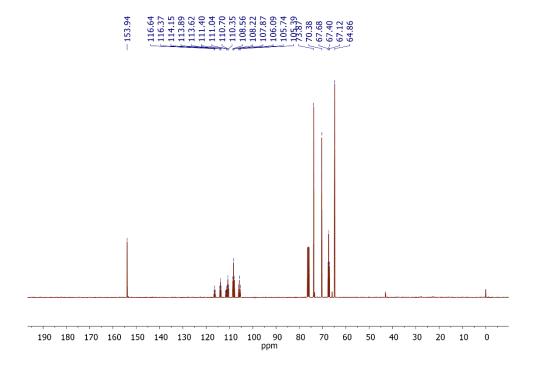
A38. Espectros ¹H y ¹³C{H}–RMN para carbonato de 4-bromoestireno (12i) en CDCI₃

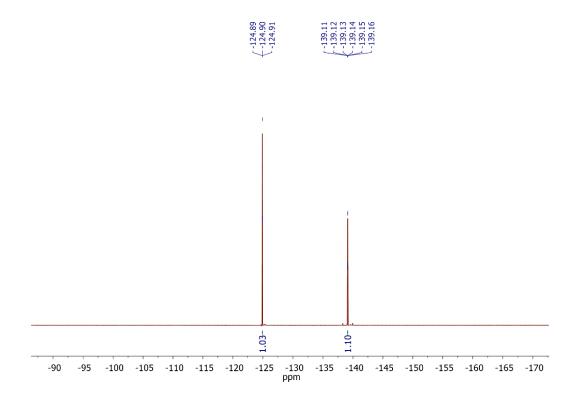




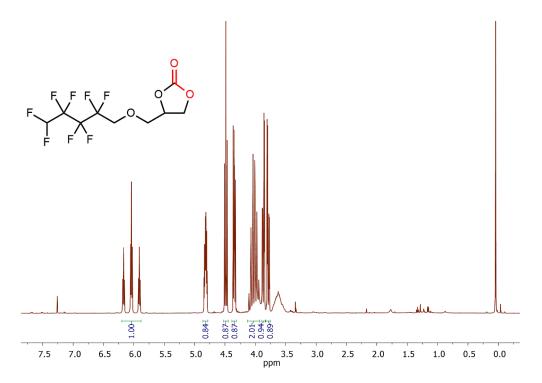
A39. Espectros ¹H, ¹³C{H} RMN y ¹⁹F–RMN para carbonato de 4-((2,2,3,3-Tetrafluoropropoxo)metil)-1,3-dioxolan-2-ona (12j) en CDCl₃

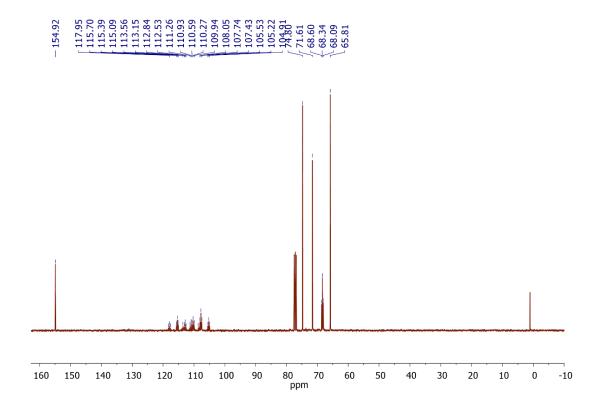


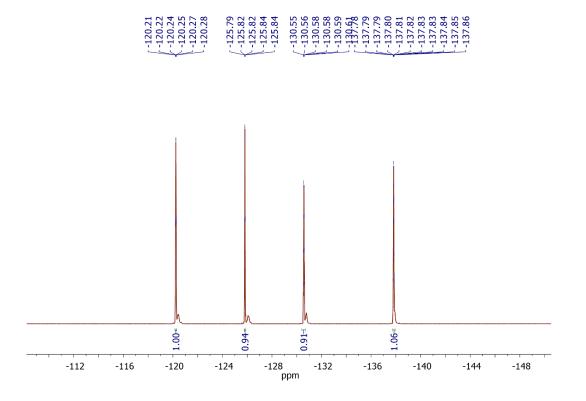




A40. Espectros ¹H, ¹³C{H} y ¹⁹F–RMN para carbonato de 4-((2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoropentil)oxi))metil)-1,3-dioxolan-2-ona (12k) en CDCl₃







Relacionadas directamente con este proyecto de tesis y la realización de pasantías doctorales

<u>Yersica Rios Yepes</u>, Celso Quintero, Danay Osorio Meléndez, Constantin G. Daniliuc, Javier Martínez, René S. Rojas, Cyclic Carbonates from CO₂ and Epoxides Catalyzed by Tetra- and Pentacoordinate Amidinate Aluminum Complexes, *Organometallics*, 38 (2019) 469–478. **Nota:** Esta publicación fue seleccionada dentro de los dos trabajos representativos de Chile en el Virtual Issue: Celebrating Chemistry in Latin America de ACS Publications.

Yersica Rios Yepes, Javier Martínez, Hiram Rangel Sánchez, Celso Quintero, M. Carmen Ortega-Alfaro, José G. López-Cortés, Constantin G. Daniliuc, Antonio Antiñolo, Alberto Ramos, René S. Rojas, Aluminum Complexes with New Non-symmetric Ferrocenyl Amidine Ligands and their Applicaction in CO₂ Transformation into Cyclic Carbonates, *Dalton Trans.*, 49 (2020) 1124–1134.

Yersica Rios Yepes, Ángela Mesías-Salazar, Alexandra Becerra, Constantin G. Daniliuc, Alberto Ramos, Rafael Fernández-Galán, Antonio Rodríguez-Diéguez, Antonio Antiñolo, Fernando Carrillo-Hermosilla, René S. Rojas, Mono- and Dinuclear Asymmetric Aluminum Guanidinates for the Catalytic CO₂ Fixation into Cyclic Carbonates, *Organometallics*, 40, 16 (2021) 2859–2869.

Relacionadas con colaboraciones en nuestro grupo de investigación. Publicación no generada de esta tesis (Desarrollada paralela a este proyecto doctoral)

Ángela Mesías-Salazar, <u>Yersica Rios Yepes</u>, Javier Martínez, René S. Rojas, Highly Active CO₂ Fixation into Cyclic Carbonates Catalyzed by Tretanuclear Aluminum Benzodiimidazole-Diylene Adducts, *Catalysts*, 11, 2 (2021) 1–16.