



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ACTIVACIÓN DE  $\text{CO}_2$  CON CÚMULOS DE RUTENIO.

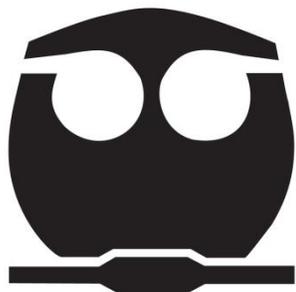
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

CARLA TAMARA JURADO VÁZQUEZ



MEXICO, D.F.

AÑO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Jurado asignado

Presidente	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
Vocal	Dr. José Federico Del Río Portilla
Secretario	Dr. Juventino José García Alejandre
1er. Suplente	Dr. David Morales Morales
2° Suplente	Dr. Itzel Guerrero Ríos

El trabajo fue desarrollado en el laboratorio 304 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear, edificio "B", Facultad de Química, UNAM, bajo la asesoría del Dr. Juventino García.

---

Asesor: Dr. Juventino J. García  
Alejandre

---

Sustentante: Carla T. Jurado  
Vázquez

## Abreviaturas

atm	atmósfera
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CG-EM	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
dbu	1,8-diazobicyclo[5,4,0]undeca-7-ene
Et	Etilo
EtOH	Etanol
h	Horas
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) orbital molecular más alto ocupado
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Orbital molecular más bajo desocupado
M	Metal
M-E	Enlace metal-elemento
Me	Metilo
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol

MTA	(Methanol to aromatics) metanol a compuestos aromáticos
MTG	(Methanol to gasoline) metanol a gasolina
MTO	(Methanol to olefins) metanol a olefinas
Nd.	No detectado
NPs	nanopartículas
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
psi	(pounds-force per square inch) libra-fuerza por pulgada cuadrada
RMN	Resonancia magnética nuclear
t	Tonelada
THF	Tetrahidrofurano
TOF	(Turn Over Frequency)
TON	(Turn Over Number)
$\eta$	Hapticidad
$\mu$	Ligante puente
$\kappa$	Hapticidad a un hetero átomo

## Índice

1. Introducción .....	1
2. Antecedentes .....	4
2.1. Características generales del CO <sub>2</sub> .....	5
2.1.1. Estructura y propiedades .....	5
2.1.2. Unión del dióxido de carbono a metales .....	6
2.2. Reactividad del CO <sub>2</sub> frente a metales de transición .....	7
2.3. Potenciales usos del CO <sub>2</sub> .....	9
2.4. Hidrogenación de CO <sub>2</sub> .....	11
2.4.1. Hidrogenación de CO <sub>2</sub> a sililformiato .....	12
2.4.2. Hidrogenación de CO <sub>2</sub> a MeOH .....	14
2.5. Inserción de CO <sub>2</sub> a alquenos .....	14
2.6. Reactividad de CO <sub>2</sub> estudiada en el grupo de investigación .....	16
2.7. Cúmulos .....	18
3. Objetivos .....	21
4. Hipótesis .....	23

5. Resultados y discusión .....	25
5.1. Activación de CO <sub>2</sub> con R <sub>3</sub> SiH .....	26
5.1.1. Optimización de las condiciones de reacción de activación de CO <sub>2</sub> con Et <sub>3</sub> SiH como fuente de hidrógeno y [Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ] como precursor catalítico .....	26
5.1.2. Pruebas de caracterización de reacción .....	30
5.1.3. Carga de precursor catalítico .....	33
5.1.4. Identificación de la especie catalítica .....	35
5.1.5. Obtención de formiato de potasio .....	38
5.1.6. Pruebas en agua .....	40
5.1.7. Activación de CO <sub>2</sub> con fenilsilano (PhSiH <sub>3</sub> ) .....	41
5.2. Inserción de CO <sub>2</sub> en estireno .....	43
6. Conclusiones .....	45
7. Sección experimental .....	48
7.1. Procedimiento para condensar el CO <sub>2</sub> dentro del matraz Schlenk...50	
7.2. Procedimiento para el estudio de tiempo de la reacción de activación de CO <sub>2</sub> con Et <sub>3</sub> SiH como fuente de hidrógeno y [Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ] como precursor catalítico .....	51

7.3.	Procedimiento para realizar pruebas en distintos disolventes en la reacción de activación de CO <sub>2</sub> con Et <sub>3</sub> SiH .....	51
7.4.	Procedimiento para la optimización de condiciones (presión de CO <sub>2</sub> , temperatura y tiempo) en la reacción de activación de la reacción de activación de CO <sub>2</sub> con Et <sub>3</sub> SiH .....	51
7.5.	Procedimiento para realizar las pruebas de caracterización de la reacción de activación de CO <sub>2</sub> con Et <sub>3</sub> SiH .....	52
7.6.	Procedimiento para preparar la muestra de catalizador para microscopía electrónica .....	52
7.7.	Procedimiento para realizar la prueba de identificación de la especie catalítica de la reacción de activación de CO <sub>2</sub> con Et <sub>3</sub> SiH .....	52
7.8.	Procedimiento para realizar las pruebas de inserción de CO <sub>2</sub> en estireno .....	53
8.	Anexos .....	54
9.	Referencias .....	66

# **1.Introducción.**

## 1. Introducción.

En los últimos años, la creciente concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, ocasionada principalmente por la quema de combustibles fósiles, es una problemática de interés tanto político como científico debido a que el dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero y las altas concentraciones de este en la atmósfera están relacionadas con el cambio climático.<sup>[1]</sup>

Pese a los esfuerzos de algunos gobiernos para reducir las emisiones de este gas a la atmósfera, esto no ha sido posible debido a la creciente necesidad humana de energéticos, y por el contrario anualmente se reportan concentraciones más altas de este gas en la atmósfera. Es por este motivo que el esfuerzo científico se centra en tomar medidas eficaces para tratar las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, y de esta manera producir combustibles y materiales de interés comercial.

Es posible que el uso de CO<sub>2</sub> como materia prima, no reduzca en forma importante su concentración en la atmósfera, pero es un recurso seguro, abundante, no tóxico, barato y renovable de C1, este gas puede sustituir reactivos nocivos como el CO y fosgeno.<sup>[2]</sup> Actualmente gran parte de los productos químicos industriales provienen de recursos fósiles como petróleo, carbón o gas natural, los cuales son limitados, por lo que se prevé que en un futuro el dióxido de carbono, será una de las fuentes de carbono más abundantes. Es por esto que mediante el uso de CO<sub>2</sub> como fuente de carbono se busca satisfacer la creciente demanda de energéticos y materiales, cerrando el ciclo de carbono antropogénico.

Sin embargo, la alta estabilidad termodinámica y baja reactividad del dióxido de carbono, hacen necesario el uso de catalizadores altamente activos, por lo tanto la investigación se ha centrado en el uso y desarrollo de catalizadores de alto rendimiento. En este caso el empleo de catalizadores heterogéneos no es viable, debido a que son requeridas altas temperaturas y presiones para lograr la conversión del dióxido de carbono, por otro lado los catalizadores homogéneos operan a condiciones más suaves. A pesar de las mejoras de los últimos años, los

costos de los catalizadores para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  siguen siendo demasiado altos para aplicaciones industriales.

De las posibles transformaciones de  $\text{CO}_2$  a productos químicos C1 o superior, las reacciones de mayor interés, en términos de balance energético, comportamiento del catalizador y su reutilización son: <sup>[2]</sup>

- Reducción de  $\text{CO}_2$  a CO
- Hidrogenación del  $\text{CO}_2$ , formando formiato, metanol o metano.
- Formación de policarbonato.

Las reacciones de hidrogenación son particularmente atractivas, debido a que los productos son significativamente más reactivos que el  $\text{CO}_2$ , y pueden ser utilizados como combustibles. Hoy en día la investigación en este tipo de activación del dióxido de carbono se centra en sustituir el  $\text{H}_{2(g)}$  (que es un reactivo no deseado debido a su alta reactividad), por fuentes alternativas de hidrógeno como hidruros. <sup>[3,4]</sup>

El uso principal del  $\text{CO}_2$  en la industria como materia prima, se centra en la producción de urea alrededor de 105 millones de toneladas de dióxido de carbono son utilizadas anualmente, seguido de ácido salicílico (90 000 t), carbonatos cíclicos (80 000 t) y carbonato de polipropileno (70 000 t). <sup>[5]</sup>

En este trabajo de tesis se presenta un estudio de la reactividad del dióxido de carbono utilizando hidruro de trietilsilano e hidruro de fenilsilano como fuentes alternativas de hidrógeno para llevar a cabo una hidrogenación del  $\text{CO}_2$ , empleando  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico de la reacción. También se presenta la reactividad del dióxido de carbono con un alqueno terminal en presencia del mismo precursor catalítico de rutenio.

## **2. Antecedentes.**

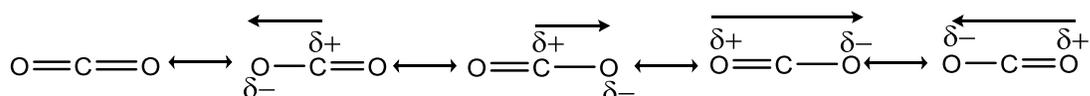
## 2. Antecedentes.

### 2.1. Características generales del CO<sub>2</sub>.

#### 2.1.1. Estructura y propiedades.

El dióxido de carbono es un gas incoloro, denso y poco reactivo. Forma parte de la composición de la tropósfera (capa de la atmósfera más próxima a la Tierra) actualmente en una proporción de 400 ppm. Su ciclo en la naturaleza está vinculado al del oxígeno. A presiones mayores a 5 atm y a una temperatura mayor de -56°C puede encontrarse en estado líquido. Es posible solidificarlo a una temperatura de -78.5°C y a 1 atm, al cual se le conoce comúnmente como hielo seco.<sup>[6]</sup>

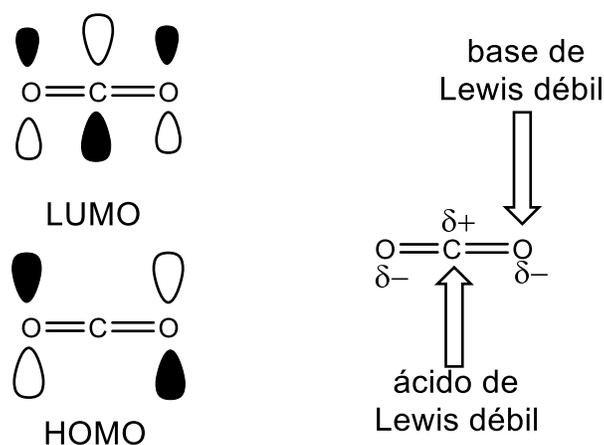
El dióxido de carbono es una molécula que posee gran estabilidad termodinámica y es cinéticamente inerte, con simetría D<sub>∞h</sub>, debido a esto pocas reacciones son termodinámicamente factibles. La molécula de CO<sub>2</sub> es una molécula triatómica lineal, el átomo de carbono posee hibridación sp, y la distancia del enlace carbono oxígeno es de 1.16 Å, el cual es más corto que el doble enlace C=O normal con hibridación sp<sup>2</sup> el átomo de carbono. Es una molécula no polar con 2 enlaces polares, esto debido a que la polarización de los enlaces es de igual magnitud pero en sentido opuesto por lo que se cancela el momento dipolo (Esquema 1).<sup>[1, 3]</sup>



**Esquema 1. Polarización de los enlaces del CO<sub>2</sub>.**

La diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el carbono conduce a una polarización negativa sobre los átomos de oxígeno y una carga parcial positiva en el átomo de carbono. El átomo carbono del CO<sub>2</sub> (orbital LUMO) posee un carácter de ácido de Lewis, y puede ser descrito como un electrófilo, mientras el orbital HOMO de los átomos de oxígeno actúa como una base débil de Lewis y es

descrito como un centro nucleofílico (Esquema 2). En su estado fundamental, el  $\text{CO}_2$  tiene dos conjuntos de orbitales  $\pi$  moleculares que son ortogonales. [10,11, 12]

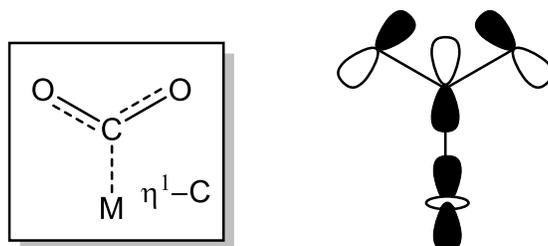


**Esquema 2. Propiedades del  $\text{CO}_2$  como ligante.**

### 2.1.2. Unión del dióxido de carbono a metales.

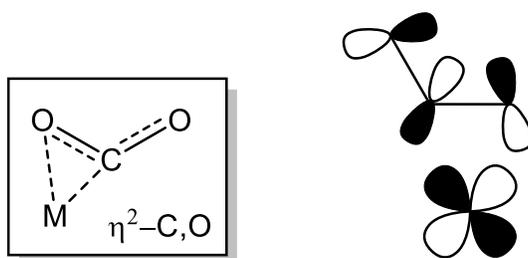
Inicialmente se consideraba al  $\text{CO}_2$  como un ligante pobre, pero actualmente se conocen varias formas de coordinación del dióxido de carbono a un centro metálico. Como se mencionó con anterioridad el átomo de carbono tiene carácter de ácido de Lewis, lo cual se describe como un centro electrofílico, mientras los oxígenos se describen como centros nucleofílicos.

Existen cuatro formas básicas de coordinación del  $\text{CO}_2$  a un centro metálico. Para el modo de coordinación  $\eta^1\text{-C}$  hay una fuerte transferencia de carga entre el orbital  $d_z^2$  y el orbital LUMO  $\pi^*$  del  $\text{CO}_2$  (Esquema 3), este modo de coordinación se prefiere con metales ricos en electrones. [4, 7, 12,13]



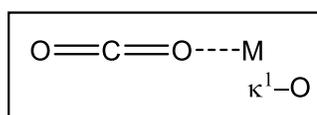
**Esquema 3. Coordinación  $\eta^1\text{-C}$ .**

En el modo de coordinación  $\eta^2\text{-C,O}$  hay una interacción con el doble enlace  $\text{C=O}$ , que interacciona con un orbital d vacante del centro metálico, y el orbital HOMO del  $\text{CO}_2$ , también hay una transferencia simultánea de electrones  $\sigma$  del metal al orbital LUMO del  $\text{CO}_2$  (retrodonación), esta interacción del dióxido de carbono a un centro metálico es la más común y se conoce como “*side-on*” (Esquema 4).

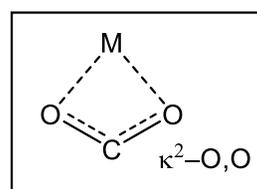


**Esquema 4. Coordinación “*side-on*”**

El modo de coordinación  $\kappa^1\text{-O}$  prefiere centros metálicos deficientes de electrones, (Esquema 5), y la molécula de  $\text{CO}_2$  puede permanecer lineal. En el modo de coordinación  $\kappa^2\text{-O,O}$  puede ser descrito como un metal carboxilato con un enlace iónico  $\text{M}^+\text{CO}_2^-$  (Esquema 6), y es encontrado a menudo con un metal alcalino o alcalinotérreo, o cuando es adsorbido el  $\text{CO}_2$  en superficies metálicas.



**Esquema 5.**

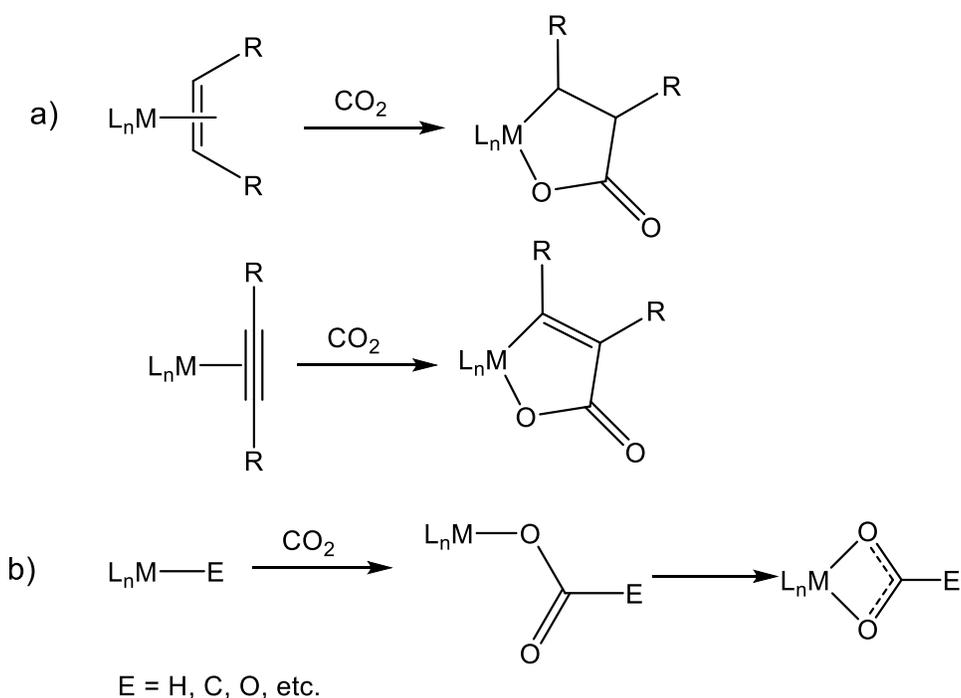


**Esquema 6.**

## 2.2. Reactividad del $\text{CO}_2$ frente a metales de transición.

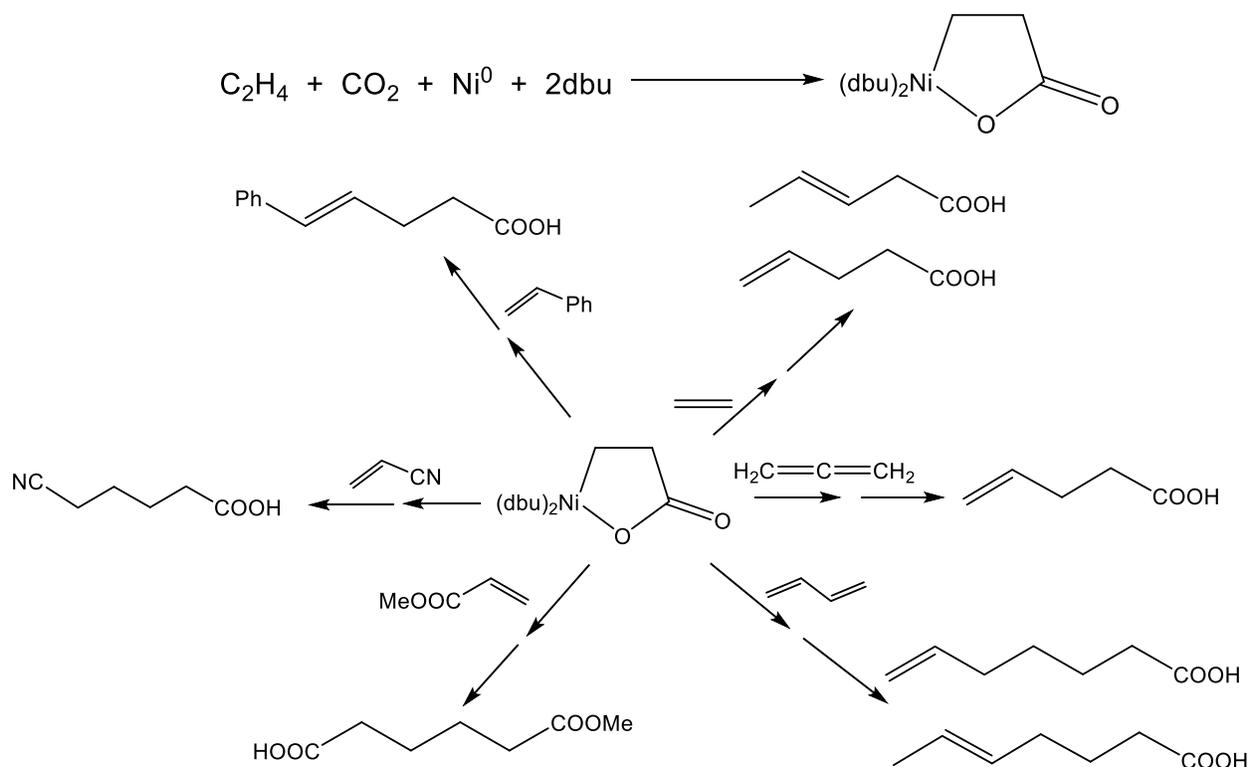
La coordinación del dióxido de carbono a metales de transición es ampliamente usada para la funcionalización de este gas, debido a que al coordinarse se disminuye la energía de activación requerida para llevar a cabo una reacción de esta molécula.<sup>[11, 13]</sup>

La reactividad del CO<sub>2</sub> con metales de transición, ha sido ampliamente estudiada tanto de manera experimental como teórica, existen numerosos reportes en los que el dióxido de carbono se coordina directamente a un centro metálico con ligantes. Para este tipo de coordinación existen dos rutas generales (Esquema 7): a) en la que el ligante es una olefina o alquino, y b) la inserción del CO<sub>2</sub> en un enlace metal – elemento (M-E) en esta ruta dependiendo de los correactantes, da lugar a diferentes productos de transformación, tales como carboxilatos, ésteres o carbonatos. Generalmente se utilizan metales de transición tardía (d<sup>8</sup>-d<sup>10</sup>: Fe<sup>0</sup>, Rh<sup>I</sup>, Ni<sup>0</sup>, Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>II</sup>), debido a la basicidad de dichos metales que les permite unirse a ligantes débiles como el CO<sub>2</sub> mediante retrodonación. [14, 15]



**Esquema 5. Reacciones básica para la utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima C1 con reactivos organometálicos.**

La reacción de acoplamiento oxidativo se define como una reacción entre el centro metálico (M), el CO<sub>2</sub> y un compuesto insaturado para la formación de un metaloheterociclo en proporciones estequiométricas. Se ha observado que generalmente el oxígeno del CO<sub>2</sub> se enlaza al metal y no al átomo de carbono del enlace M-C. Los complejos de metales de transición que experimentan este tipo de reacción se caracterizan por ser ricos en electrones, por lo que es necesario el uso de centros metálicos en bajos estados de oxidación y ligantes muy donadores de densidad electrónica (Esquema 8).<sup>[16]</sup>

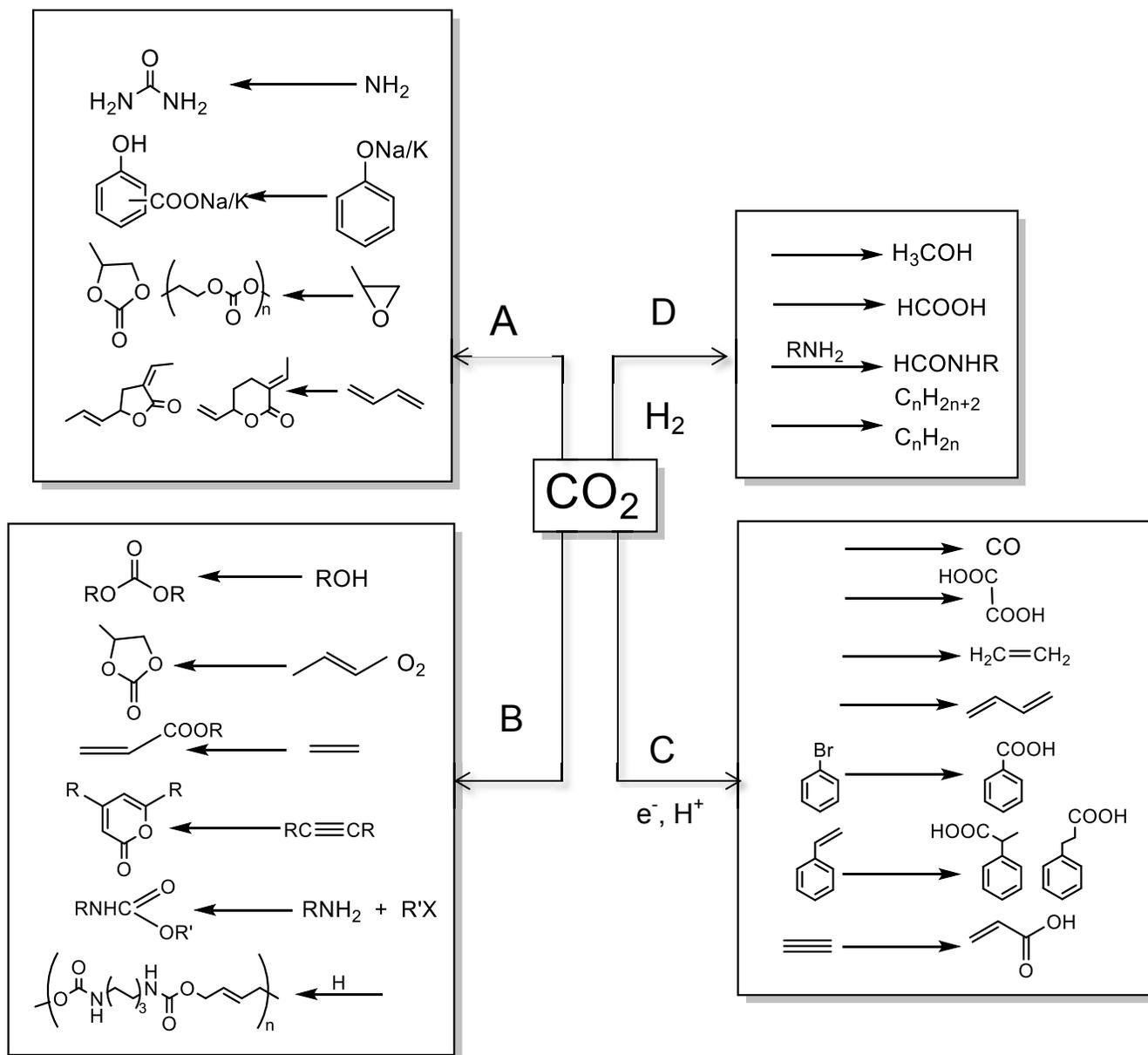


**Esquema 6. Reacción de acoplamiento oxidativo con diversos sustratos insaturados.**

### 2.3. Potenciales usos del CO<sub>2</sub>.

Algunos de los usos potenciales de CO<sub>2</sub> en aplicaciones químicas se muestran en el Esquema 9, donde algunos de los productos (carboxilatos, carbonatos y carbamatos como se muestra en las rutas A y B) son obtenidos mediante la

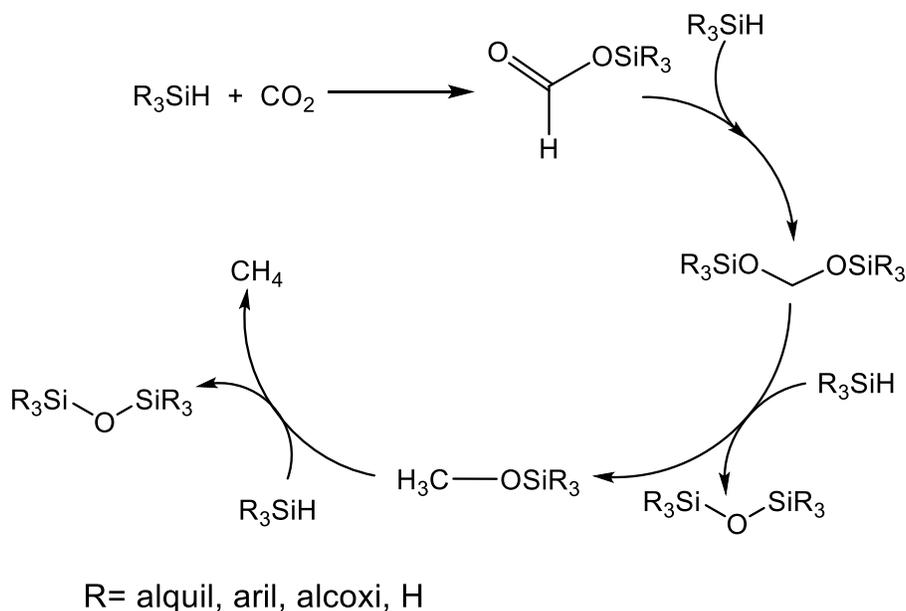
incorporación total del CO<sub>2</sub>. Estas reacciones llevan a productos los cuales no pueden ser utilizados como combustible y se realiza a temperatura ambiente o menor. En las rutas C y D se observan procesos de reducción de CO<sub>2</sub> a moléculas C1 y Cn, esto requiere un alto aporte de energía. [4]



Esquema 9. Posibles aplicaciones de CO<sub>2</sub> en síntesis orgánica.

## 2.4. Hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

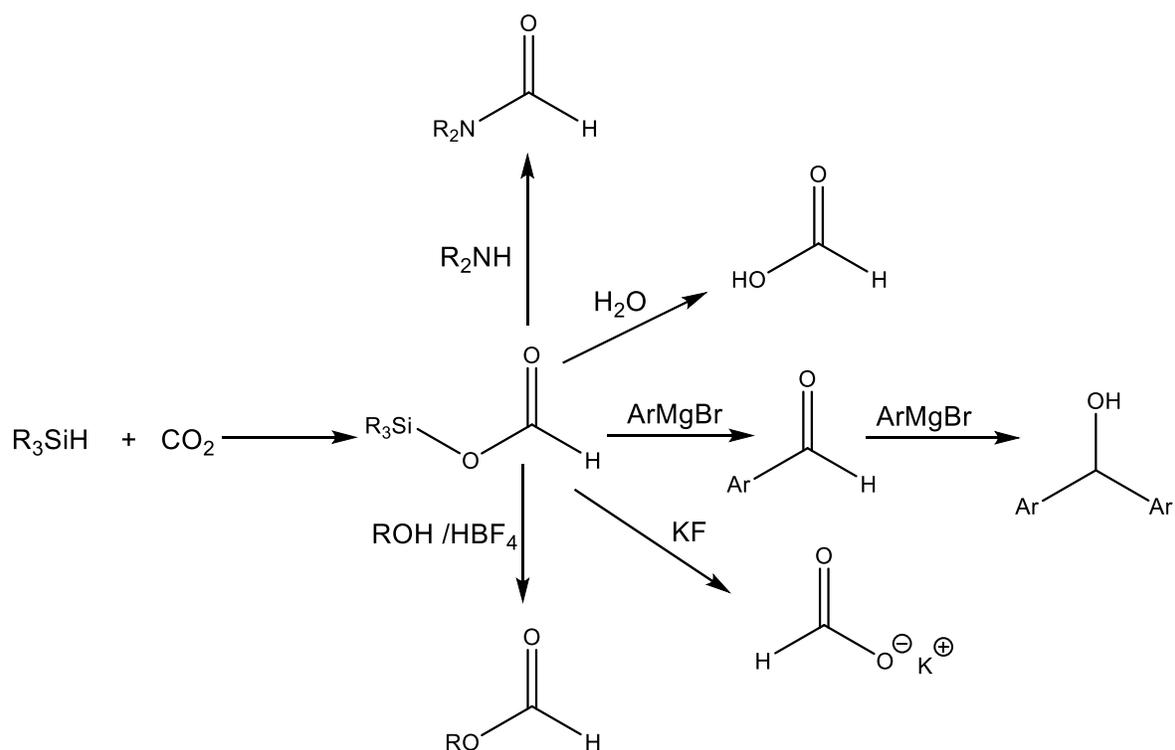
La hidrogenación directa de CO<sub>2</sub> a HCOOH es una reacción endotérmica.<sup>[3]</sup> Por este motivo, se utiliza una base de Lewis para favorecer la termodinámica de la reacción por transferencia de protones. Los productos obtenidos son formiatos, aductos de ácido fórmico- base, así como formiatos de alquilo en presencia de alcoholes y formamidas mediante el uso de aminas primarias o secundarias. Gran parte de las hidrogenaciones de CO<sub>2</sub> se llevan a cabo con H<sub>2(g)</sub> como fuente de hidrógeno, pero este es una materia prima poco deseada debido a su alta reactividad y difícil manipulación, por este motivo se buscan fuentes alternativas de hidrógeno como es el caso de hidruros de silanos (R<sub>3</sub>SiH), estos también son ampliamente utilizados debido a la alta afinidad entre el átomo de silicio y el de oxígeno y el enlace Si-H se activa fácilmente para dar un hidruro activo.<sup>[3, 17-19]</sup> Existen cuatro pasos consecutivos de hidrogenación del CO<sub>2</sub> (Esquema 10), siendo el producto final metano, generándose dos equivalentes de disiloxano.<sup>[8, 9, 21]</sup>



**Esquema 10. Ruta propuesta de la reducción de CO<sub>2</sub>.**<sup>[8]</sup>

### 2.4.1. Hidrogenación de CO<sub>2</sub> a sililformiato.

El sililformiato obtenido de la primera reducción del CO<sub>2</sub> con silanos puede ser fácilmente hidrolizado para obtener ácido fórmico, sin embargo este proceso no es eficiente para lograr la reducción de CO<sub>2</sub> a ácido fórmico mediante el uso de H<sub>2(g)</sub>. Pero el uso de otros nucleófilos como aminas o reactivos de Grignard ofrecen nuevas rutas de síntesis hacia una gran cantidad de productos (Esquema 11).<sup>[3,20,22]</sup>

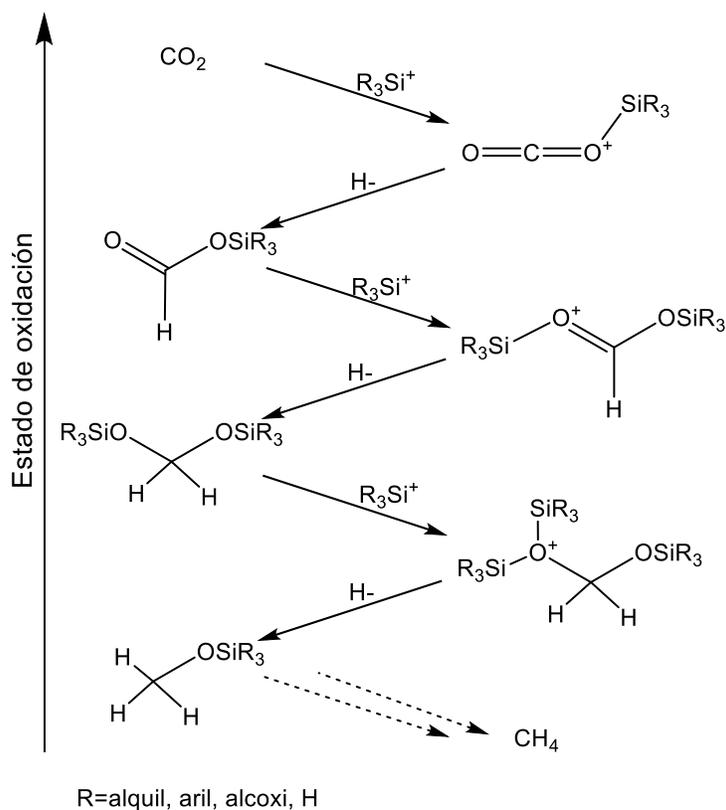


**Esquema 11. Reducción de CO<sub>2</sub> a sililformiato y posibles aplicaciones.**

Mediante el uso de aminas primarias y secundarias es posible obtener amidas, los cuales son productos de gran interés en la industria farmacéutica y producción de nailon. Como se mencionó con anterioridad, la reducción de CO<sub>2</sub> a ácido fórmico mediante el uso de R<sub>3</sub>SiH, no es competente con otros métodos de reducción de CO<sub>2</sub>, ni con la producción de este nivel industrial, el cual se produce a partir de hidróxido de sodio y monóxido de carbono, para obtener formiato sódico, y

posteriormente este se acidifica para obtener el ácido fórmico, este producto es muy utilizado en la industria textil. Mediante la adición del reactivo de Grignard correspondiente se obtienen aldehídos o alcoholes secundarios. Con la adición de KF se obtiene formiato de potasio el cual es muy utilizado como materia prima en síntesis orgánica, con notables ventajas sobre el sililformiato, ya que este es un sólido blanco, muy soluble en agua y no se hidroliza con facilidad (Esquema 11). En presencia de alcoholes se obtiene el formiato de alquilo.

La reducción de  $\text{CO}_2$  utilizando silanos ha sido ampliamente estudiada. Del estudio de esta reactividad se ha observado la importancia de los hidruros de silano no solo como donadores de hidrógeno, sino también como ácidos de Lewis. Ya que una vez que el hidruro se ha enlazado al centro metálico, la fracción  $\text{R}_3\text{Si}^+$  generada actúa como ácido de Lewis para polarizar el enlace  $\text{C}=\text{O}$  del dióxido de carbono, favoreciendo de esta manera su activación (Esquema 12).<sup>[38]</sup>



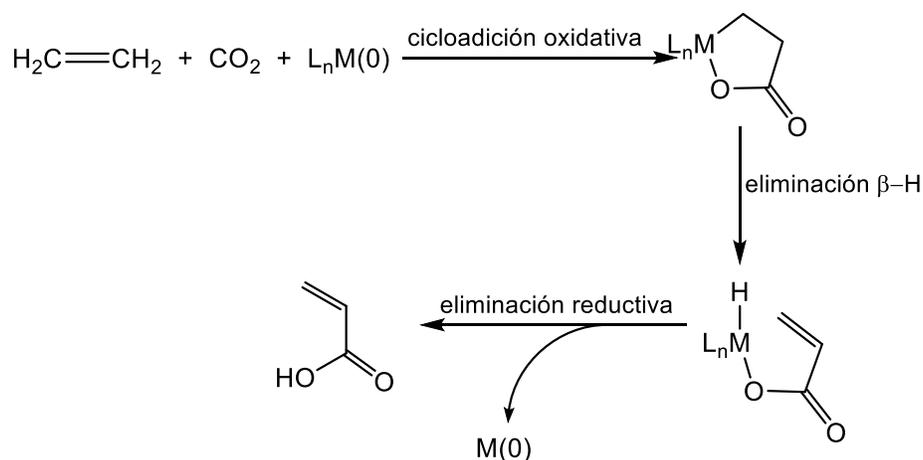
**Esquema 12. Reducción de  $\text{CO}_2$  en presencia de hidruro de silano.**

#### **2.4.2. Hidrogenación de CO<sub>2</sub> a MeOH**

En la búsqueda de fuentes alternativas de combustibles y medios de almacenamiento de energía, el metanol es considerado un alternativa por varias buenas razones. En primer lugar se puede deshidrogenar para dar H<sub>2</sub>, por lo que puede servir como soporte de almacenamiento de hidrógeno. <sup>[23, 24]</sup> En segundo lugar, el MeOH tiene un alto contenido de energía 22.7 MJ/Kg, por lo que es adecuado para el almacenamiento de energía (CH<sub>4</sub>: 24.3 MJ/Kg). <sup>[25]</sup> Puede ser utilizado como combustible líquido, o puede ser convertido a gasolina (proceso MTG por sus siglas en inglés). Por último, el metanol es una materia prima valiosa, ya que puede ser transformado en etileno o propileno en el proceso MTO (metanol a olefinas), o a compuestos aromáticos en el proceso MTA (metanol a compuestos aromáticos) mediante el uso de zeolitas. Por lo tanto, el metanol abarca todos los productos químicos básicos importantes para una amplia gama de productos. <sup>[25, 26]</sup>

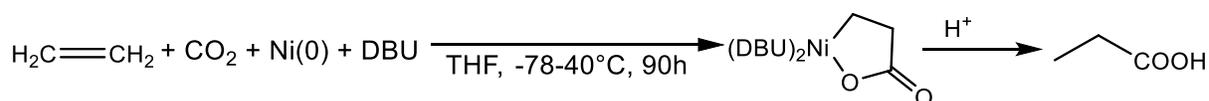
#### **2.5. Inserción de CO<sub>2</sub> a alquenos.**

El ácido acrílico y sus derivados son altamente requeridos a gran escala como intermediario en la producción de polímeros (Esquema 13), <sup>[27, 28]</sup> en este proceso la transformación típica se realiza a través de una cicloadición oxidativa del doble enlace C=C con CO<sub>2</sub>, utilizando un centro metálico bajo valente como níquel y hierro, formándose metalactonas de 5 miembros, seguido de una β eliminación, finalmente el ácido acrílico, es obtenido mediante una eliminación reductiva, recuperando de esta manera el metal activo concluyendo así con el ciclo catalítico. <sup>[29]</sup>



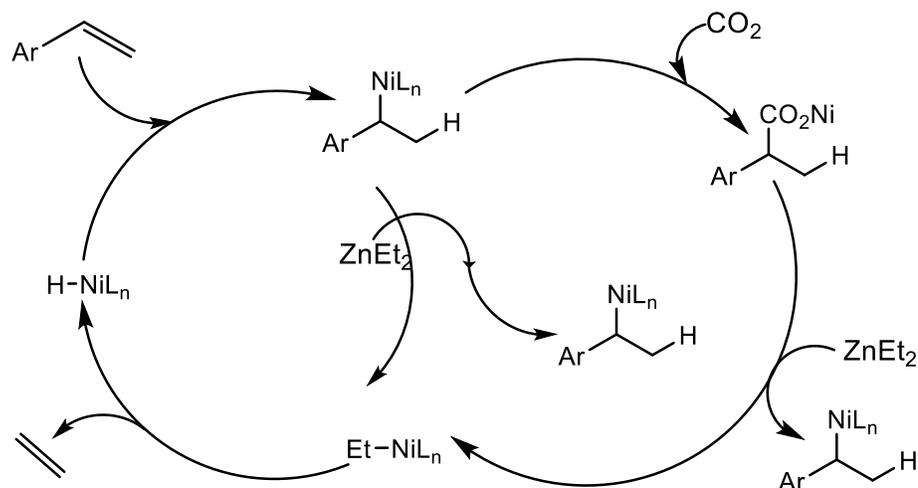
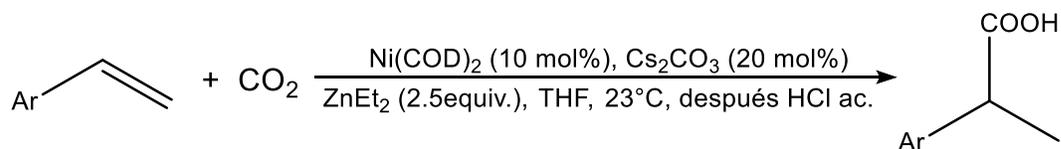
### Esquema 13. Obtención de ácido acrílico a partir de CO<sub>2</sub> y etileno.

Por otro lado, la carboxilación de alquenos usando CO<sub>2</sub> ha surgido recientemente como una alternativa prometedora y directa para la síntesis de derivados de ácido acrílico. La primera carboxilación con CO<sub>2</sub> fue reportada por Lapidus en 1978, en presencia del catalizador de Wilkinson.<sup>[30]</sup> Posteriormente Hoberg et al. reportaron una reacción estequiométrica entre varios alquenos y CO<sub>2</sub>, utilizando níquel/DBU y hierro/PET<sub>3</sub><sup>[33,31]</sup> (Esquema 14).



### Esquema 14. Carboxilación de alquenos usando CO<sub>2</sub>.

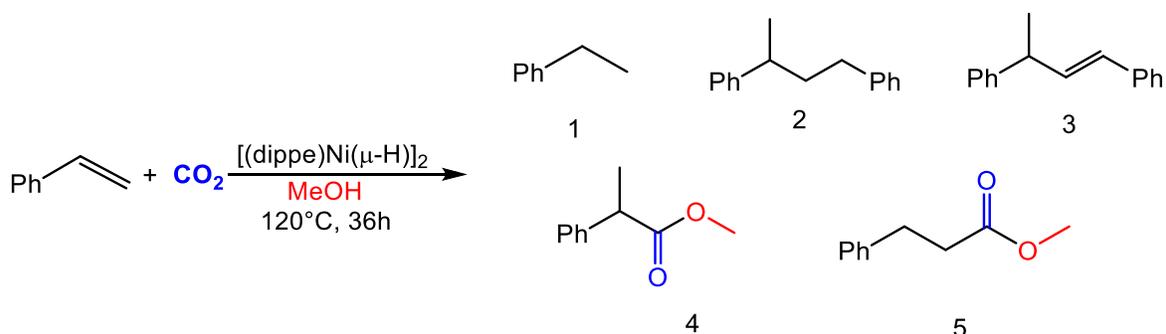
Un método alternativo para regenerar el catalizador de níquel puede recurrirse a una reacción de transmetalación, utilizando cuantitativamente un reactivo organometálico como organozinc. La carboxilación reductiva con estireno y CO<sub>2</sub> se realiza catalíticamente en condiciones suaves (Esquema 15).<sup>[3]</sup>



**Esquema 15. Carboxilación reductiva de alquenos con  $\text{CO}_2$  catalizada con  $\text{Ni(COD)}_2$ .<sup>[3]</sup>**

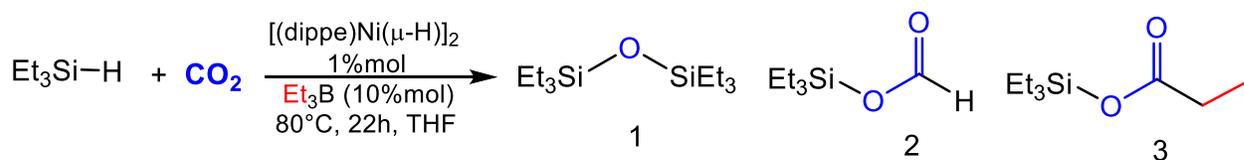
## 2.6. Reactividad de $\text{CO}_2$ estudiada en el grupo de investigación.

En el grupo de investigación se ha llevado a cabo un estudio muy amplio de la reactividad de  $\text{CO}_2$  en presencia de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  ( $\text{dippe}$ =1,2-bis-(diisopropilfosfino)etano) como catalizador, logrando la hidroesterificación reductiva de alquenos terminales como estireno<sup>[32]</sup> (Esquema 16), hidrosililación del  $\text{CO}_2$  utilizando  $\text{Et}_3\text{SiH}$  como fuente de hidrógeno y  $\text{Et}_3\text{B}$  como ácido de Lewis para favorecer la polarización del enlace Si-H formando hidruros<sup>[33]</sup> (Esquema 17), también se ha estudiado la reactividad de  $\text{CO}_2$  en presencia de un reductor fuerte como  $\text{PhSiH}_3$  y aminas primarias<sup>[34]</sup> (Esquema 18) y la activación del dióxido de carbono utilizando alquinos<sup>[35]</sup> (Esquema 19).



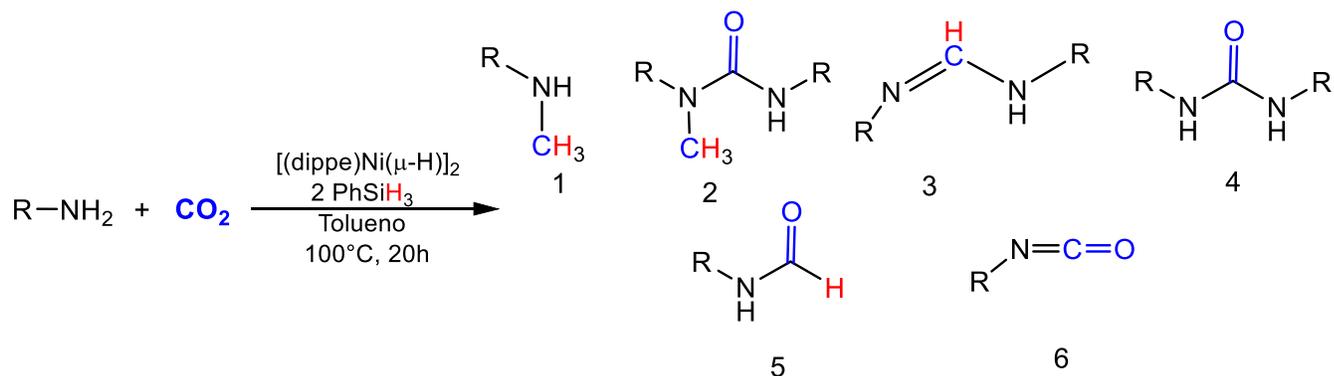
**Esquema 16. Reactividad general de hidroesterificación.**<sup>[32]</sup>

En dicha reacción de esterificación de alquenos en presencia de metanol el  $\text{CO}_2$  como fuente de carbono C1, siendo los productos 4 y 5 los productos de activación de  $\text{CO}_2$ , como se puede observar en el esquema anterior el carbonilo es obtenido de la activación del  $\text{CO}_2$ , y el fragmento  $\text{O-CH}_3$  viene del metanol, el cual es utilizado en la reacción como disolvente.



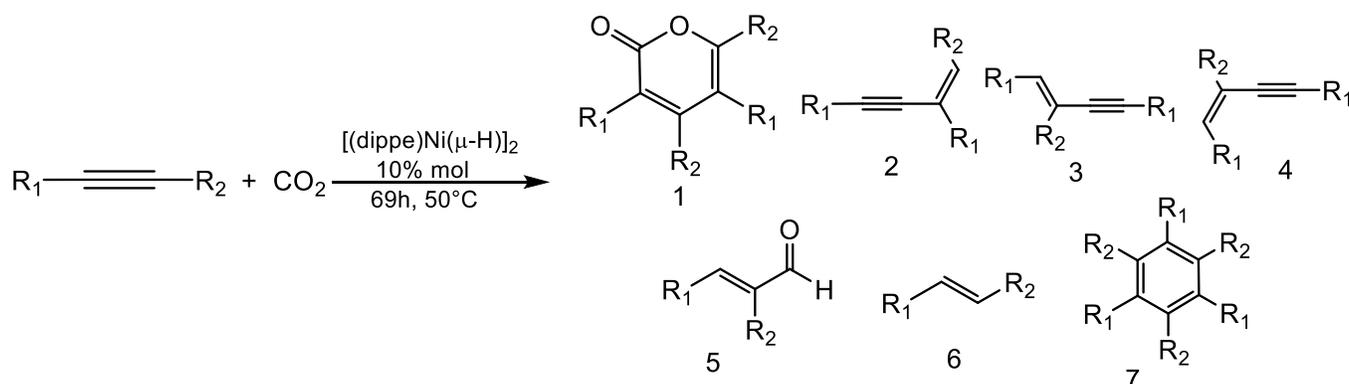
**Esquema 17. Hidrosililación de  $\text{CO}_2$ .**<sup>[33]</sup>

El producto principal en el caso de la reacción de hidrosililación es el 2 el cual es obtenido con buen rendimiento, cercano al 90%.



**Esquema 18. Reactividad de  $\text{CO}_2$  y  $\text{PhSiH}_3$  en presencia de aminas primarias.**<sup>[34]</sup>

De la reactividad ente el CO<sub>2</sub> y PhSiH<sub>3</sub> (Esquema 18) (el cual es un reductor fuerte con respecto al Et<sub>3</sub>SiH utilizado anteriormente) en presencia de aminas primarias, todos los productos obtenidos son productos de activación de CO<sub>2</sub>, en los productos 1 y 2 se observa una mayor reducción de CO<sub>2</sub> a metilo, a diferencia de los productos 4, 6 y el carbonilo del producto 2, que no son productos de reducción de CO<sub>2</sub>, pero si de activación de este.



**Esquema 19. Reacción general de activación de CO<sub>2</sub> con alquinos.**<sup>[35]</sup>

La reactividad del CO<sub>2</sub> fue estudiada y optimizada con fenilacetileno (Esquema 19). Una vez obtenidas las condiciones óptimas de reacción, fueron realizadas pruebas con distintos alquinos. Como se puede observar en el esquema anterior el producto de activación de CO<sub>2</sub> es el 1, y la mejor conversión al producto deseado (producto 1) se da cuando se utiliza 4-etiniltolueno, obteniendo una conversión cercana al 90%.

## 2.7. Cúmulos.

Los cúmulos con metales de transición pueden ser definidos como:

Un cúmulo es una molécula que posee tres o más átomos metálicos conectados directamente entre sí por enlaces directos metal-metal.<sup>[37]</sup>

Una característica común de los cúmulos de metales de transición temprana es que interactúan con ligandos donadores π, y por tanto estos cúmulos se

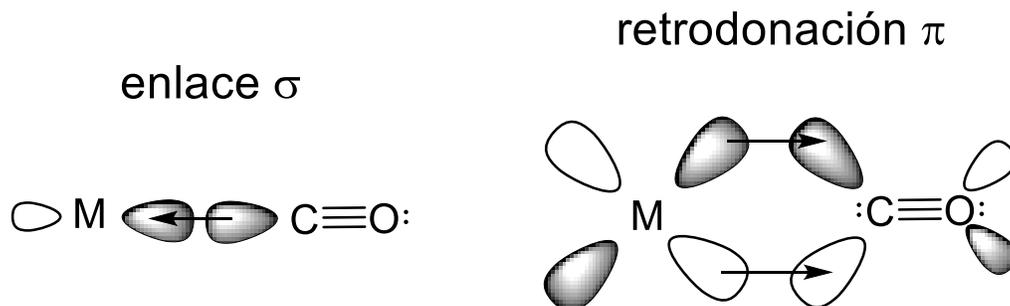
denominan cúmulos donadores  $\pi$  o cúmulos de alto estado de oxidación, ya que los metales están en alto estado de oxidación. Los metales de transición de los grupos 7-10 forman cúmulos con ligantes aceptores  $\pi$  como los carbonilos. Los metales se encuentran en un bajo estado de oxidación por lo que se denominan cúmulos aceptores  $\pi$  o cúmulos en bajo estado de oxidación.<sup>[37]</sup> Los cúmulos de alta nuclearidad tienden a ser de color oscuro en comparación con cúmulos más pequeños.

Se han dedicado muchos esfuerzos para establecer la estructura de los cúmulos trinucleares  $[M_3(CO)_{12}]$  ( $M = Fe, Ru$  y  $Os$ ) y especies mixtas  $[M_2M'(CO)_{12}]$ , para lo cual se han preparado todas las combinaciones posibles y caracterizado. La estructura de  $[Fe_3(CO)_{12}]$  difiere de las de  $[Ru_3(CO)_{12}]$  y  $[Os_3(CO)_{12}]$  que son iguales. En las últimas dos especies los ligantes carbonilo son terminales, y cada centro metálico está unido a cada carbonilo. La estructura en estado sólido del  $[Fe_3(CO)_{12}]$  contiene dos ligantes CO puente a lo largo de un enlace Fe-Fe.

Los cúmulos de metales de transición en bajo estado de oxidación se encuentran estabilizados por los ligantes. Los ligantes más comunes son: monóxido de carbono (CO), fosfinas, óxido nítrico, hidruros, alcanos, alquenos, ciclopentadienilos y arenos.

El monóxido de carbono es quizás el ligante más importante en los cúmulos de metales de transición. Este ligante presenta una amplia gama de modos de enlace y posee una importante propiedad para estabilizar los metales con bajo estado de oxidación, por lo que significa que un número relativamente grande puede rodear al cúmulo metálico. El enlace entre el metal y el monóxido de carbono casi siempre se lleva a cabo a través del átomo de carbono y tiene dos componentes (Esquema 20):

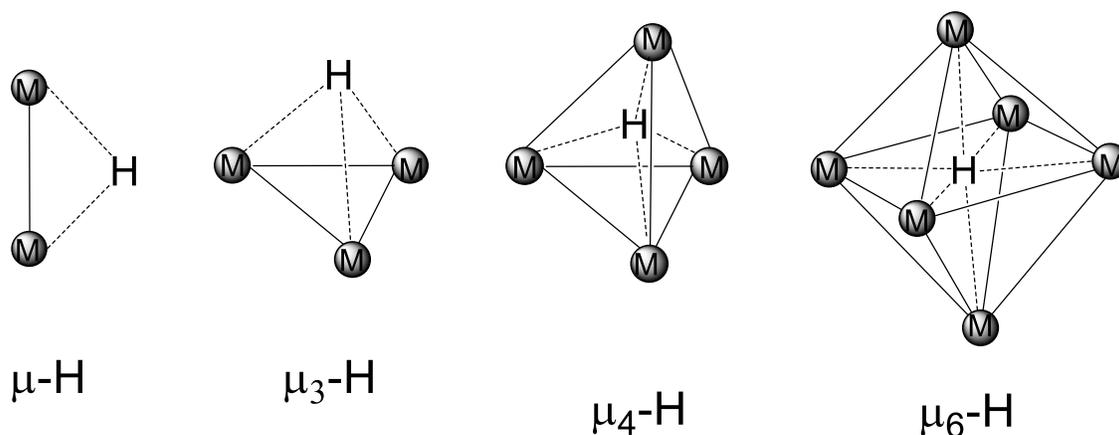
- i. Donación del par solitario de electrones del átomo de carbono al orbital d vacío, formando un enlace  $\sigma$
- ii. Retrodonación entre el orbital d lleno del metal al orbital  $\pi^*$  del monóxido de carbono.



**Esquema 20: componentes del enlace M-CO**

El monóxido de carbono es un donador  $\sigma$  demasiado pobre. A pesar de esto es un buen ligante debido a la retrodonación, la densidad electrónica en el orbital  $\pi^*$  aumenta la capacidad del CO a donar densidad electrónica al metal, que a su vez aumenta de nuevo la donación y así sucesivamente. Los componentes  $\sigma$  y  $\pi$  funcionan cooperativamente y este tipo de unión se denomina sinérgica.

Los átomos de hidrógeno son también ligantes comunes en los cúmulos metálicos, y se pueden enlazar a los cúmulos de diferentes maneras. Los ligantes hidruros pueden unirse de manera terminal, como hidruro puente ( $\mu$ -H es el más común) y por una cara ( $\mu_3$ -H). También pueden ocupar sitios de coordinación intersticiales (tetraédrico  $\mu_4$ -H u octaédrico  $\mu_6$ -H) como se observa en el Esquema 21.



**Esquema 21. Modos de coordinación de los hidruros con metales.**

### **3. Objetivos.**

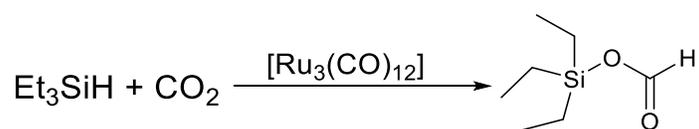
### 3. Objetivos.

- Utilizando  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico, favorecer la activación de los enlaces C=O del  $\text{CO}_2$  en niveles catalíticos.
- Identificar la especie catalítica y los intermediarios involucrados en el proceso de activación de  $\text{CO}_2$ .
- A partir de hidruro de trietilsilano como fuente de hidruros activar el enlace C=O del dióxido de carbono para formar el sililformiato correspondiente.
- Insertar dióxido de carbono en alquenos terminales y lineales.
- Encontrar las condiciones de reacción óptimas para la activación de  $\text{CO}_2$  como son el disolvente, la temperatura, la presión y el tiempo.
- Realizar pruebas de caracterización de la reacción, como homogeneidad, blanco del catalizador, y caracterizar los productos de reacción.

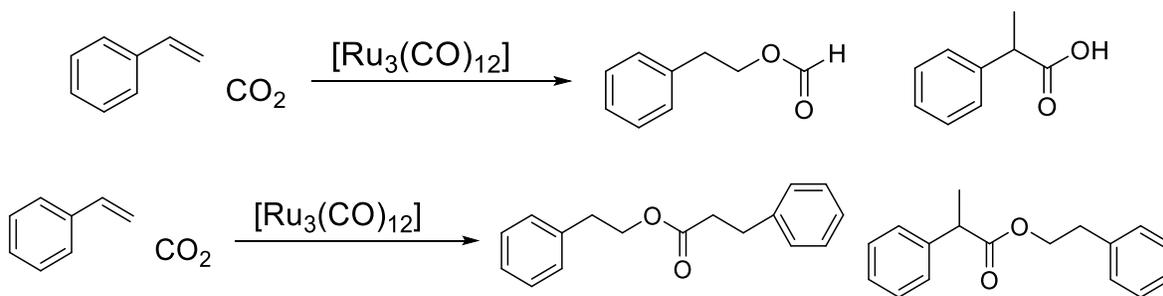
## **4. Hipótesis.**

#### 4. Hipótesis.

Mediante el uso de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico, se favorecerá la activación de  $\text{CO}_2$ , obteniendo como productos la reducción del  $\text{CO}_2$  formando sililformiato (Esquema 22), y la inserción de este en alquenos formando esteres o ácidos carboxílicos (Esquema 23).



**Esquema 22. Activación de  $\text{CO}_2$  en presencia de trietilsilano utilizando  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico.**



**Esquema 23. Activación de  $\text{CO}_2$  en presencia de estireno utilizando  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico.**

## **5. Resultados y discusión.**

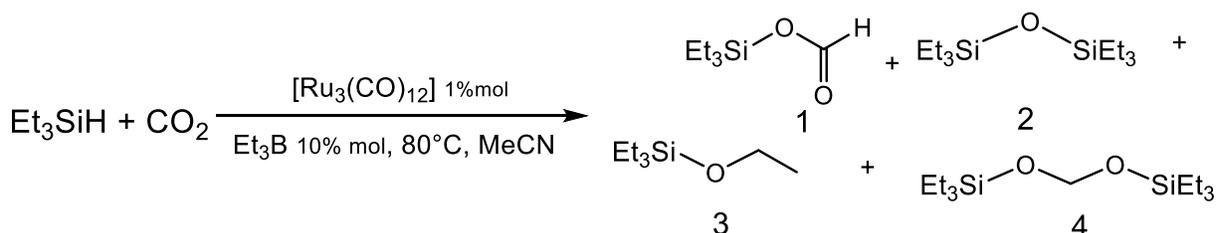
## 5. Resultados y discusión.

### 5.1. Activación de CO<sub>2</sub> con R<sub>3</sub>SiH.

#### 5.1.1. Optimización de las condiciones de reacción de activación de CO<sub>2</sub> con Et<sub>3</sub>SiH como fuente de hidrógeno y [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] como precursor catalítico.

La optimización de la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> en presencia de trietilsilano y [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] se llevó a cabo mediante la variación de condiciones tales como presión, temperatura, tiempo de reacción y disolvente.

Inicialmente se realizó un estudio del tiempo de reacción (Esquema 24), haciendo un seguimiento de la evolución de la reacción mediante cromatografía de gases acoplada a masas. Como se observa en la Tabla 1, a 49 horas de reacción hay un 99% de conversión de materia prima.

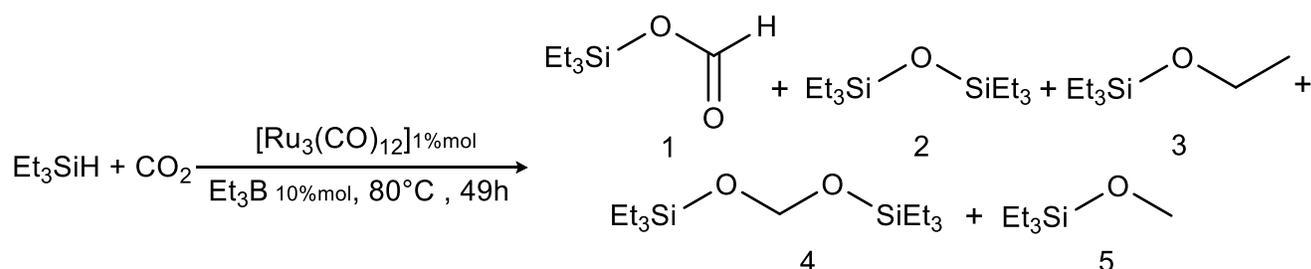


**Esquema 24.** Estudio del tiempo de reacción de reducción de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 1.** Estudio del tiempo de reacción de reducción de CO<sub>2</sub>.

Tiempo (h)	Conversión (%)				
	1	2	3	4	Total
1	Nd	12	Nd	Nd	12
25	18	19	2	Nd	39
49	64	27	2	1	99

Una vez establecido el tiempo de reacción se realizaron pruebas en distintos disolventes, con el fin de determinar el disolvente en el cual la reacción se lleva a cabo mejor (Esquema 25), como se observa en la tabla 2 el disolvente en el que la reacción da mejores rendimientos es acetonitrilo.



**Esquema 25. Pruebas en distintos disolventes.**

**Tabla 2. Pruebas en distintos disolventes**

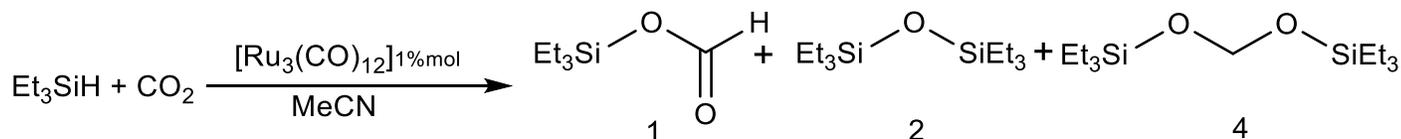
Disolvente	Conversión (%)					Total
	1	2	3	4	5	
<b>MeOH</b>	Nd	6	Nd	Nd	93	99
<b>Tolueno</b>	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	0
<b>MeCN</b>	15	55	5	14	Nd	89

Como se observa en la tabla, usando como disolvente tolueno no hay conversión de materia prima a producto, y cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de metanol el producto principal es el 5, el cual es el producto de reacción entre metanol y trietilsilano.

En los esquemas 24 y 25 se observa el producto de reacción (3) entre la materia prima ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) y  $\text{Et}_3\text{B}$ . El trietilborano es utilizado como cocatalizador, el cual al ser un ácido de Lewis favorece el rompimiento del enlace Si-H, facilitando la



reacción (Esquema 27) son 48 horas, 80 °C y 100psi de CO<sub>2</sub>, ya que a estas condiciones de reacción se obtiene 99% de conversión de materia prima de lo cual 87% es sililformiato.



**Esquema 27. Optimización de la reacción a distintos tiempos, temperaturas y presiones.**

**Tabla 4. Optimización de la reacción a distintos tiempos, temperaturas y presiones.**

Entrada	Condiciones			Conversión (%)			
	Tiempo (h)	Presión (psi)	Temperatura (°C)	1	2	4	Total
1	25	500	80	43	14	15	72
2	48	500	80	47	16	30	93
3	48	100	80	87	9	3	99
4	48	50	80	60	17	15	92
5	48	100	60	12	8	2	22
6	48	200	100	69	22	6	97
7	48	500	80	56	18	13	87
8	48	500	100	74	18	6	98

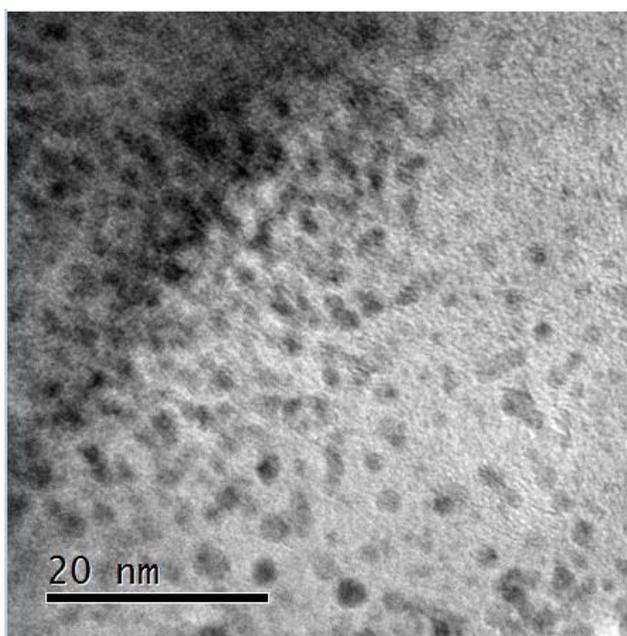




**Tabla 6. Prueba de homogeneidad (CS<sub>2</sub>).**

Equivalentes de CS <sub>2</sub> con respecto a Ru.	Conversión (%)				
	1	2	4	5	Total
Sin CS <sub>2</sub>	87	9	3	Nd	99
5 eq.	3	48	31	6	88
1 eq.	Nd	57	42	Nd	99

Adicionalmente a estas pruebas, se hicieron estudios por microscopía electrónica, una vez terminada la reacción, con la finalidad de saber si existe formación de nanopartículas en el medio de reacción (Figura 1).



**Figura 7. Microscopía del catalizador después de ser llevada a cabo la reacción.**

En la microscopía se puede observar la formación de nanopartículas. Sin embargo, aunque existe formación de éstas, las NPs no tienen actividad en la

reacción de reducción de CO<sub>2</sub> con Et<sub>3</sub>SiH, ya que como quedó demostrado en la prueba de la gota de mercurio esta reacción se lleva a cabo vía homogénea.

### 5.1.3. Carga de precursor catalítico.

Se varió la carga de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] en la reacción para conocer la carga de precursor catalítico mínima necesaria para llevar a cabo la reacción. Adicionalmente, para conocer la eficiencia de la catálisis, se obtuvieron los valores de TON (Turn Over Number) y TOF (Turn Over Frequency) obtenidos con las ecuaciones 1 y 2.

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{sus.}}}{n_{\text{cat.}}}$$

Donde:

$n_{\text{sus.}}$  = moles de sustrato

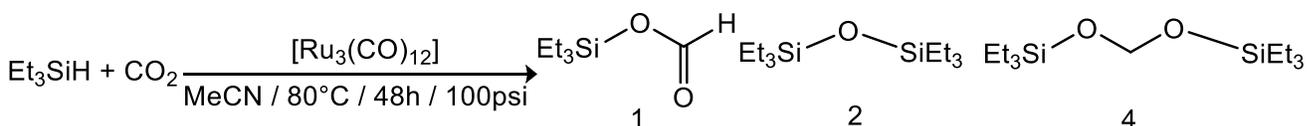
$n_{\text{cat}}$  = moles de catalizador

#### Ecuación 1. Cálculo de TON.

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{\text{tiempo}}$$

#### Ecuación 2. Cálculo de TOF.

Como se observa en la tabla 7, la carga de precursor catalítico se disminuyó hasta 0.01% mol obteniendo un TON de 9 000 y un TOF de 187(h<sup>-1</sup>).



**Esquema 30. Carga de precursor catalítico.**

**Tabla 7. Carga de precursor catalítico.**

<b>[Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (%mol)</b>	<b>Conversión (%)</b>				<b>TON:1</b>	<b>TOF:1 (h<sup>-1</sup>)</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>Total</b>		
<b>1</b>	87	9	3	99	87	1.8
<b>0.5</b>	71	17	10	98	131	2.7
<b>0.08</b>	93	4	1	98	1084	22.6
<b>0.05</b>	90	8	1	99	1790	37
<b>0.01</b>	90	9	Nd	99	9000	187

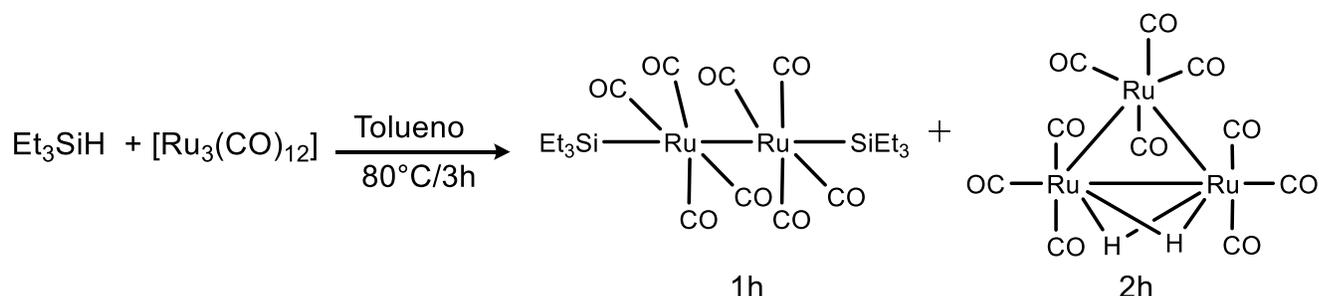
Estos resultados fueron comparados con la actividad de otros catalizadores de rutenio en la misma reacción reportados en la literatura. Como se observa en la tabla 8, el [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] es el precursor catalítico que presenta la mayor actividad en la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> a sililformiato.

**Tabla 8. Comparación de la actividad del  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  con otros precursores catalíticos de Ru.<sup>[44]</sup>**

Precursor catalítico.	T (°C)	CO <sub>2</sub> (atm)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]^{\text{este trabajo}}$	80	6.8	9000	187
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{\text{[38]}}$	100	30	14	0.7
$[\text{((Ph}_3\text{P)}_2\text{N)HRu}_3(\text{CO})_{11}]^{\text{[39]}}$	100	50	292	12
$[\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4]^{\text{[40]}}$	90	200	62	1.0
$[\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{\text{[41]}}$	80	70	900	4.5
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{MeCN})_7]^{\text{[42]}}$	100	14	970	48.5
$[\text{RuCl}_3(\text{MeCN})_3]^{\text{[43]}}$	85	20	485	404

#### 5.1.4. Identificación de la especie catalítica.

Con la finalidad de conocer la especie catalítica formada *in situ*, se realizó una búsqueda en la literatura acerca de la reactividad entre el  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , como se observa en el esquema 31<sup>[45]</sup> se obtienen 2 productos, uno de los cuales (producto 2h) es un dihidruro el cual presenta una señal en RMN de <sup>1</sup>H en -14.3ppm.

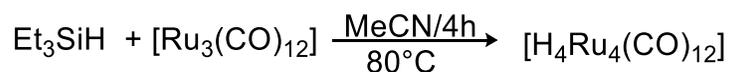


**Esquema 31. Reacción estequiométrica entre  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y  $\text{Et}_3\text{SiH}$  reportada en la literatura.**

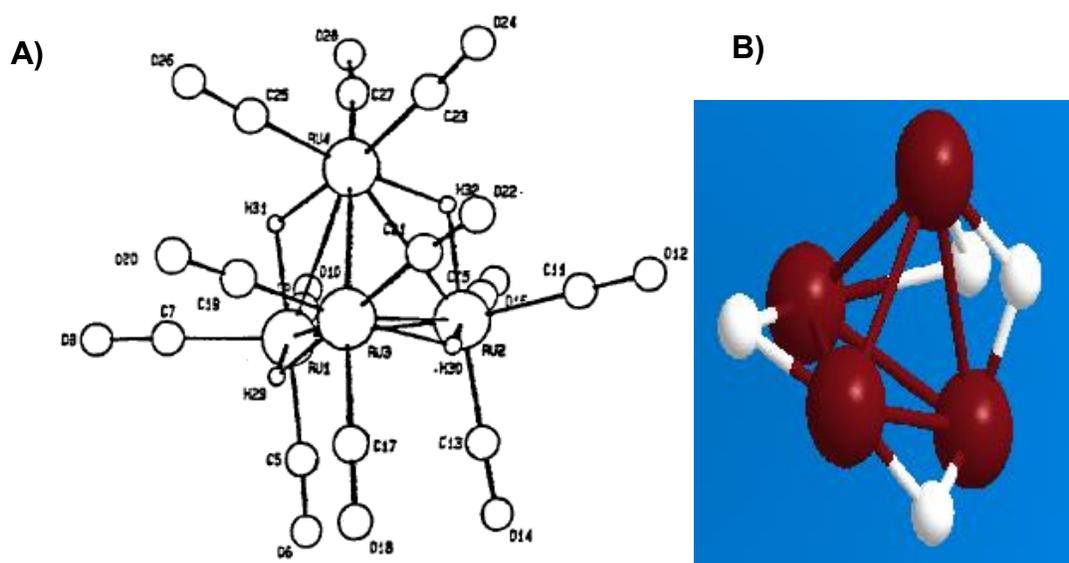
Con el objetivo de conocer si son estas especies de rutenio las que se generan en el medio de reacción de activación de  $\text{CO}_2$ , utilizando las condiciones de reacción reportadas en la literatura, se realizó una reacción entre  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (esquema 32), durante 4 horas y utilizando MeCN como disolvente, ya que es en este en el que se lleva a cabo la reacción de activación de  $\text{CO}_2$ .

La reacción estequiométrica fue llevada a cabo en un matraz Schlenk en atmósfera inerte. Al término de las 4 horas de reacción, el matraz Schlenk fue abierto bajo atmósfera inerte. De la mezcla de reacción se obtuvo la RMN de  $^1\text{H}$  utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente deuterado (Figura 12 sección de anexos). En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de reacción se observan 3 singuletes en la zona de hidruros, en -17.05, -17.80 y -18.66 ppm, por lo que se concluye que en esta reacción no se genera la especie 2h.

Para poder llevar a cabo la caracterización de estas especies, fueron separadas por cromatografía en columna bajo atmósfera inerte. De esta separación en columna, fue posible aislar el producto que presenta una señal en RMN de  $^1\text{H}$  en -17.80 ppm. (Figura 13 sección de anexos). Se realizó una búsqueda en la literatura y se encontró que esta señal en RMN de  $^1\text{H}$  corresponde al cúmulo  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ <sup>[37,45]</sup> (Esquema 33).



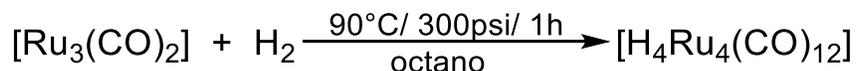
**Esquema 32. Reacción de formación de especie catalítica.**



**Esquema 33. Estructura de  $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$ .** <sup>[45]</sup>

En la imagen B los carbonilos fueron omitidos por claridad.

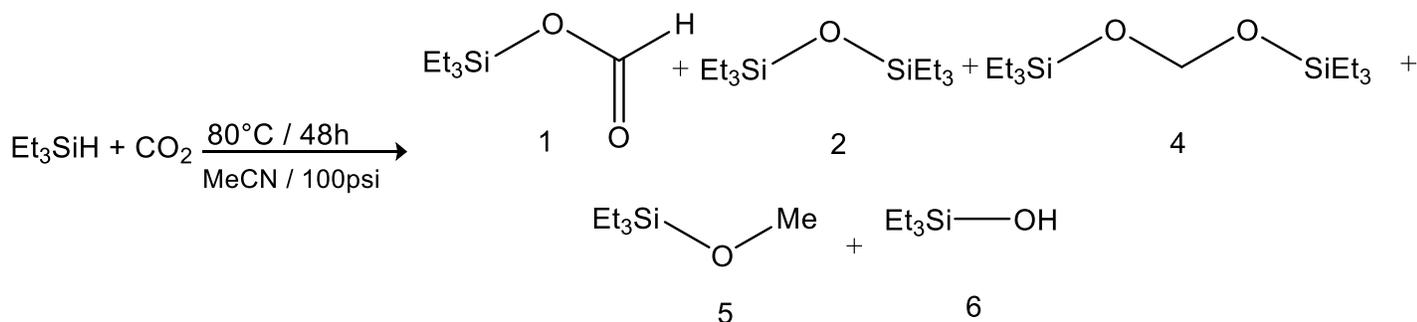
Con la finalidad de conocer si la especie aislada  $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$  es la especie catalíticamente activa en la reacción de reducción de  $CO_2$ , esta fue nuevamente sintetizada de manera independiente como se muestra en el esquema 34, para ser obtenida en mayor cantidad y pureza. <sup>[37,45]</sup>



**Esquema 34. Síntesis de  $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$**

Para conocer la pureza del producto de reacción se determinó el espectro de RMN de  $^1H$  (Figura 14, sección de anexos), y únicamente se observa el singulete correspondiente a  $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$ . Con la finalidad de conocer si esta especie es la

especie catalíticamente activa en la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>, se realizó una reacción en la cual fue sustituido el precursor catalítico [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] por este cúmulo con hidruros de rutenio (Esquema 35, tabla 9). Como se pue observar en la tabla 9 la conversión de materia prima a productos es igual cuando se utiliza [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] que cuando se utiliza [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Dado esto se concluye que el cúmulo de rutenio sintetizado [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] es la especie catalítica de la reacción.



**Esquema 35. Prueba de actividad catalítica de [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]**

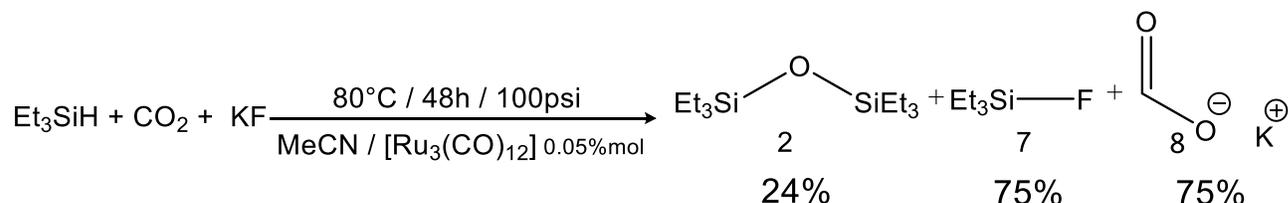
**Tabla 9. Prueba de actividad catalítica de [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]**

Catalizador 0.15% mol de Ru	Conversión (%)				
	1	2	4	5	6
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	49	32	1	1	15
[Ru <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	47	29	1	1	21

### 5.1.5. Obtención de formiato de potasio.

Como se ilustra en el esquema 11 (sección de antecedentes) el sililformiato es utilizado como materia prima para la generación de diversos productos de interés industrial. Uno de estos productos es el formiato de potasio, el cual es un sólido blanco muy soluble en agua, y a diferencia del sililformiato este es muy estable en presencia de humedad y no se hidroliza formando ácido fórmico.

Con la finalidad de conocer si el formiato de potasio puede generarse en un solo paso (one pot), se realizó una prueba en la cual se adicionó KF al inicio de la reacción (Esquema 36). El formiato de potasio (producto 8) no pudo ser caracterizado por CG-EM debido a que es insoluble en MeCN, este producto se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 10 sección de anexos). Se sabe que el enlace Si-F es muy estable y por este motivo es este el que dirige la reacción.



**Esquema 36. Obtención de formiato de potasio “one pot”**

Se realizaron pruebas a menor tiempo de reacción, dado que la formación del enlace Si-F dirige la reacción, con la finalidad de determinar si la reacción procede a un menor tiempo (Tabla 10).

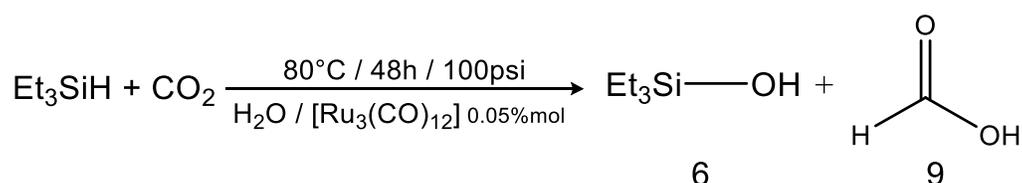
**Tabla 10. Pruebas de obtención de formiato de potasio a menor tiempo de reacción.**

Tiempo (h)	Conversión (%)		
	2	7	Total
48	24	75	99
24	26	73	99
13	20	74	94
5	23	67	90

Como se observa en la tabla 10 se puede reducir el tiempo de reacción de 48 horas a 13 horas de reacción, obteniendo la misma conversión de materia prima a productos.

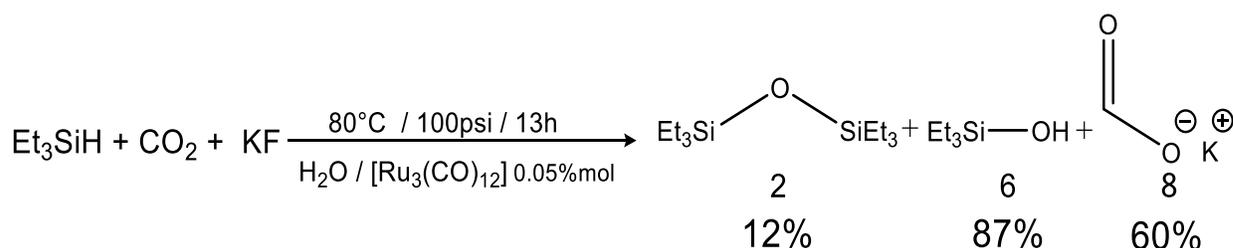
### 5.1.6. Pruebas en agua.

Con el objetivo de saber si la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> procede en agua se realizó una prueba, en la cual en vez de utilizar MeCN como disolvente se utilizó agua (Esquema 37). Al estar el sililformiato en agua y este hidrolizarse con facilidad, en esta reacción se obtendría ácido fórmico (producto 9), y el subproducto de esta hidrólisis silanol (producto 6).



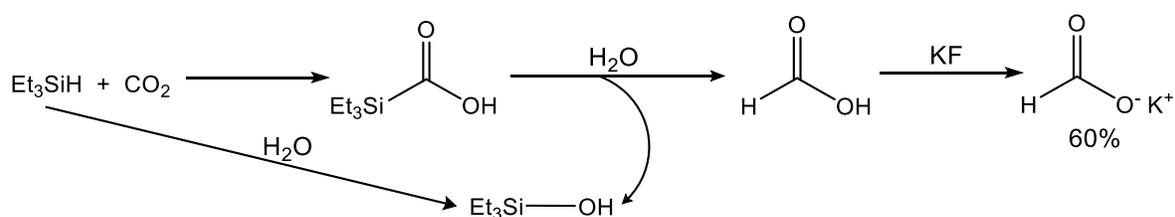
**Esquema 37. Prueba hecha en agua.**

Debido a que la mezcla de reacción se encuentra en agua los productos no pueden ser caracterizados por CG-EM. El ácido fórmico se intentó caracterizar por RMN de <sup>1</sup>H, pero en los espectros no pudo ser observado. Al no lograr la caracterización de los productos de reacción, y con la finalidad de conocer si esta reacción procede en agua, se hizo una prueba con KF para obtener formiato de potasio, igualmente en medio acuoso (Esquema 38).



**Esquema 38. Obtención de formiato de potasio en agua.**

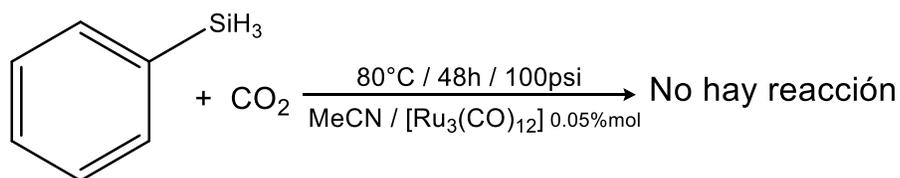
Para llevar a cabo la caracterización del formiato de potasio, se evaporó la mezcla de reacción, obteniéndolo como un sólido cristalino, este se solubilizó en agua deuterada y se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ . Se realizó una extracción con hexano de los productos 2 y 6, y estos fueron caracterizados y cuantificados por CG-EM. La cuantificación de los productos 2 y 6 no puede ser considerada como parámetro para establecer el rendimiento de la reacción, ya que como se observa en el esquema 39 el producto 6 es producto de la formación de ácido fórmico y de la hidrólisis del trietilsilano. Para obtener el rendimiento de la reacción, el formiato de potasio se secó, y se pesó.



**Esquema 39. Formación del trietilsilanol.**

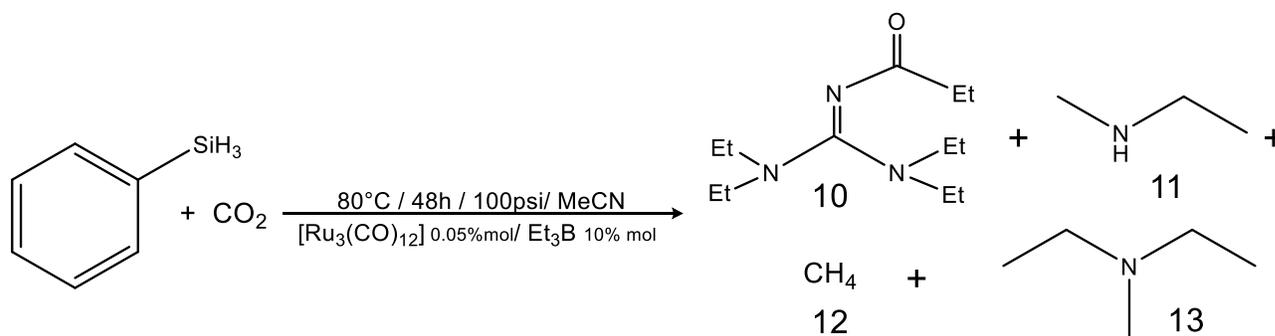
### 5.1.7. Activación de $\text{CO}_2$ con fenilsilano ( $\text{PhSiH}_3$ ).

Con la finalidad de estudiar la reactividad empleando un silano más reactivo que el trietilsilano, en este caso se empleó  $\text{PhSiH}_3$ , se realizó el mismo procedimiento antes descrito pero en vez de utilizar  $\text{Et}_3\text{SiH}$  se utilizó  $\text{PhSiH}_3$  (Esquema 40). Teniendo en cuenta que se trata de un hidruro más fuerte, es posible que en el medio de reacción se produzca metano, es por este motivo que el gas que se encontraba dentro del reactor al finalizar la reacción fue burbujado en benceno deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) dentro de un tubo de resonancia con válvula J- Young, con la finalidad de solubilizar el metano en el disolvente y así poderlo caracterizar por RMN de  $^1\text{H}$ .



**Esquema 40. Activación de  $\text{CO}_2$  con  $\text{PhSiH}_3$ .**

En esta reacción no ocurre la formación de productos lo cual se monitoreó tanto por RMN de  $^1\text{H}$  como por CG-EM. Por tanto, con el objetivo de favorecer la activación de  $\text{CO}_2$  en presencia  $\text{PhSiH}_3$ , se utilizó  $\text{Et}_3\text{B}$  como ácido de Lewis (Esquema 41). Al igual que con la reacción anterior, el gas que se encontraba dentro del reactor fue burbujado en benceno deuterado, dentro de un tubo de resonancia con válvula J. Young. En esta ocasión, si fue posible observar la producción de metano en RMN (Figura 15 sección de anexos), para comprobar que la señal observada en 0.42ppm efectivamente corresponde a metano, una vez obtenido el primer espectro el tubo de resonancia fue abierto durante 1 minuto, y se obtuvo un segundo espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en el cual se observó que la señal correspondiente a metano disminuyó (Figura 16 sección de anexos). Adicionalmente, en CG-EM se observaron productos procedentes de la activación del acetonitrilo en  $\text{CO}_2$  (productos 10, 11 y 13). Los productos 11 y 13 fueron obtenidos en pequeñas cantidades, siendo los metilos procedentes de la reacción del  $\text{CO}_2$ .

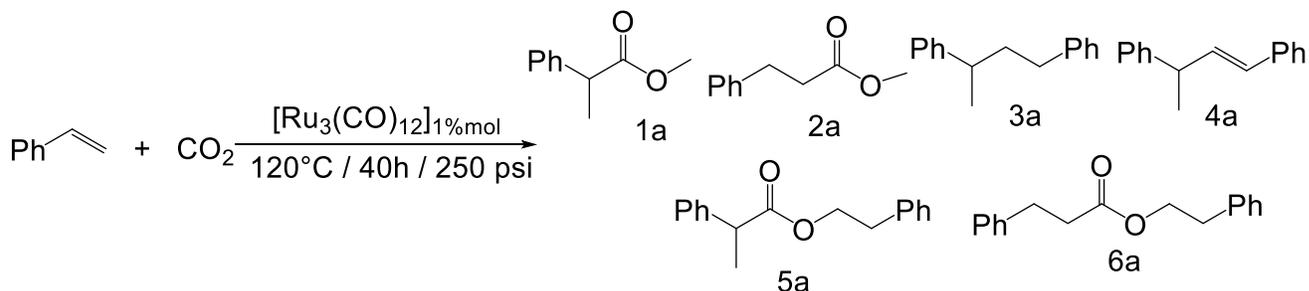


**Esquema 41. Activación de  $\text{CO}_2$  con  $\text{PhSiH}_3$  utilizando  $\text{Et}_3\text{B}$  como ácido de Lewis.**

En nuestro grupo de investigación, la activación de nitrilos utilizando  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico ha sido previamente estudiada.<sup>[46, 49]</sup> Adicionalmente, como puede observarse en el esquema 18 (sección de antecedentes), el  $\text{CO}_2$  en presencia de  $\text{PhSiH}_3$  y aminas primarias forma la metilamina correspondiente.<sup>[34]</sup> El producto 13 posee un etilo adicional al formado a partir de la activación del  $\text{MeCN}$ , y el producto 10 posee 3 etilos adicionales, los cuales provienen del trietilborano, vía una reacción de transmetalación.

## 5.2. Inserción de CO<sub>2</sub> en estireno.

Con el objetivo de evaluar la activación del CO<sub>2</sub> mediante la inserción de este en estireno (Esquema 42), se hicieron pruebas con distintos disolventes, tomando como base las condiciones de reacción (temperatura, presión, tiempo) antes establecidas en el grupo de investigación<sup>[32]</sup> (Tabla 11).

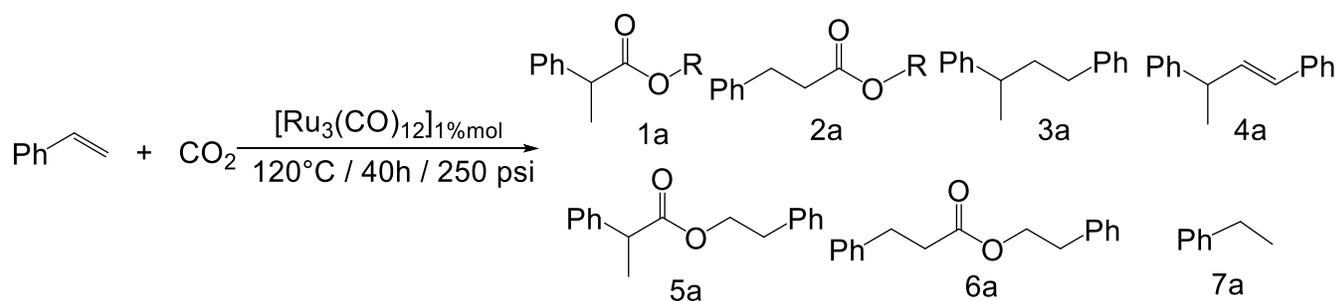


Esquema 42. Inserción de CO<sub>2</sub> en estireno.

Tabla 11. Inserción de CO<sub>2</sub> en estireno, prueba con distintos disolventes.

Disolvente	Conversión (%)						Total.
	1a	2a	3a	4a	5a	6a	
<b>MeOH</b>	1.4	5.7	3.1	1.4	0.3	0.3	12.2
<b>THF</b>	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	-
<b>MeCN</b>	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	-
<b>Tolueno</b>	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	-

Como se puede observar en la tabla 11, el único disolvente en el cual procede la reacción es metanol. Es por este motivo que se realizaron pruebas en otros alcoholes como etanol e isopropanol para determinar en cual procede mejor la reacción (Esquema 43, Tabla 12).



**Esquema 43. Pruebas con distintos alcoholes.**

**Tabla 12. Pruebas con distintos alcoholes.**

ROH	Conversión (%)							Total
	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	
MeOH	1.4	5.7	3.1	1.4	0.3	0.3	Nd.	12.2
<chem>CCO</chem>	5	18	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	Nd.	23
<chem>CC(C)O</chem>	Nd.	7	4	Nd.	Nd.	Nd.	62	73

De esta reacción, únicamente los productos de activación de CO<sub>2</sub> son 1a, 2a, 5a y 6a. Con base en esto, el alcohol que presenta mejores resultados en la inserción de CO<sub>2</sub> en alquenos es etanol.

## **6. Conclusiones.**

## 6. Conclusiones.

Mediante el uso de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  como fuente de hidrógeno y en presencia  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico fue posible lograr la activación de  $\text{CO}_2$ , obteniendo sililformiato.

Se logró la optimización de la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  variando las condiciones de reacción como temperatura, presión de  $\text{CO}_2$ , tiempo y disolvente. Las condiciones óptimas de reacción son: 100 psi de  $\text{CO}_2$  a  $80^\circ\text{C}$  durante 48 horas utilizando como disolvente acetonitrilo.

Se realizaron pruebas de caracterización de la reacción, a partir de las cuales se determinó que la reacción no procede sin disolvente (MeCN). Mediante de la prueba con gota de mercurio se sabe que la reacción procede de manera homogénea. Es necesario el precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  para que se lleve a cabo la activación de  $\text{CO}_2$ .

Se disminuyó la carga de catalizador, en la reacción pasando de 1 a 0.01% mol de catalizador haciéndola más eficiente, logrando un TON de 9000 y TOF de 187. Se compararon estos resultados con los reportados en la literatura con precursores catalíticos de rutenio en la misma reacción, siendo el  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  el más eficiente.

Se logró la síntesis en un solo paso (“one pot”) de formiato de potasio adicionando KF al inicio de la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{Et}_3\text{SiH}$ . Sabiendo que la formación del enlace Si-F dirige la reacción, se redujo el tiempo de reacción de 48 a 13 horas. Adicionalmente, se probó esta reacción en agua, logrando la formación de formiato de potasio.

Sustituyendo el  $\text{Et}_3\text{SiH}$  por un reductor más fuerte ( $\text{PhSiH}_3$ ), fue posible reducir el  $\text{CO}_2$  a metano.

Usando CG/MS, se pudieron caracterizar los productos de la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{Et}_3\text{SiH}$  y, mediante el uso de RMN de  $^1\text{H}$ , fue posible caracterizar el formiato de potasio y detectar la formación de metano.

Se logró sintetizar y caracterizar la especie catalítica mediante el uso de RMN de  $^1\text{H}$ , la cual corresponde al cúmulo de rutenio  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ , teniendo este la misma actividad que el precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

Se logró la inserción del  $\text{CO}_2$  en estireno con rendimientos modestos y se caracterizaron los productos de reacción mediante CG/MS. Se determinó que la reacción procede en alcoholes, siendo el etanol el mejor alcohol para llevar a cabo la inserción de  $\text{CO}_2$  en alquenos.

## **7. Sección experimental.**

## 7. Sección experimental.

A menos que se indique lo contrario todos los experimentos fueron llevados a cabo en una caja de guantes MBraun Unilab, bajo atmósfera de argón (praxair 99.998%), con condiciones de oxígeno y humedad controladas (menores a 1ppm) o usando técnicas estándar de Schlenk. El MeCN fue secado con hidruro de calcio y destilado, posteriormente fue almacenado dentro de la caja de guantes con maya molecular de 4 Å. Todos los disolventes secos fueron almacenados dentro de la caja para su correcto uso. Los disolventes deuterados para los experimentos de RMN fueron comprados a Cambridge Isotope Laboratories. El THF-d<sub>8</sub> y el benceno-d<sub>6</sub> fueron almacenados con malla molecular 3Å en la caja de guantes. El dióxido de carbono fue adquirido en praxair (pureza > 99.998%) y fue usado tal como se recibió. El [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (99% de pureza), Et<sub>3</sub>SiH (99% de pureza), Et<sub>3</sub>B (99% de pureza) fueron adquiridos en Aldrich, y almacenados dentro de la caja de guantes, el estireno (99% de pureza) marca Aldrich antes de ser utilizado fue desgasificado con flujo de argón en la línea doble vacío/argón y almacenado dentro de la caja de guantes y en refrigeración. Para las reacciones realizadas en reactor, se utilizó un reactor de acero inoxidable Parr (36199A) de 75mL, estas fueron cargadas dentro de la caja de guantes y los crudos de cada reacción fueron analizados mediante CG-EM inmediatamente después de ser abiertos.

Dicho análisis se realizó usando un sistema Agilent 5975C equipado con una columna capilar de 30 m DB-5MS (0.32 mm de diámetro interno). Para el análisis de las reacciones de reducción de CO<sub>2</sub> con silanos se utilizó un método, con un calentamiento inicial de la columna de 40°C durante 8 minutos, posteriormente un calentamiento de esta con una rapidez de 20°C/min hasta llegar a 240°C, en 20 minutos y se mantiene la temperatura de 240°C durante 12 minutos. Para el análisis de las reacciones de inserción de CO<sub>2</sub> en estireno, se utilizó un método con un calentamiento de columna inicial de 60°C durante 2 minutos, posteriormente la temperatura aumentó 15.7°C/min, hasta 250°C, y se mantuvo

esta temperatura por 14 minutos. Las conversiones fueron determinadas por la integración de los picos del cromatograma.

Los experimentos de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) se realizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian Unity de 300 MHz. Todas las muestras para RMN sensibles al aire fueron manejadas bajo atmósfera inerte usando tubos de RMN Wilmad de paredes delgadas y equipados con válvulas J. Young. Los desplazamientos en RMN fueron referidos a los residuos de disolvente no deuterado.

### **7.1. Procedimiento para condensar el CO<sub>2</sub> dentro del matraz Schlenk.**

El CO<sub>2</sub> fue condensado una línea doble de vacío/gas, a la cual previamente le fue conectado el tanque de CO<sub>2</sub> en la llave más cercana a la entrada de argón y se verificó que no hubiera fugas.

Una vez que la reacción fue cargada dentro de la caja de guantes, el matraz se conectó a la línea, se realizaron 3 purgas con argón tanto al matraz como a la manguera donde se encuentra conectado el tanque de CO<sub>2</sub> (la válvula J. Young del matraz debe estar cerrada), posteriormente fue abierto el tanque de CO<sub>2</sub> y se reguló el flujo para que este fuese moderado. El matraz fue colocado en un Dewar con N<sub>2(L)</sub>, mientras la llave de este se encuentra en vacío, una vez congelada la mezcla de reacción, fue abierta y cerrada rápidamente la válvula J. Young y el matraz Schlenk se sacó del Dewar. Posteriormente se colocó la llave del Schlenk en gas y con el flujo de argón al mínimo y el de CO<sub>2</sub> al máximo, se abrió la válvula del matraz y con ayuda de una parrilla de agitación se agitó la mezcla de reacción bajo el flujo de CO<sub>2</sub> hasta que esta se descongeló, en cuanto la mezcla de reacción se descongeló, se cerró la válvula del matraz. Se volvió a congelar la mezcla de reacción con ayuda de N<sub>2(L)</sub> y se repitió el procedimiento descrito anteriormente 3 veces.

## **7.2. Procedimiento para el estudio de tiempo de la reacción de activación de CO<sub>2</sub> con Et<sub>3</sub>SiH como fuente de hidrógeno y [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] como precursor catalítico.**

A un matraz Schlenk de 50 mL con válvula J. Young y una barra de agitación magnética, se añadió una disolución de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (9.8mg, 1%mol con respecto al Et<sub>3</sub>SiH), Et<sub>3</sub>SiH (180mg), Et<sub>3</sub>B (15mg, 10%mol), con un total de 5mL de MeCN. El CO<sub>2</sub> se condensó en el matraz en la línea de vacío/gas como se describe en el punto 7.1. El matraz se calentó en un baño de aceite de silicón a 80°C, se monitoreó el avance de la reacción a 1, 25 y 49 horas de reacción con CG-EM, y en cada ocasión el matraz fue abierto en la línea de vacío/gas con flujo de argón manteniendo la atmósfera inerte dentro del matraz.

## **7.3. Procedimiento para realizar pruebas en distintos disolventes en la reacción de activación de CO<sub>2</sub> con Et<sub>3</sub>SiH**

A un matraz Schlenk de 50 mL con válvula J. Young y una barra de agitación magnética, se añadió una disolución de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (9.8mg, 1%mol con respecto al Et<sub>3</sub>SiH), Et<sub>3</sub>SiH (180mg), Et<sub>3</sub>B (15mg, 10%mol), con un total de 5mL del disolvente a utilizar. El CO<sub>2</sub> se condensó en el matraz en la línea de vacío/gas como se describe en el punto 7.1. El matraz se calentó en un baño de aceite de silicón a 80°C durante 49horas.

## **7.4. Procedimiento para la optimización de condiciones (presión de CO<sub>2</sub>, temperatura y tiempo) en la reacción de activación de la reacción de activación de CO<sub>2</sub> con Et<sub>3</sub>SiH.**

Estas reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor de acero inoxidable, cargadas dentro de la caja de guantes, se añadió una disolución de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]

(19.7mg, 1%mol con respecto al  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ),  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (360mg), con un total de 10mL de MeCN. Se cerró el reactor dentro de la caja de guantes, una vez fuera se presurizó el  $\text{CO}_2$  con ayuda de un manómetro externo, cuando se trabajó con presiones menores a 200psi, las conexiones previamente fueron verificadas para que no hubiera fugas. El reactor se calentó en un baño de aceite a la temperatura, tiempo y presión que se establecieron para realizar la prueba.

#### **7.5. Procedimiento para realizar las pruebas de caracterización de la reacción de activación de $\text{CO}_2$ con $\text{Et}_3\text{SiH}$ .**

Las pruebas de homogeneidad tanto las de gota de mercurio como las de  $\text{CS}_2$  fueron llevadas a cabo en reactor, así como la prueba de blanco de catalizador. La prueba sin disolvente fue llevada a cabo en matraz Schlenk y el  $\text{CO}_2$  condensado como se describe en el punto 7.1.

#### **7.6. Procedimiento para preparar la muestra de catalizador para microscopía electrónica.**

La reacción fue llevada a cabo en reactor a las condiciones de reacción óptimas, una vez terminada esta, fue abierta bajo atmósfera de argón dentro de la caja de guantes y transferida a un matraz Schlenk con válvula J. Young, el disolvente y todo lo volátil fue evaporado en la línea doble de vacío/gas, quedando dentro del matraz únicamente el catalizador. Posteriormente fue mandado a microscopía electrónica dentro del matraz para mantenerlo en atmósfera inerte hasta el análisis.

#### **7.7. Procedimiento para realizar la prueba de identificación de la especie catalítica de la reacción de activación de $\text{CO}_2$ con $\text{Et}_3\text{SiH}$ .**

La reacción fue llevada a cabo en un matraz Schlenk, y se trabajó en todo momento en caja de guantes bajo atmósfera de argón. Se añadió una disolución

de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (50mg), con  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (39.2mg), con un total de 5 mL de MeCN, el matraz se calentó en un baño con aceite de silicón a  $80^\circ\text{C}$  durante una hora.

Posterior a esto, se obtuvo el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del curdo de reacción utilizando THF- $d_8$ , se observaron varios productos, de los cuales fue posible purificar el  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ , mediante cromatografía en columna bajo atmósfera inerte y utilizando una mezcla de disolventes THF/acetona.

#### **7.8. Procedimiento para realizar las pruebas de inserción de $\text{CO}_2$ en estireno.**

Estas pruebas fueron realizadas en un reactor de acero inoxidable, agregando una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (11mg, 1%mol), con estireno (181mg), con un total de 10 mL de disolvente, el  $\text{CO}_2$  fue presurizado utilizando el manómetro interno para determinar la presión dentro de este. El reactor se calentó en un baño de aceite a  $120^\circ\text{C}$  durante 40 horas.

## **8. Anexos.**

## 8. Anexos.

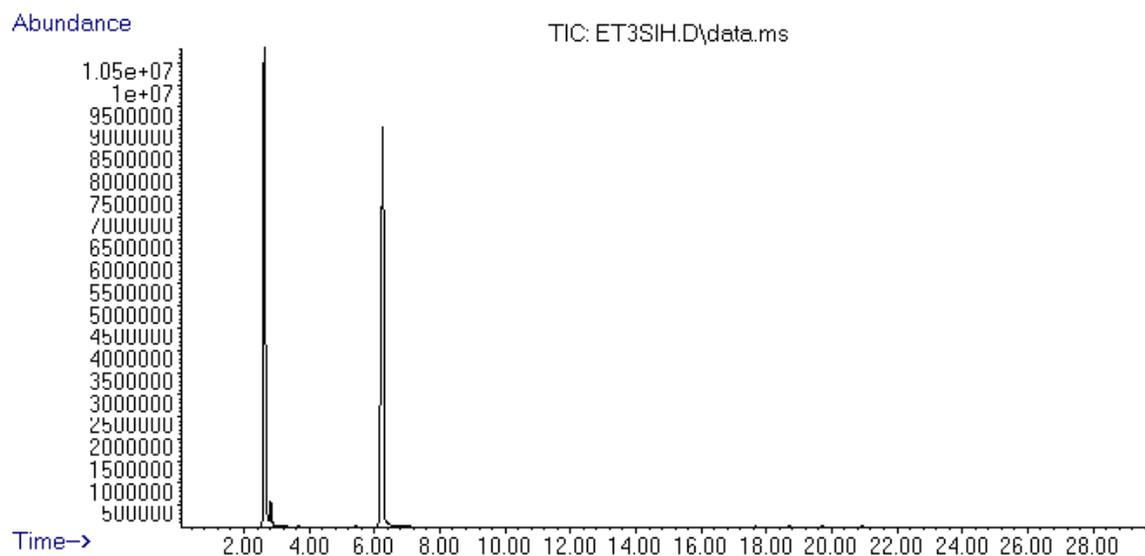


Figura 2. Cromatograma correspondiente al  $\text{Et}_3\text{SiH}$

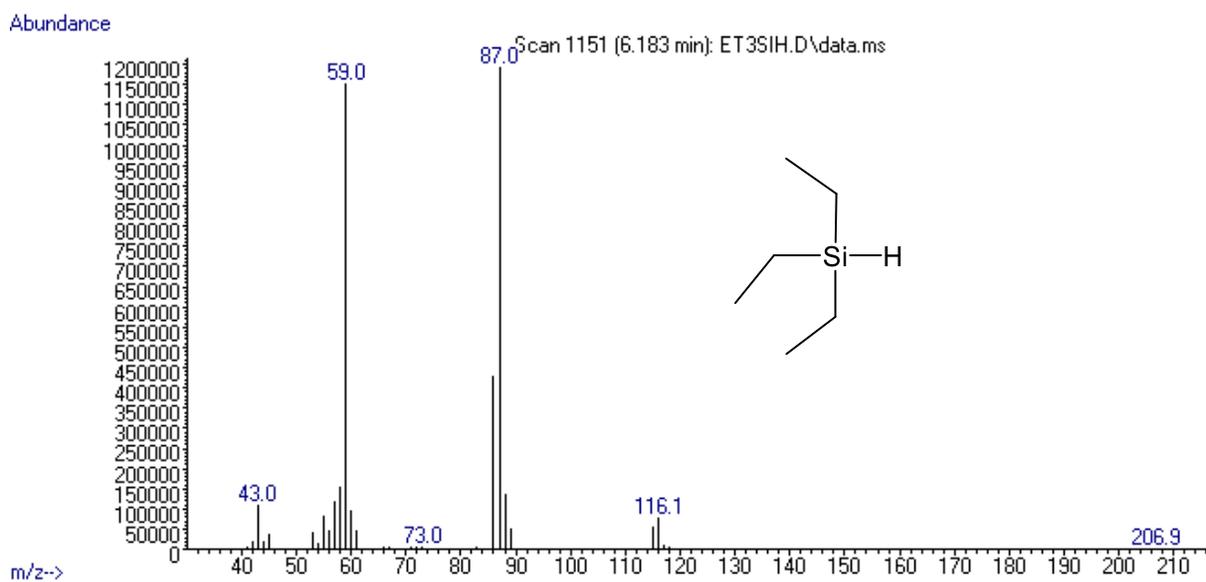
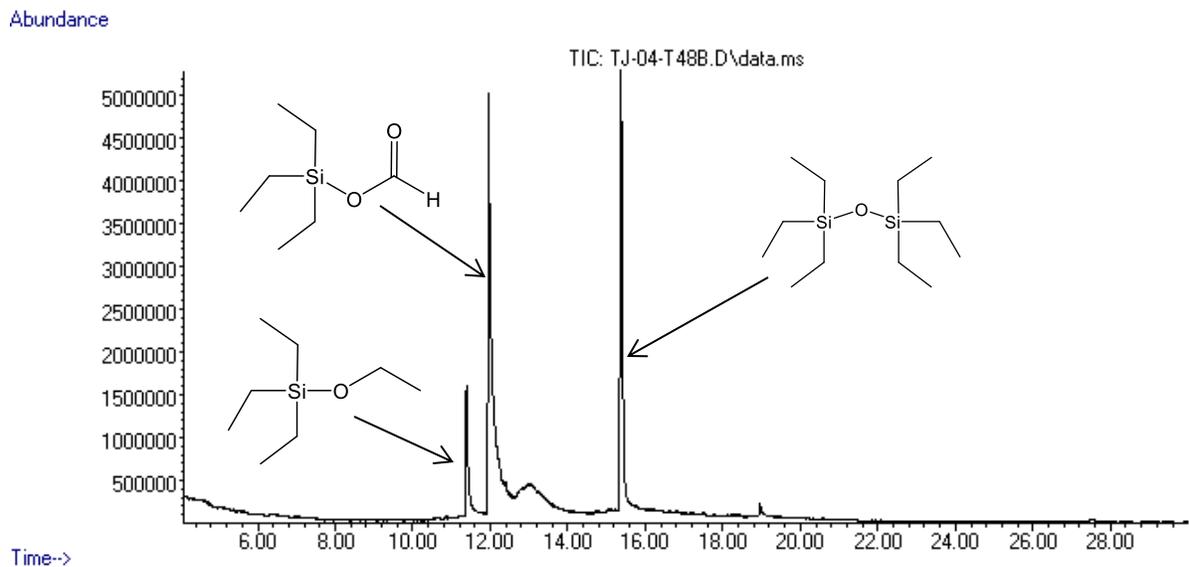
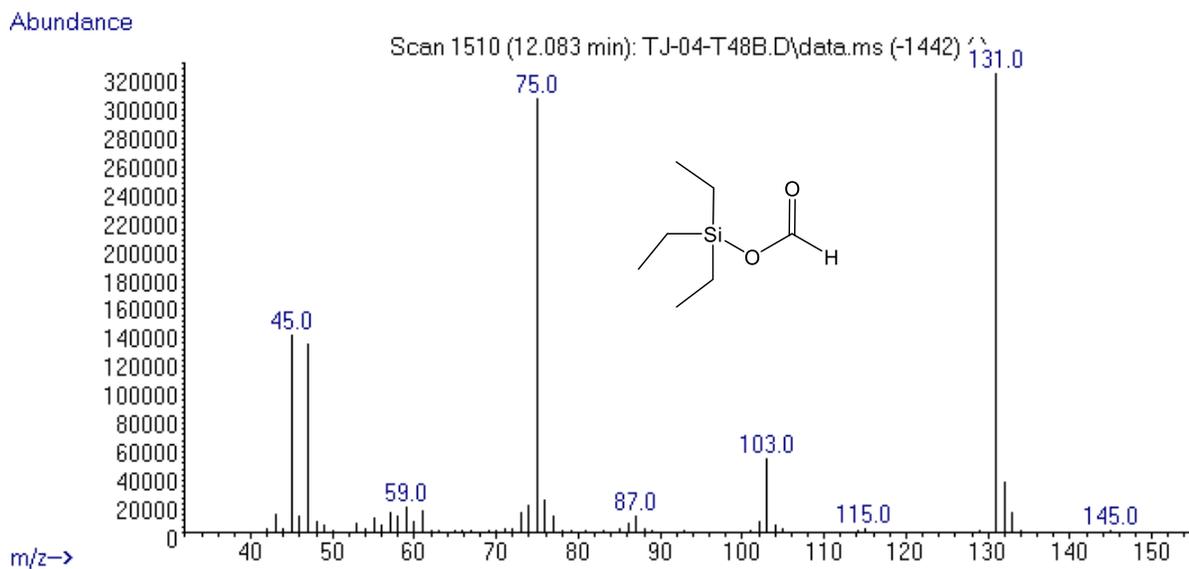


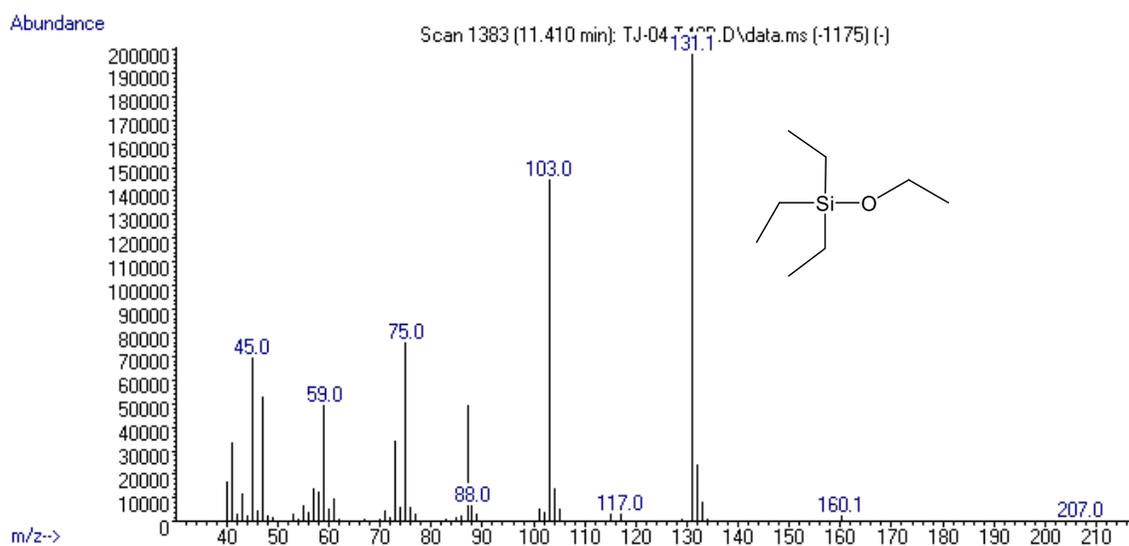
Figura 3. Espectro de masas correspondiente a  $\text{Et}_3\text{SiH}$



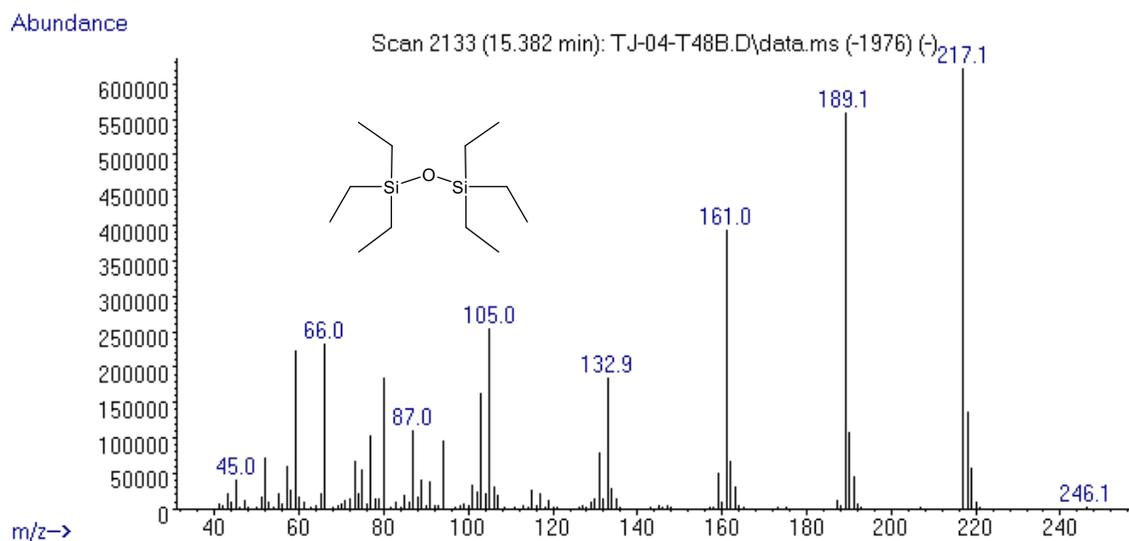
**Figura 4. Cromatograma correspondiente a la reducción del CO<sub>2</sub> con Et<sub>3</sub>SiH.**



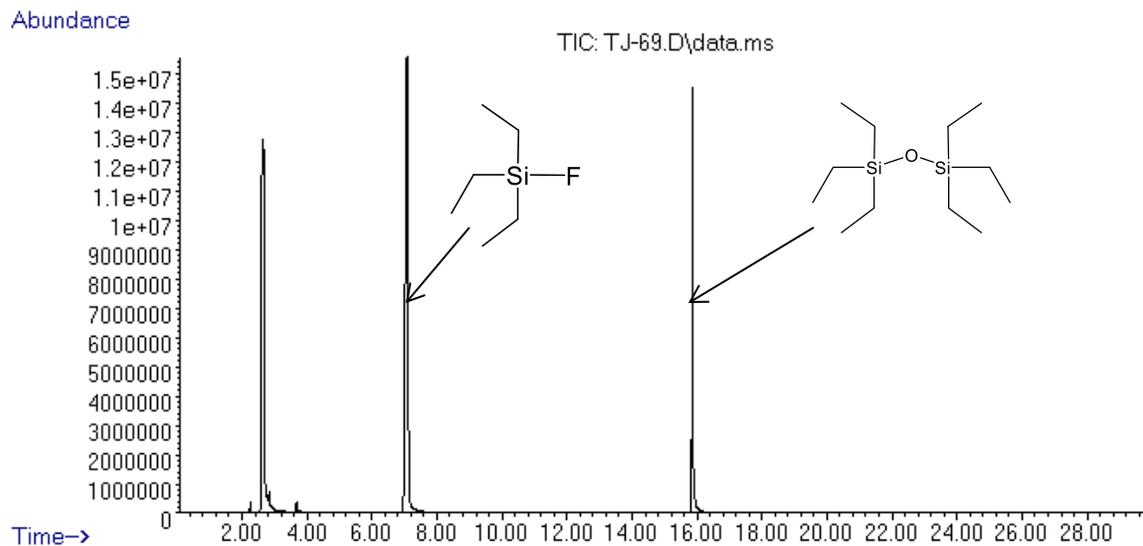
**Figura 5. Espectro de masas correspondiente a sililformiato**



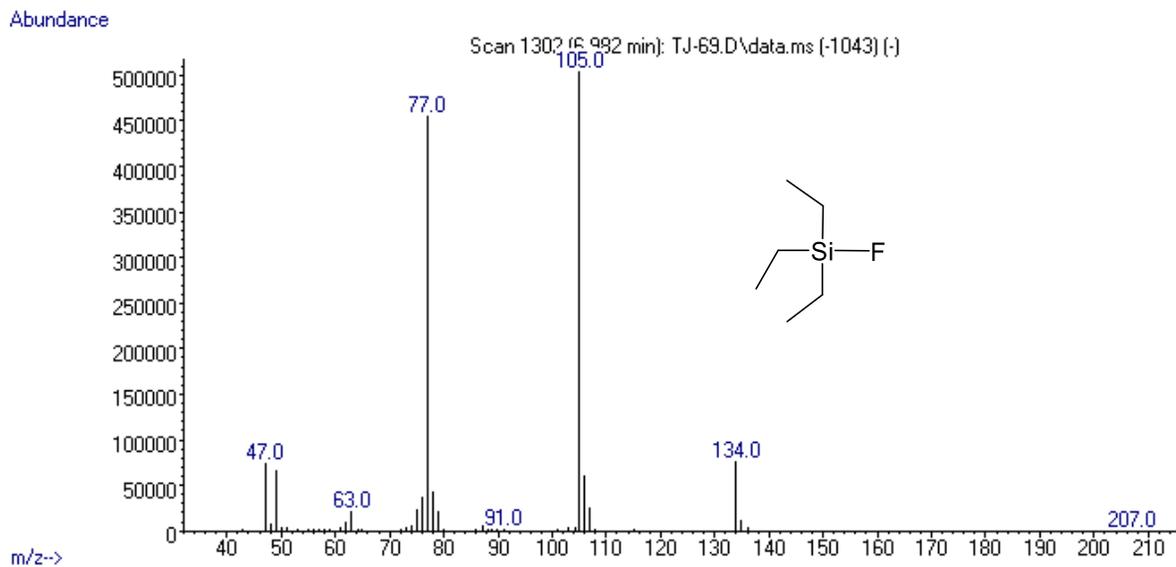
**Figura 6. Espectro de masas correspondiente a etoxisilano.**



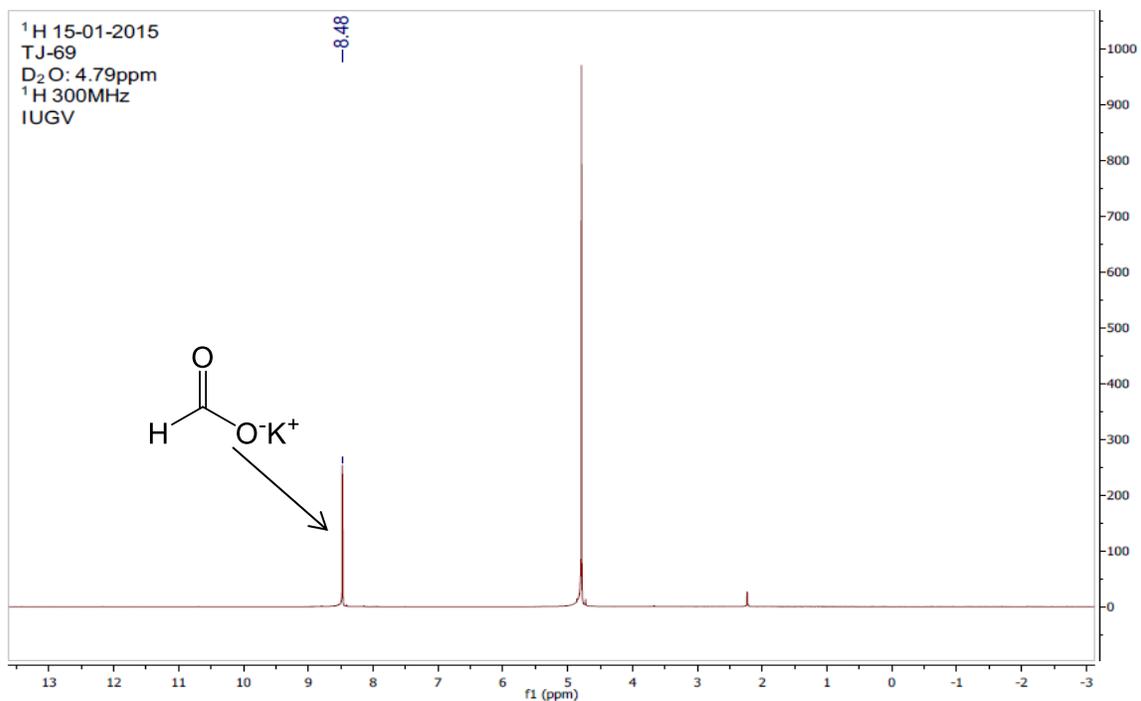
**Figura 7. Espectro de masas correspondiente a disiloxano.**



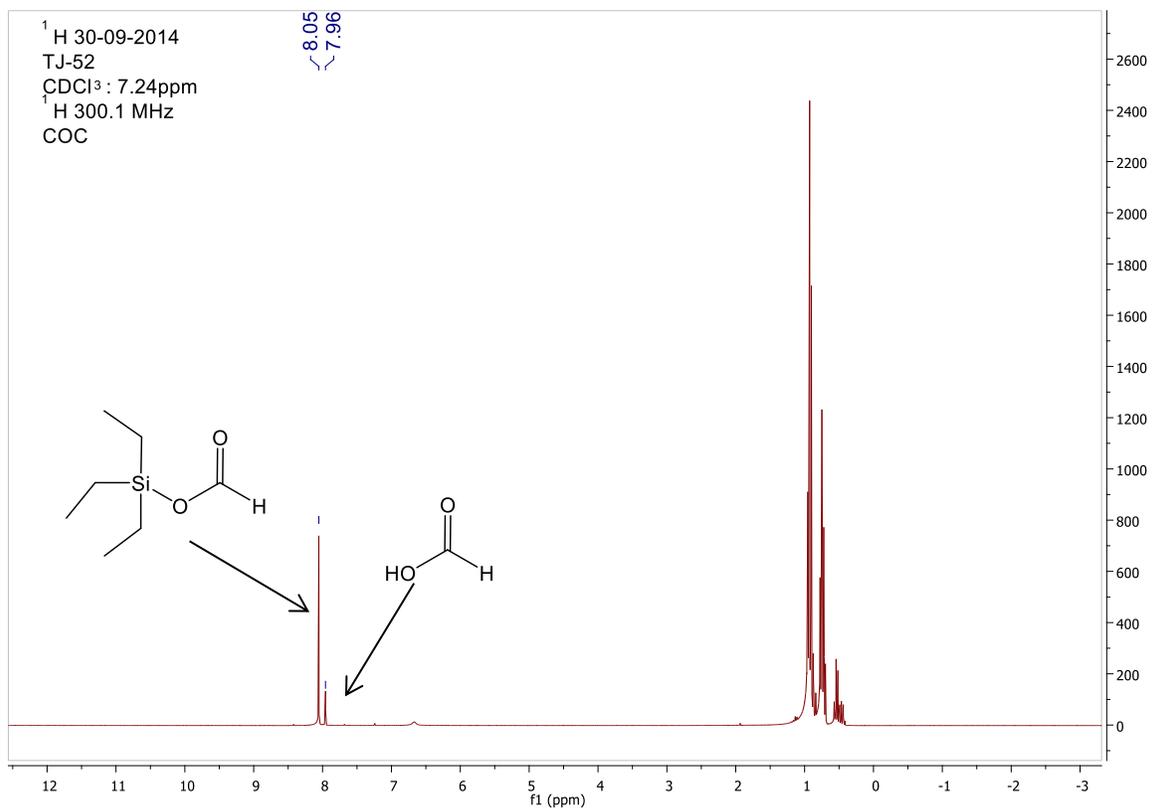
**Figura 8. Cromatograma correspondiente a la formación de formiato de potasio.**



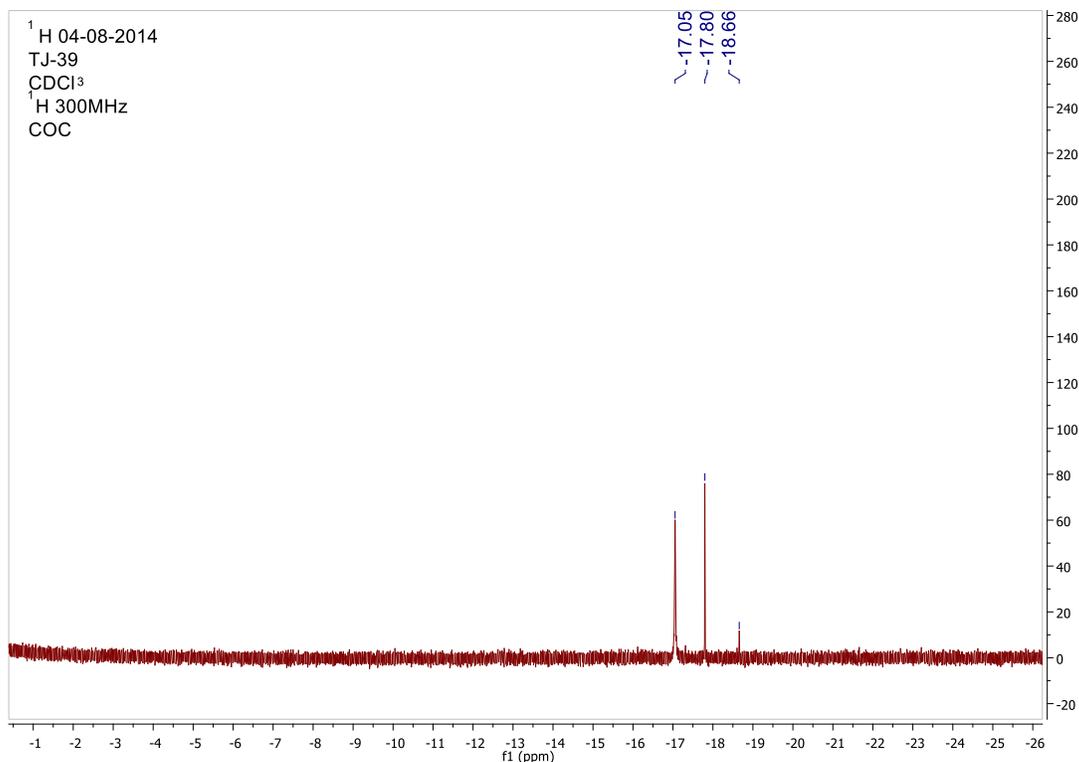
**Figura 9. Espectro de masas correspondiente a Fluoruro de silano.**



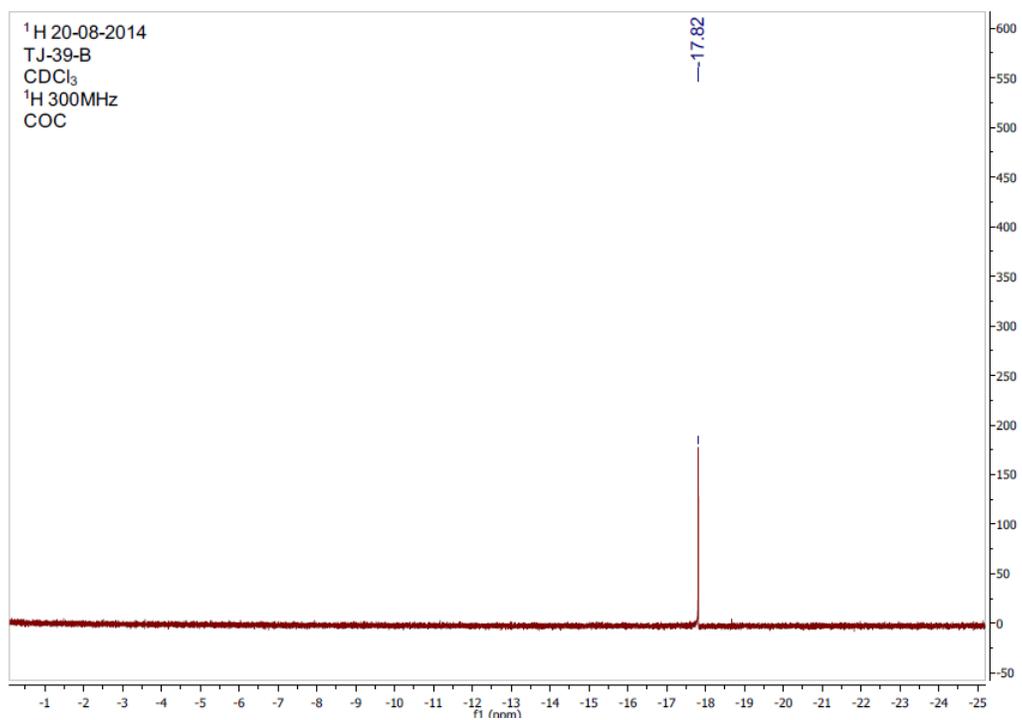
**Figura 10. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H correspondiente a formiato de potasio en D<sub>2</sub>O.**



**Figura 11. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H correspondiente a sililformiato en CDCl<sub>3</sub>.**



**Figura 12. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H correspondiente a la reacción estequiométrica entre [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] y Et<sub>3</sub>SiH en CDCl<sub>3</sub>.**



**Figura 13. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H correspondiente a [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] purificado en columna en CDCl<sub>3</sub>.**

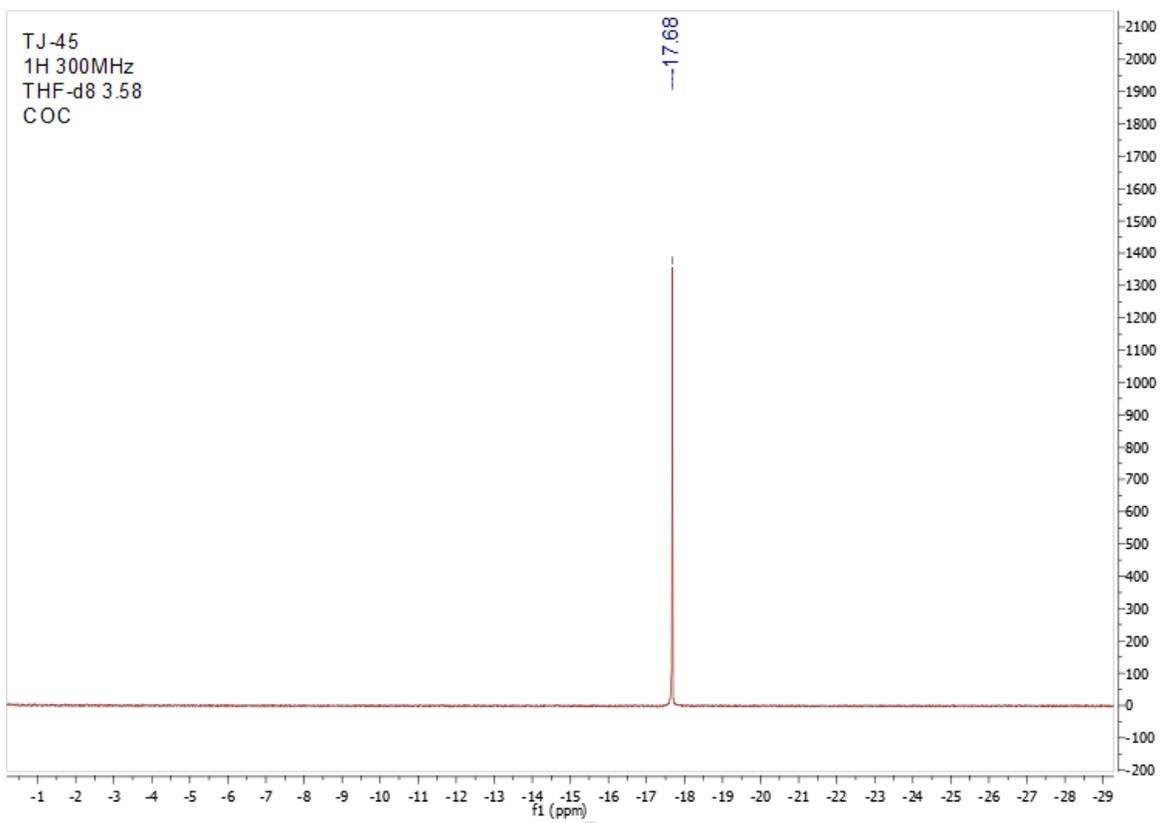


Figura 14. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  correspondiente a  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  en  $\text{THF-d}_8$ .

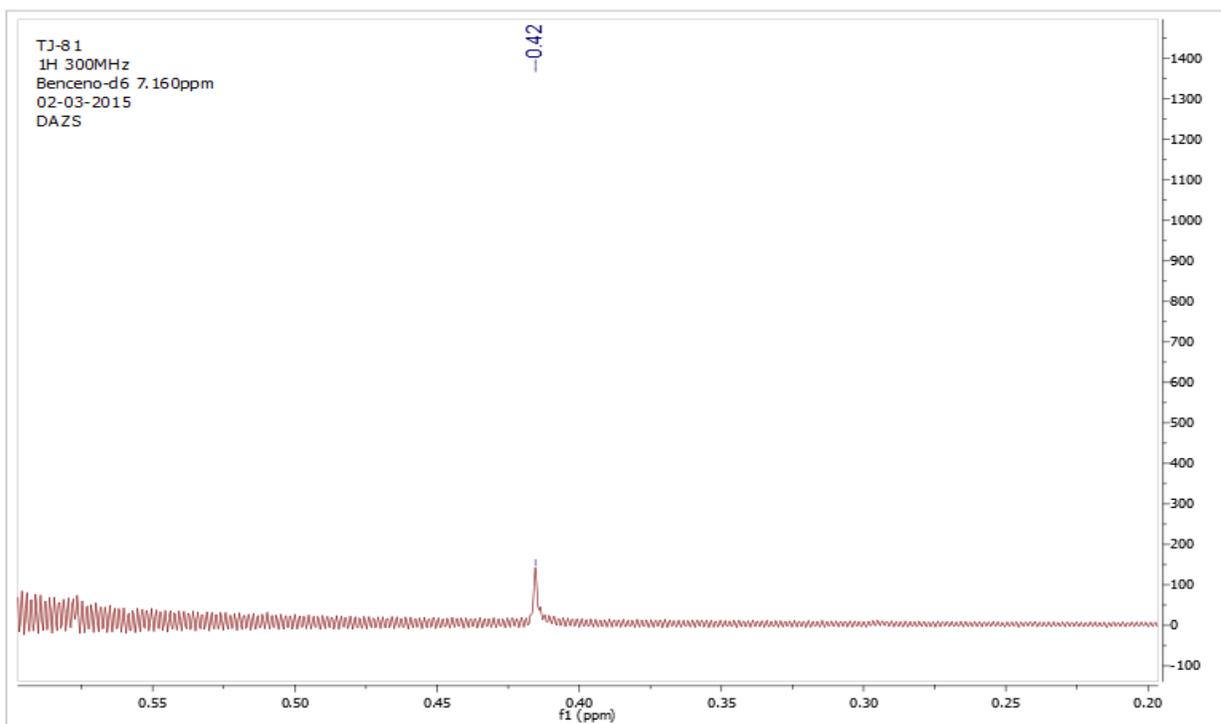
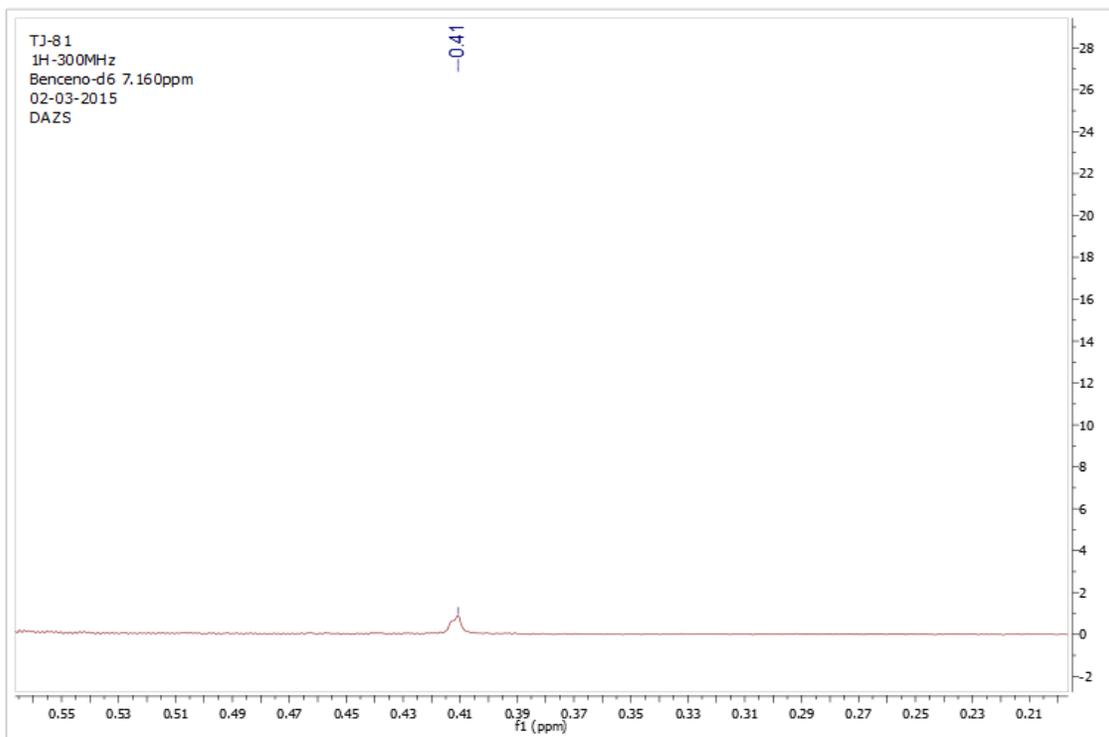
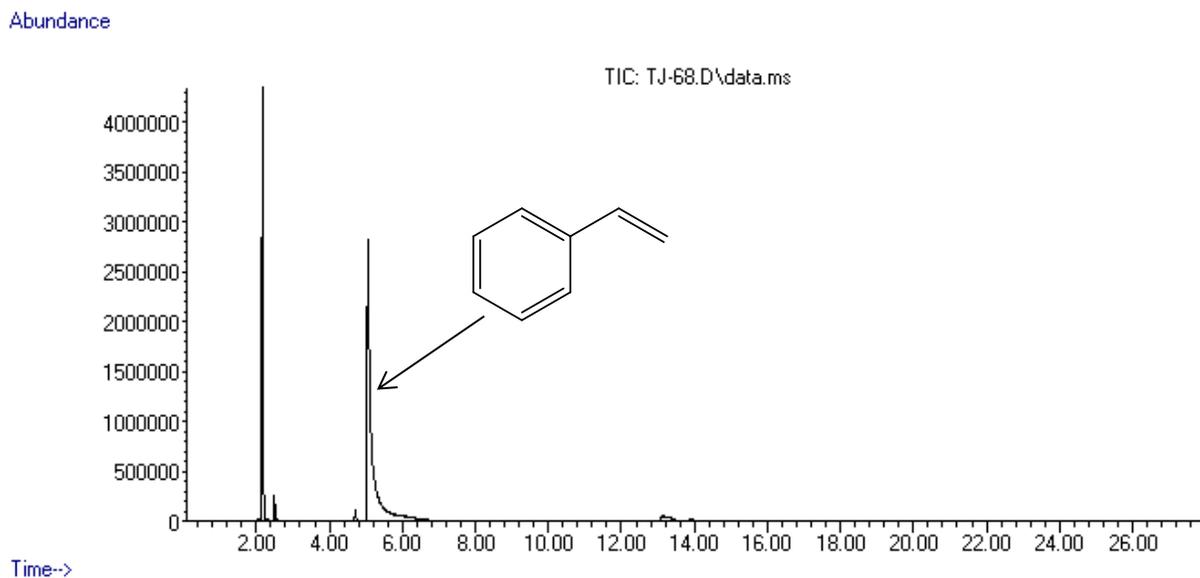


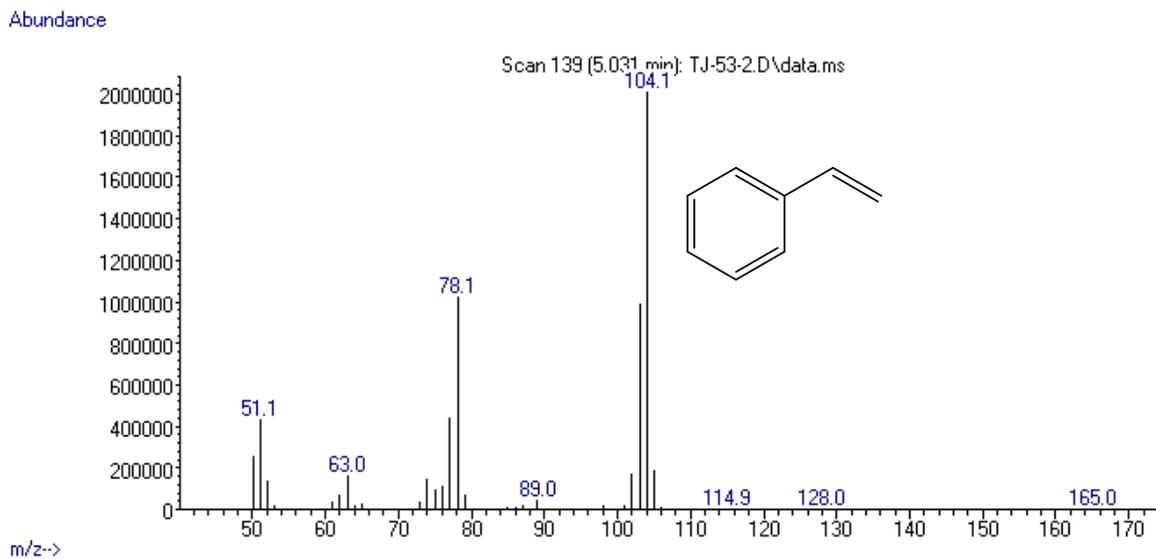
Figura 15. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  correspondiente a metano en benceno- $\text{d}_6$ .



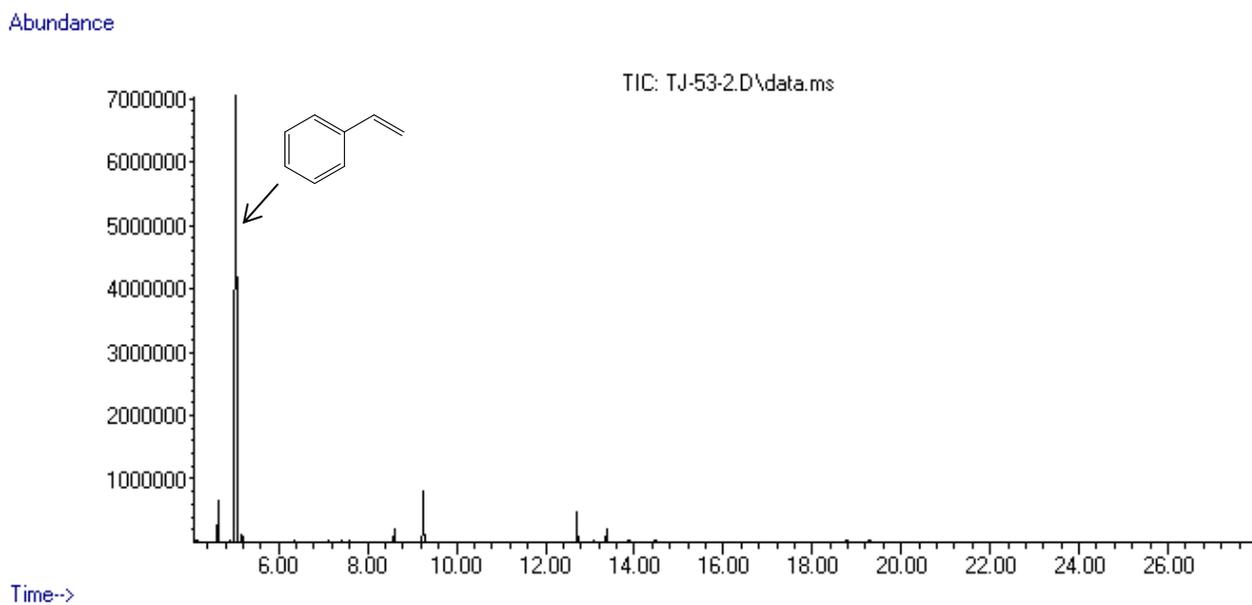
**Figura 16. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  correspondiente a la comprobación de presencia de metano en benceno- $\text{d}_6$ .**



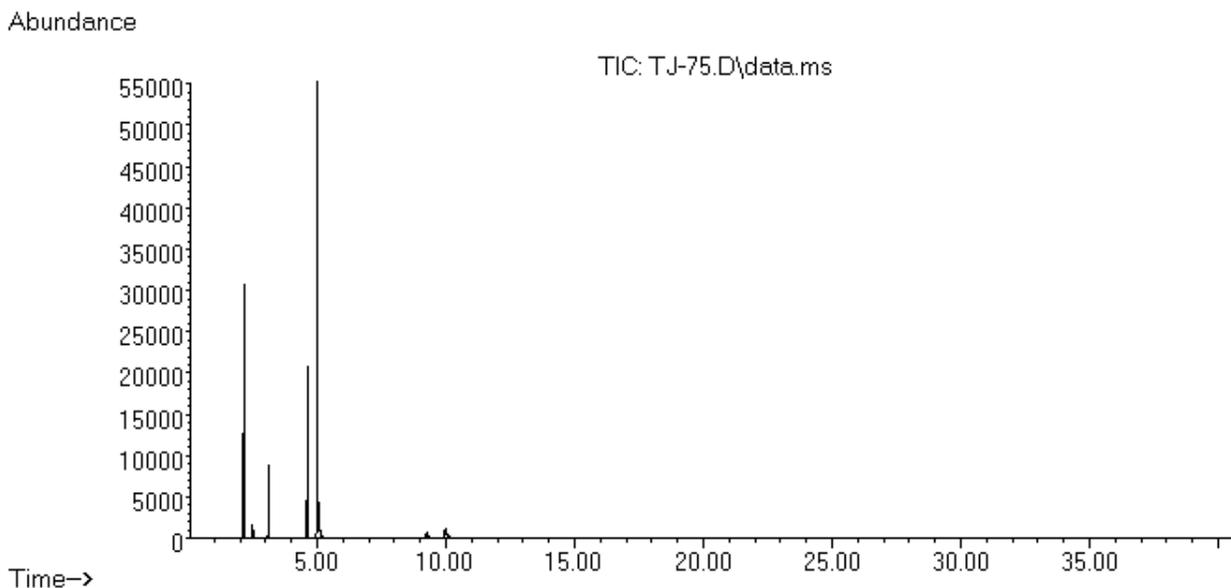
**Figura17. Cromatograma correspondiente a estireno.**



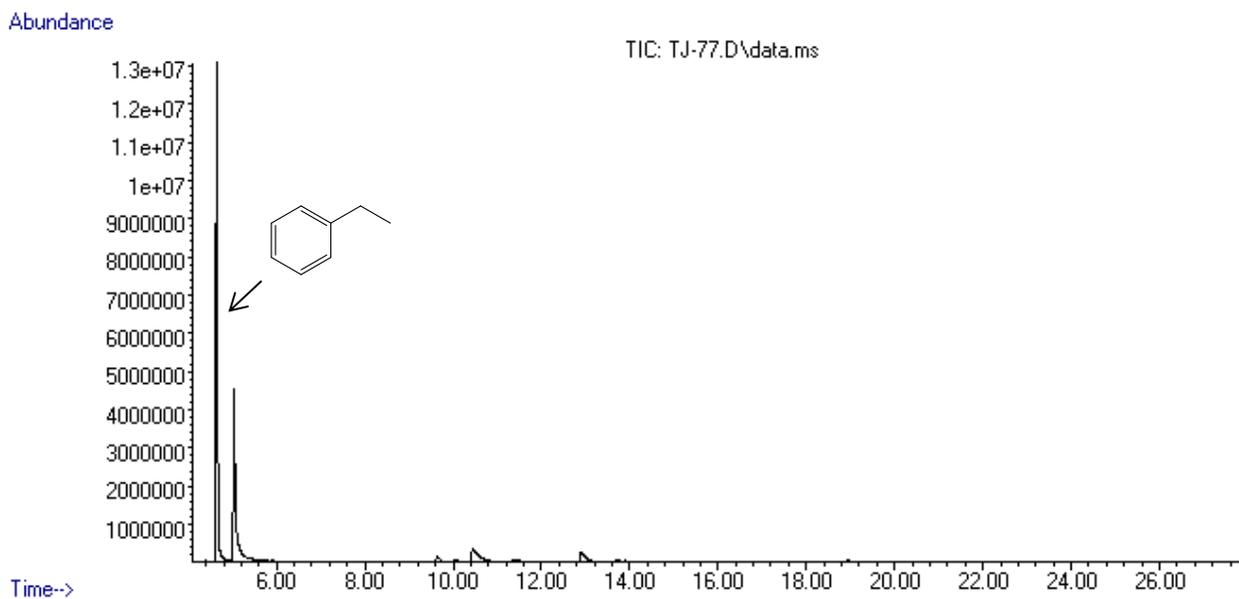
**Figura 18. Espectro de masas correspondiente a estireno.**



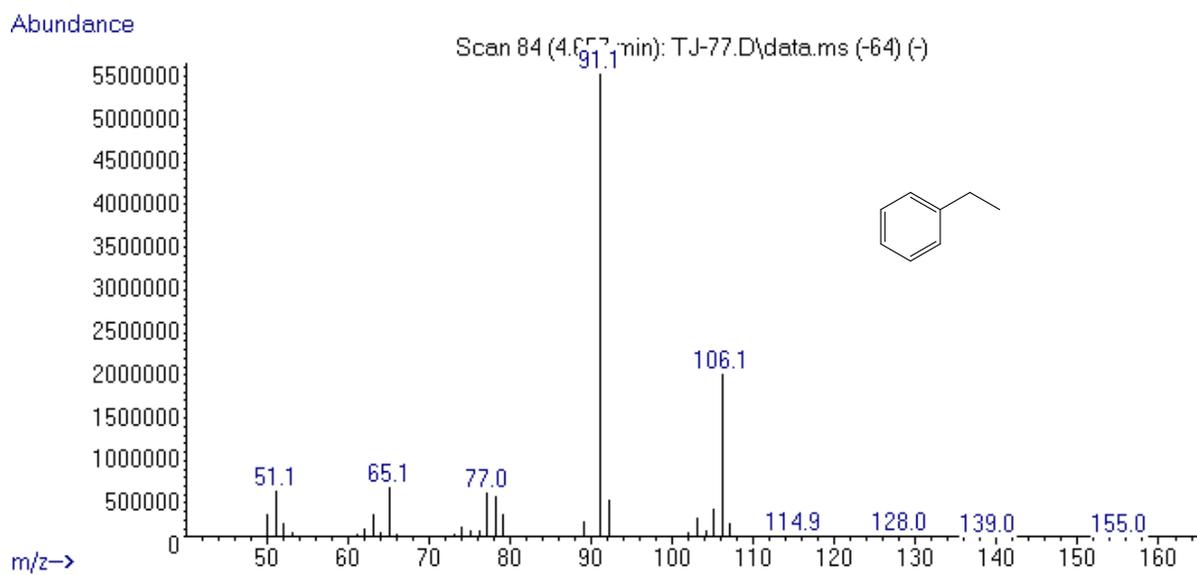
**Figura 19. Cromatograma correspondiente a la reacción de inserción de CO<sub>2</sub> en estireno utilizando MeOH como disolvente.**



**Figura 20. Cromatograma correspondiente a la reacción de inserción de CO<sub>2</sub> en estireno utilizando EtOH como disolvente.**



**Figura 21. Cromatograma correspondiente a la reacción de inserción de CO<sub>2</sub> en estireno utilizando isopropanol como disolvente.**



**Figura 22. Espectro de masas correspondiente a etilbenceno.**

## **9. Referencias.**

## 9. Referencias.

- [1] Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Angewandte Chemie International Edition* 2011, **50**, 8510.
- [2] Yin, X.; Moss, J. R. *Coordination Chemistry Reviews* 1999, **181**, 27.
- [3] Bhalchandra M. Bhanage Masahiko Arai., *Transformation and Utilization of Carbon dioxide*, Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 2014, pp: 3-5, 39-42, 55, 83-95.
- [4] Michele Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2010, p: 10-12, 15-17, 55-61.
- [5] Aresta M (2003) *Carbon dioxide recovery and utilization. (A summary report of the EU Project BRITE-EURAM 1998 BBRT-CT98-5089.)* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p 407
- [6] Ball, D. W. *Fisicoquímica*. International Thompson Editores. México, D.F. 2005. p. 155
- [7] Metsänen, T. T.; Oestreich, M. *Organometallics* **2015**, **34**, 543.
- [8] Khandelwal, M.; Wehmschulte, R. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, **51**, 7323.
- [9] Pandey, K. K. *Coordination Chemistry Reviews* **1995**, **140**, 37.
- [10] Gibson, D. H. *Chemical Reviews* **1996**, **96**, 2063.

- [11] Leitner, W. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 153, 257.
- [12] Gibson, D. H. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 185–186, 335.
- [13] Huang, K.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 2435.
- [14] Aresta, M.; Dibenedetto, A. *Dalton Transactions* **2007**, 2975.
- [15] Mori, M.; Takimoto, M. In *Modern Organonickel Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2005, p 205.
- [16] Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chemical Reviews* **1995**, 95, 259.
- [17] Philip G. Jessop. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2004**, 49 (1), 1
- [18] Jansen, A.; Pitter, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 217, 41.
- [19] Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128,
- [20] Itagaki, S.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, 366, 347.
- [21] Riduan, S. N.; Ying, J. Y.; Zhang, Y. *ChemCatChem* **2013**, 5, 1490.
- [22] González-Sebastián, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9116
- [23] Stephan, D. W. *Nature* **2013**, 495, 54.

- [24] Nielsen, M.; Alberico, E.; Baumann, W.; Drexler, H.-J.; Junge, H.; Gladiali, S.; Beller, M. *Nature* **2013**, *495*, 85.
- [25] Bertau, M.; Offermanns, H.; Menges, G.; Keim, W.; Effenberger, F. X. *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 2055.
- [26] Chang CD (1997) In: Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J (eds) Handbook of heterogeneous catalysis. VCH, Weinheim.
- [27] Bielawski, C. W.; Jethmalani, J. M.; Grubbs, R. H. *Polymer* **2003**, *44*, 3721.
- [28] Xu, X.; Lin, J.; Cen, P. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2006**, *14*, 419.
- [29] Liu, A.-H.; Yu, B.; He, L.-N. *Greenhouse Gases: Science and Technology* **2015**, *5*, 17.
- [30] Lapidus, A. L.; Pirozhkov, S. D.; Koryakin, A. A. *Russ Chem Bull* **1978**, *27*, 2513.
- [31] Hoberg, H.; Schaefer, D. *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *251*, c51.
- [32] González-Sebastián, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 8200.
- [33] González-Sebastián, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 7186.
- [34] González-Sebastián, L.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Organometallics* **2015**, *34*

- [35] Saray Oliveros Cruz, *Estudio de la activación catalítica de CO<sub>2</sub> en presencia de un complejo de ni (0) y alquinos terminales Tesis que para obtener el título de química*, UNAM Facultad de Química **2013**.
- [36] Robert H. Crabtree. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1536–1554
- [37] Paul J. Dyson, J. Scott McIndoe, *Transition Metal Carbonyl cluster Chemistry*, Gordon and Breach Publishers, **2000**, pp: 1-8, 26-29, 43-53.
- [38] H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato and H. Hirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 213.
- [39] G. Süss-Fink and J. Reiner, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 221, C36.
- [40] P. G. Jessop, *Top. Catal.*, **1998**, 5, 95.
- [41] Jansen, H. Görls and S. Pitter, *Organometallics*, **2000**, 19, 135.
- [42] A. Jansen and S. Pitter, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 217, 41.
- [43] P. Deglmann, E. Ember, P. Hofmann, S. Pitter and O. Walter, *Chem.–Eur. J.*, **2007**, 13, 2864
- [44] Zhang, L.; Cheng, J.; Hou, Z. *Chemical Communications* **2013**, 49, 4782
- [45] Silvio Aime, Roberto Gobetto. Alessandra Orlandi, Christopher J. Groombridge, Geoffrey E. Hawkes, J Michael D. Mantle, and Keith D. Sales. *Organometallics* **1994**, 13, 2375-2379.

- [46] Nora Luz Pérez, *Hidrogenación catalítica de cianopiridinas usando NPs de rutenio. Tesis que para obtener el título de química*, UNAM Facultad de Química **2013**.
- [47] Peter Deglmann, Erika Ember, Peter Hofmann, Stephan Pitter, and Olaf Walter, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2864 – 2879.
- [48] Yuehui Li, Xianjie Fang, Kathrin Junge, and Matthias Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9568 –9571.
- [49] Carmen Ortiz-Cervantes, Iliana Iyáñez and Juventino J. García, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25 902–907.